POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Misure e Errori – Analisi Statistica dei dati

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento di CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

- **Statistica Descrittiva**
  - Usata per descrivere la natura dei dati.
- **Statistica Induttiva**
  - Usata per dedurre affermazioni, predizioni o prendere decisioni.

Le statistiche descrittive sono comunemente riportate ma entrambe sono necessarie per interpretare i risultati.

Errore e Incertezza

- **Errore - differenza tra la risposta ottenuta e quella "vera".**
  - **Sistematico - problema connesso al metodo, tutti gli errori sono della stessa entità, grandezza e direzione – Individuarli!**
  - **Casuale - basato su limiti e precisione della misura - Errori indeterminati si possono trattare statisticamente.**
  - **Sbagli - operazioni scorrette. Meglio ripetere il lavoro.**

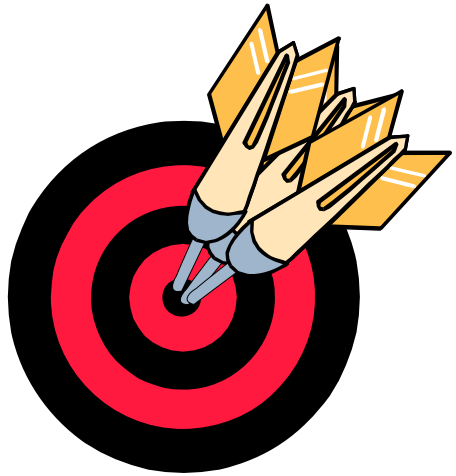
Accuratezza

Quanto vicino è il “valor medio” a quello corretto.

Precisione

Quanto sono in accordo tra loro i valori ottenuti.

Accuratezza e Precisione



Il vero obiettivo!

Valori accurati che sono ben in accordo tra loro.

Potenziali errori strumentali

- Variazione della temperatura
- Contaminazione della strumentazione
- Fluttuazioni di tensione
- Rottura di componenti

Tutti questi errori si possono correggere tramite calibrazioni o una adeguata manutenzione dello strumento.

Errori del Metodo

- Reazioni lente o incomplete
- Specie instabili
- Reagenti non specifici
- Reazioni collaterali

Questi errori si possono correggere sviluppando un metodo adatto.

Errori Personali

- Sbagli di lettura di uno strumento o scala
- Calibrazione impropria
- Pessima tecnica/preparazione del campione
- Pregiudizi personali
- Calcoli non corretti dei risultati

Questi sbagli si possono minimizzare o del tutto eliminare con un appropriato allenamento ed esperienza.

Errori Casuali

Ogni valore ottenuto è in pratica il risultato di molti fattori e variabili differenti.

Molte di queste variabili sono fuori controllo e sono di natura casuale.

Esempio - Lettura di una bilancia elettrica.

Un campione riportato come 1.0023 g in realtà presenta un peso nell'intervallo 1.0022 - 1.0024 g. Non se ne conosce il valore esatto alla quarta cifra decimale

Calibrazione di una pipetta da 100 ml.

Fasi nella procedura:

1. Pesare un contenitore pulito e asciutto.
2. Riempire la pipetta con acqua fino alla tacca.
3. Scaricare l'acqua nel contenitore.
4. Ri-pesare il contenitore.
5. Determinare il volume sulla base del peso e della densità dell'acqua.

Fonti di errore

1 - *Peso del contenitore.*

- Ogni bilancia ha un limite e, per esempio, una tipica bilancia analitica presenta un errore minimo di $\pm$ 0.1 mg.
- Tale valore dovrebbe essere piccolo in confronto agli altri pesi che si devono misurare.

2 - *Riempire la pipetta con acqua alla tacca.*

- Quanto si può valutare accuratamente il livello dell'acqua nella pipetta?

Fonti di errore

3 - *Scaricare l'acqua nel contenitore.*

- Quanto è eseguibile bene l'operazione. L'angolo della pipetta e la viscosità del liquido provocheranno piccole variazioni.

4 - *Ri-pesare il contenitore.*

- Qui si introduce un altro errore a causa del limite della bilancia.
- L'errore ora è associato sia all'acqua che al contenitore.

Fonti di errore

5 - *Determinare il volume in base al peso e densità dell'acqua.*

- Ora, la temperatura influisce sulla densità dell'acqua.
- Si deve anche tenere conto che esistono limiti a quanto accuratamente è nota la densità ad una certa temperatura e che può variare in base alla purezza dell'acqua.

Un Semplice Esempio

Per questa semplice procedura, si ha un minimo di cinque fonti di errore.

Ognuno può comportare un errore + o -.

L'errore totale sarà:

$$ET = \pm E_{peso1} \pm E_{vol} \pm E_{scar} \pm E_{peso2} \pm E_{densità}$$

E questo accedeva per un semplice esempio!

Un Semplice Esempio

- **Identificare le fonti di errore può aiutare a ridurne alcune.**
- **Non sarà mai possibile eliminare tutte le fonti di errore.**
- **Queste fonti sono di natura casuale.**
- **Ci si deve basare sul trattamento statistico dei dati per valutare questi errori.**

- **Assoluta** (e_x)
  - **incertezza stimata associata alla misura (p.es.** ± 0.2 **mm)**
  - **si noti che l'incertezza ha le stesse unità della misura**

Incertezza

- **relativa** (e_x/x)
- **relativa percentuale** $(\%e_x)$
  - $\%e_x = (e_x/x) \times 100$
  - **per una incertezza assoluta costante, l'incertezza relativa diminuisce con il valore della misura**

Propagazione dell'Incertezza

- **addizione e sottrazione**
  - $x + y + z = w \pm ?$
  - $e_w = (e_x^2 + e_y^2 + e_z^2)^{1/2}$ (stesso numero di cifre decimali)
- **moltiplicazione e divisione**
  - $(x)\,(y)(z) = w \pm ?$
  - $\%e_w = (\%e_x^2 + \%e_y^2 + \%e_z^2)^{1/2}$

    (stesso numero di cifre significative del numero con il minor numero di c.f.)

Probabilità

Un carattere associato ad un evento

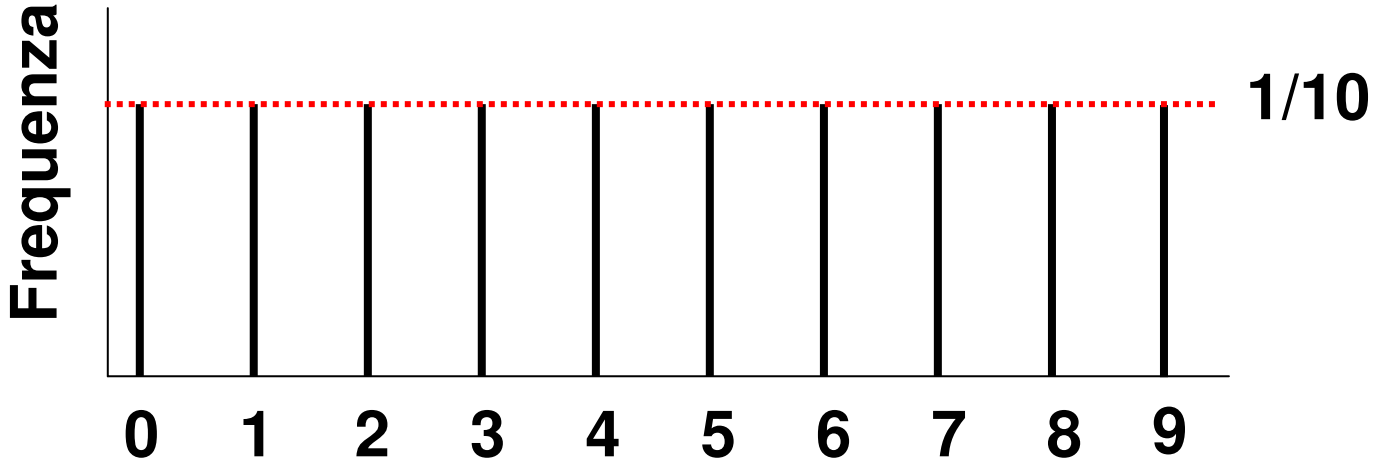
- **la sua tendenza ad avere luogo**

Per vedere di che cosa stiamo parlando, useremo un esempio - un dado a 10 facce.

Se molte persone hanno ognuna un dado identico, e ognuno lo lancia una volta, quale sarà il risultato atteso?

(per una simulazione su un modello più semplice relativo al lancio di monete si veda il file "Lancio monete.excell")

Lancio di un Dado

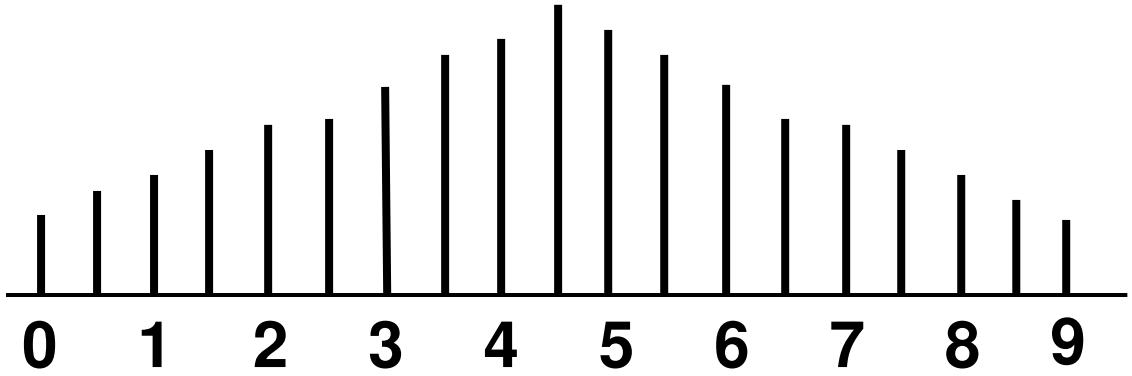


Per un lancio solo, ogni valore ha la stessa probabilità di comparire.

Cosa succede se ogni persona ha due dadi?

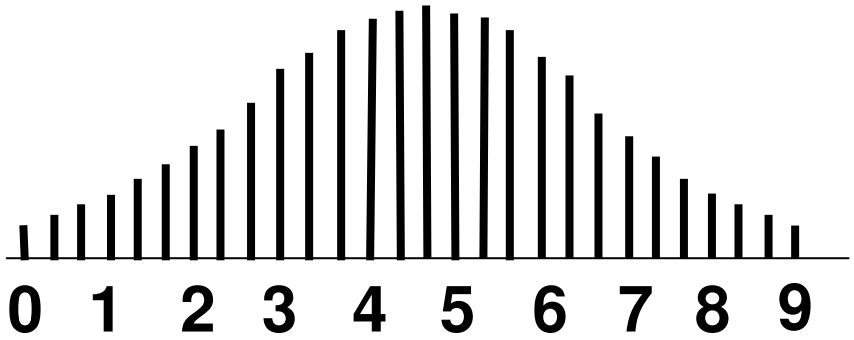
Due Dadi

Media di due dadi - un lancio

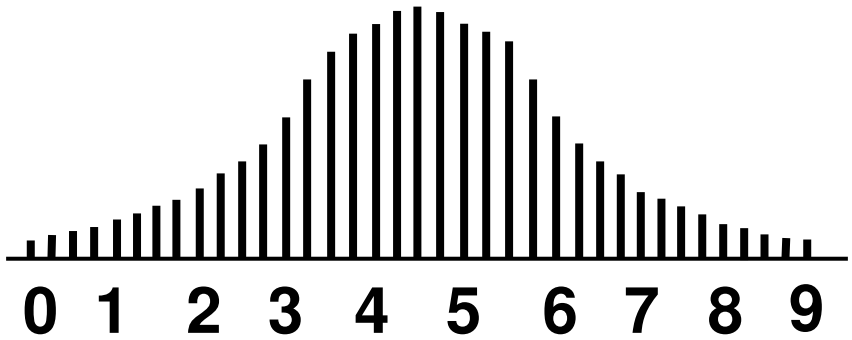


Si può continuare così, usando più dadi e un singolo lancio.

Più Dadi



Tre dadi

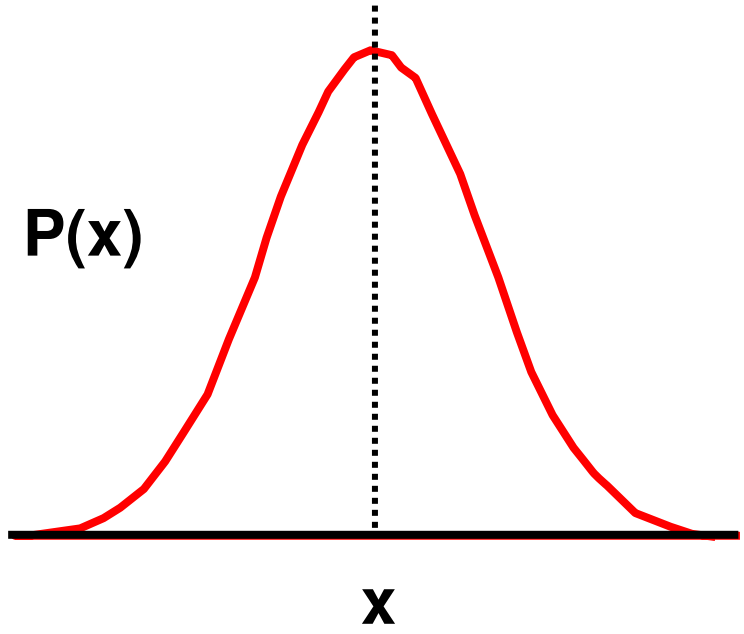


Quattro dadi

Ancora più Dadi

- **Come il numero di dadi tende ad infinito, i valori diventano continui.**

La curva diventa una distribuzione normale o Gaussiana

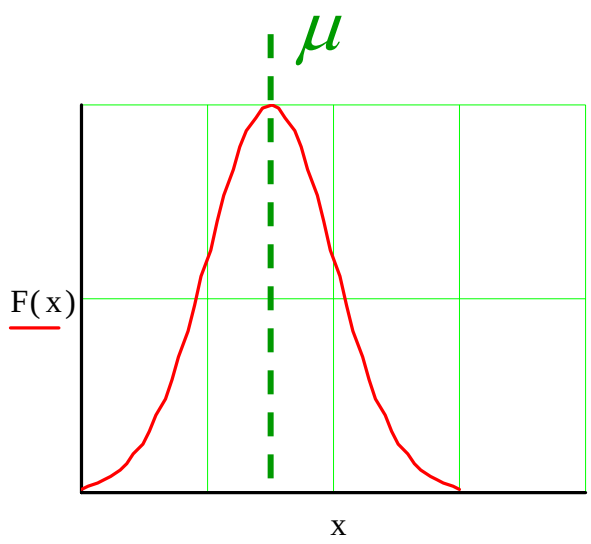


Distribuzione Normale

Tale distribuzione si può descrivere come :

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right)$$

$$-\infty < x < +\infty$$



σ - **deviazione standard**

μ - **media universale**

Si richiede un insieme infinito di dati.

Distribuzione Normale

I termini si possono calcolare come :

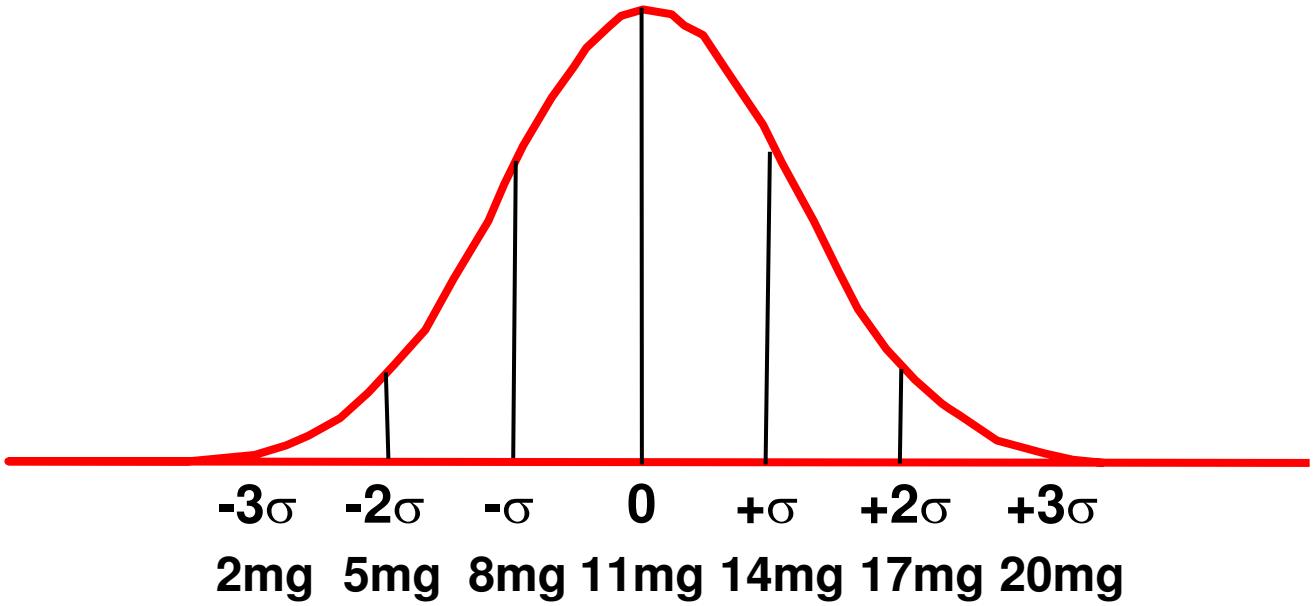
$$\mu = \sum_{i=1}^{N} x_i \; / \; N$$

x_i = valore della misura i.$_{ma}$
N = numero delle misure

$$\sigma^2 = \text{varianza} = \sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2 \qquad \sigma = \sqrt{\sigma^2}$$

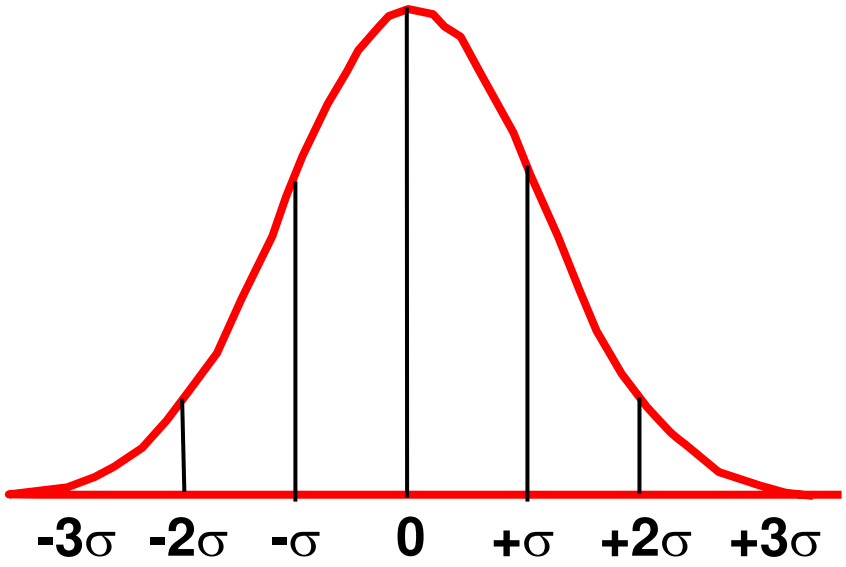
Questi si applicano ad un insieme infinito di dati ma si possono usare per insiemi di dati in cui *N* > 100 e dove ogni variazione è di natura casuale.

Distribuzione Normale



Quando si determina σ, si assume una distribuzione normale e si correlano i dati in unità σ.

Aree della Distribuzione Normale



L'area sottesa da ogni porzione della curva indica la probabilità di accadimento di un evento.

$\pm 1\sigma$ = 68.3% dei dati
$\pm 2\sigma$ = 95.5%
$\pm 3\sigma$ = 99.7%

Insiemi con Numeri Elevati di Dati

Si può usare la curva di distribuzione normale per predire la probabilità di accadimento di un evento.

Questo approccio è valido solo per insiemi molto grandi di dati ed è utile per settori quali il controllo di qualità di prodotti di massa.

Negli esempi seguenti, si assumerà che si abbia a che fare con insiemi molto grandi di dati e che μ e σ siano stati valutati.

La Variabile Ridotta

Assumendo che si conosca μ e σ per un insieme di dati, si può calcolare *u* (la variabile ridotta) come:

$$u = (x - \mu) / \sigma$$

Ciò si realizza semplicemente convertendo i valori di test dalle normali unità (g, ore, ...) alla deviazione standard.

Uso della Variabile Ridotta

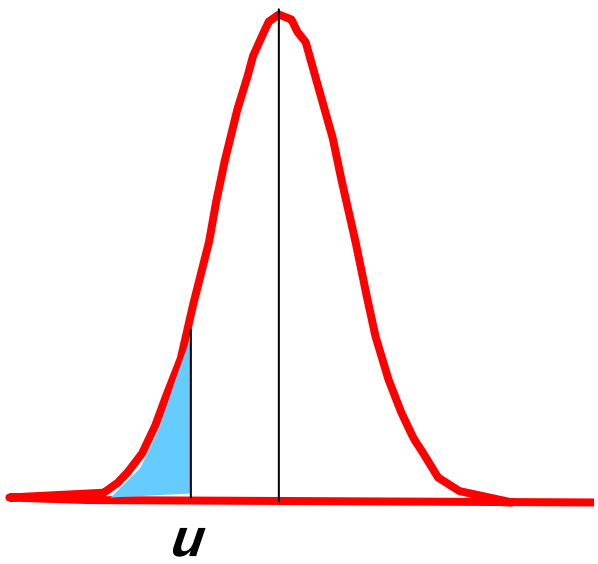
Assumendo che i dati seguano la distribuzione normale, si può usare *u* per predire la probabilità di accadimento di un evento.

La probabilità si può dedurre dai valori di *u* riportati in adatte tabelle - modello A e B.

Il modello da usare dipende dal problema a cui si deve dare una risposta.

Modello A

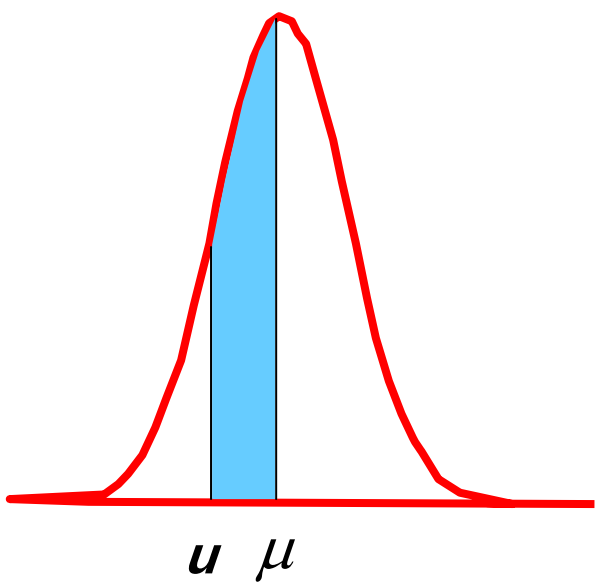
Il modello fornisce l'area sottesa dalla curva da u a ∞.



$\|u\|$	area	$\|u\|$	area
0.0	0.5000	2.0	0.0227
0.2	0.4207	2.2	0.0139
0.4	0.3446	2.4	0.0082
0.6	0.2743	2.6	0.0047
0.8	0.2129	2.8	0.0026
1.0	0.1587	3.0	1.3×10^{-3}
1.2	0.1151	4.0	3.2×10^{-5}
1.4	0.0808	6.0	9.9×10^{-10}
1.6	0.0548	8.0	6.2×10^{-16}
1.8	0.0359	10.0	7.6×10^{-24}

Modello B

Il modello fornisce l'area sottesa dalla curva da u ad μ.



$\lvert u \rvert$	area	$\lvert u \rvert$	area
0.0	0.0000	1.6	0.4452
0.2	0.0793	1.8	0.4641
0.4	0.1554	2.0	0.4473
0.6	0.2258	2.2	0.4861
0.8	0.2881	2.4	0.4918
1.0	0.3413	2.6	0.4953
1.2	0.3849	2.8	0.4974
1.4	0.3192	3.0	0.4987

Esempio

Un pneumatico viene prodotto con la seguente statistica di durata su strada.

μ = 100000 chilometri

σ = 18500 chilometri

Quanto percorso in chilometri si potrebbe garantire perché meno del 5% dei pneumatici siano da sostituire?

Esempio

- **Con un occhio al modello A, si trova che un area di 0.05 è molto vicina a 1.6 σ.**

- **Si usa ora l'equazione variabile ridotta considerando un σ di -1.6 (si vuole il valore < della media).**

$$-1.6 = (x - 100000) / 18500$$

$$x = 70400 \text{ chilometri}$$

Un Altro Esempio

Si installa un elettrodo per pH per controllare una corrente di processo. Il fornitore lo fornisce con le seguenti specifiche di vita media dell'elettrodo:

$$\mu = 8000 \text{ ore}$$

$$\sigma = 200 \text{ ore}$$

Se è risultato necessario sostituire l'elettrodo dopo 7200 ore di uso, l'elettrodo è "scadente"?

Un Altro Esempio

$$u = (7200 - 8000) / 200 = -4.0\ \sigma$$

Dal modello A, si trova che, ad un valore di 4, la probabilità è 3.2×10^{-5}.

Ciò indica che solo lo 0.0032 % di tutti gli elettrodi dovrebbero rompersi a 7200 ore o prima. L'elettrodo è evidentemente scadente.

Insiemi di Dati Meno Numerosi

- **Per insiemi di dati più piccoli, si usano le seguenti espressioni:**

Media = $\bar{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i / n$

x_i = valore della misura i.$_{ma}$
n = numero delle misure

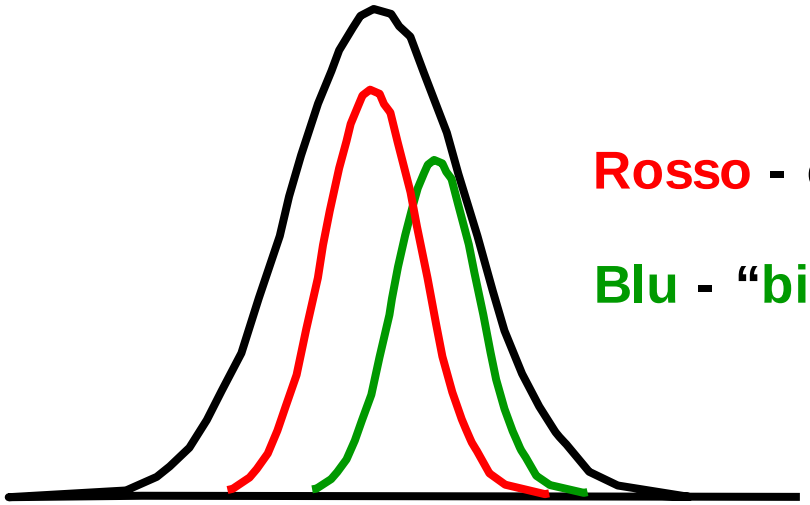
$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)$$

Insiemi di Dati Meno Numerosi

- **Quando si usano insiemi di dati più piccoli, si deve tenere conto di:**
  1. **I campioni sono rappresentativi della popolazione? I valori devono essere completamente casuali.**
  2. **Se si prende un insieme non-casuale come tutti gli uomini o le donne - le differenze sono significative?**

Insiemi di Dati Meno Numerosi

Questo esempio mostra cosa può succedere se si introduce un "bias" nel corso del campionamento.

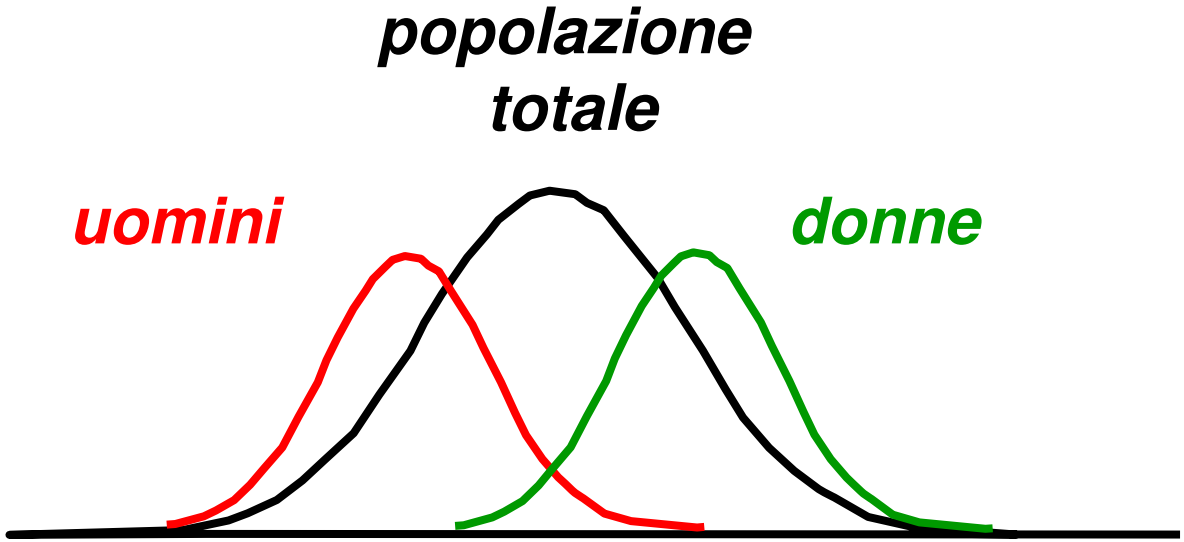


Rosso - campionamento casuale

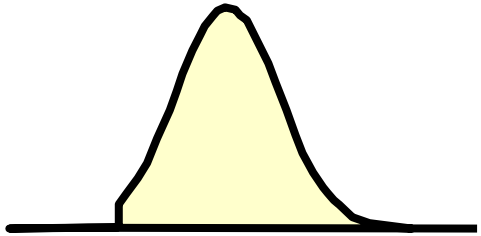
Blu - "bias" nel campionamento

Insiemi di Dati Meno Numerosi

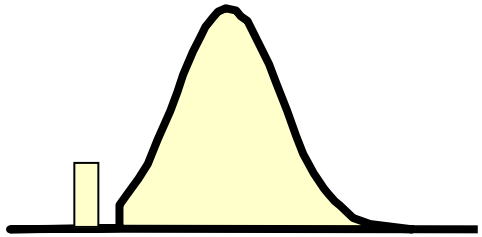
- **In questo esempio, si introduce un "bias" semplicemente valutando separatamente gli uomini dalle donne.**



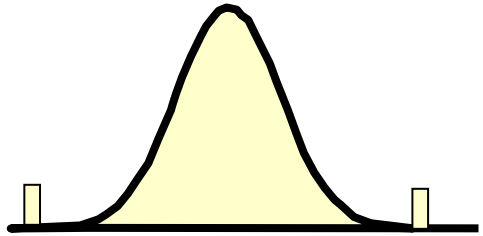
Altri Tipi di “bias”



“bias” a limite di rivelazione



“bias” a valore nominale



spalle

Insiemi di Dati Meno Numerosi

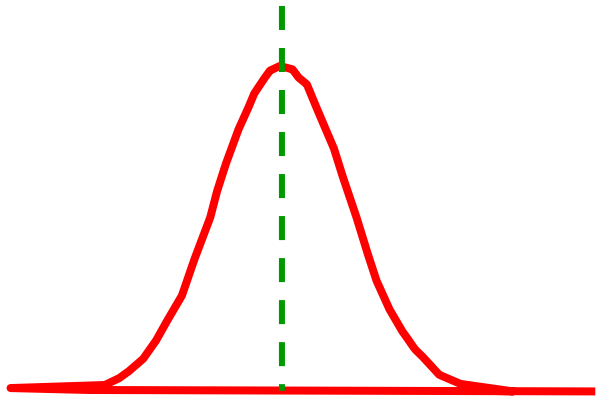
- L'introduzione di un bias non è sempre un fatto negativo.
- Il bias può esser dovuto ad una vera differenza fra le popolazioni.
- Può anche essere dovuto ad un cattivo campionamento di una popolazione.
- Occorrono strumenti per valutare la differenza.

Per una distribuzione normale :

- **Media** - media numerica dei valori
- **Mediana** - tendenza centrale
  - valore del centro di dati ordinati
  - valore reale se *N* è dispari o media di due valori centrati se è pari.
- **Moda** - il valore più frequente.

- **Idealmente, i tre valori dovrebbero coincidere.**
- **Se non sono uguali, dovrebbero essere molto vicini.**

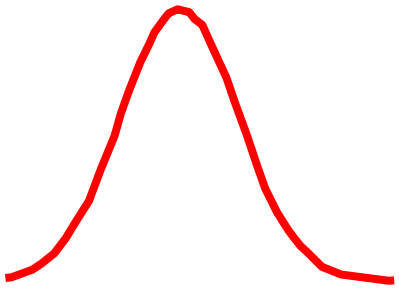
media, mediana e moda



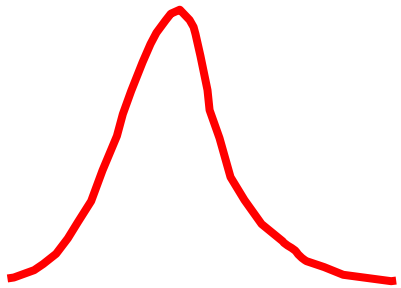
Scodatura

E’ un test per vedere se una popolazione è Gaussiana.

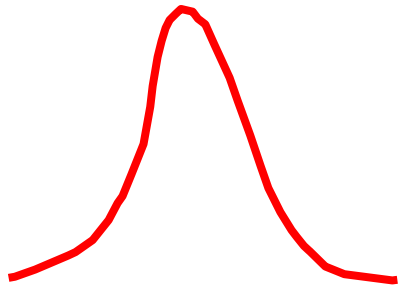
$$g = \frac{\sum_{i=1}^{N} (x - \bar{x})^3}{N \cdot s_x^3}$$



g = 0



g < 0



g > 0

Altri Termini

Per piccoli insiemi di dati, si usano le espressioni:

- **Varianza =** $s^2 = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 / (n-1)$
- **Deviazione Standard =** $s = \sqrt{s^2}$
- **Gradi di libertà = *df* = *n* - 1 (tipicamente)**

Altri Termini

- **Deviazione Standard della media** $s_{\bar{x}} = s_x / N$
- **Coefficiente di variazione** $cv = s_x / \bar{x}$
- **Deviazione standard relativa** $RSD = 100 s_x / \bar{x}$

Gradi di Libertà

***df* = *n* – N° di parametri richiesti.**

Esempio.

- **Se si hanno 10 misure, si possono usare a coppie per ottenere 9 diverse misure della media.**
- **Se si tenta di farne una decima, una delle coppie sarà già stata usata - la deviazione standard è cioè la stessa.**

Gradi di Libertà

Quando si esegue una regressione lineare di una linea usando una coppia di dati X,Y, il modello usato (Y = mX + b) impiega due parametri.

I gradi di libertà saranno in questo caso (o modello) *N* -2.

Pertanto il modello usato determina i gradi di libertà.

Statistiche di Accorpamento

In molti casi è necessario combinare i risultati:

- **Valori da laboratori diversi**
- **dati raccolti in giorni diversi**
- **uso di uno strumento differente**
- **uso di un metodo di analisi differente**

L'operazione di combinazione dei dati, viene riferita come "accorpamento" dei dati.

Statistiche di Accorpamento

Non si può combinare semplicemente tutti i valori e calcolarne la media e gli altri valori statistici.

Ne possono risultare differenze con i risultati ottenuti.

Il numero dei campioni raccolti potrebbe essere differente per ciascun insieme.

E' anche auspicabile individuare un modo per valutare se i risultati sono significativamente diversi.

Statistiche di Accorpamento

$$s_p = \sqrt{\frac{s_1^2 \cdot x \cdot df_1 + s_2^2 \cdot x \cdot df_2 + \cdots + s_k^2 \cdot x \cdot df_k}{df_1 + df_2 + \cdots + df_k}}$$

Perciò la deviazione standard accorpata è pesata per i gradi di libertà. Ciò tiene conto del numero dei dati e di qualsiasi parametro usato nell'ottenere i risultati.

Statistiche di Accorpamento - Esempio

Insieme	s	n	df	s^2	$df \cdot x \cdot s^2$
1	1.35	10	9	1.82	16.4
2	2.00	7	6	4.00	24.0
3	2.45	6	5	6.00	30.0
4	1.55	12	11	2.40	26.4

$$s_p = \sqrt{\frac{16.4 + 24.0 + 30.0 + 26.4}{9 + 6 + 5 + 11}} = 1.77$$

Semplice Analisi della Varianza

Finora, si è assunto che tutta la varianza osservata deriva da una sorgente singola, casuale.

- **non probabile**
- **possono esistere molte fonti di varianza**

Si introdurrà una analisi della varianza in più insieme di campioni.

In generale, quando le sorgenti della varianza sono linearmente correlate (indipendenti e non correlate), le varianze sono additive.

$$s^2_{totale} = s^2_1 + s^2_2 + \cdots + s^2_k$$

Occorre spesso impostare esperimenti per valutare l'entità e le fonti di varianza.

Determinazione delle Fonti di Varianza

Partiamo da un semplice esempio in cui sono previste due sole sorgenti di varianza.

Modello semplice a due livelli

- s_m^2 = varianza del componente del campione
- s_a^2 = varianza del metodo analitico

Con adatte sperimentazioni e analisi si può individuarle ed attribuirle.

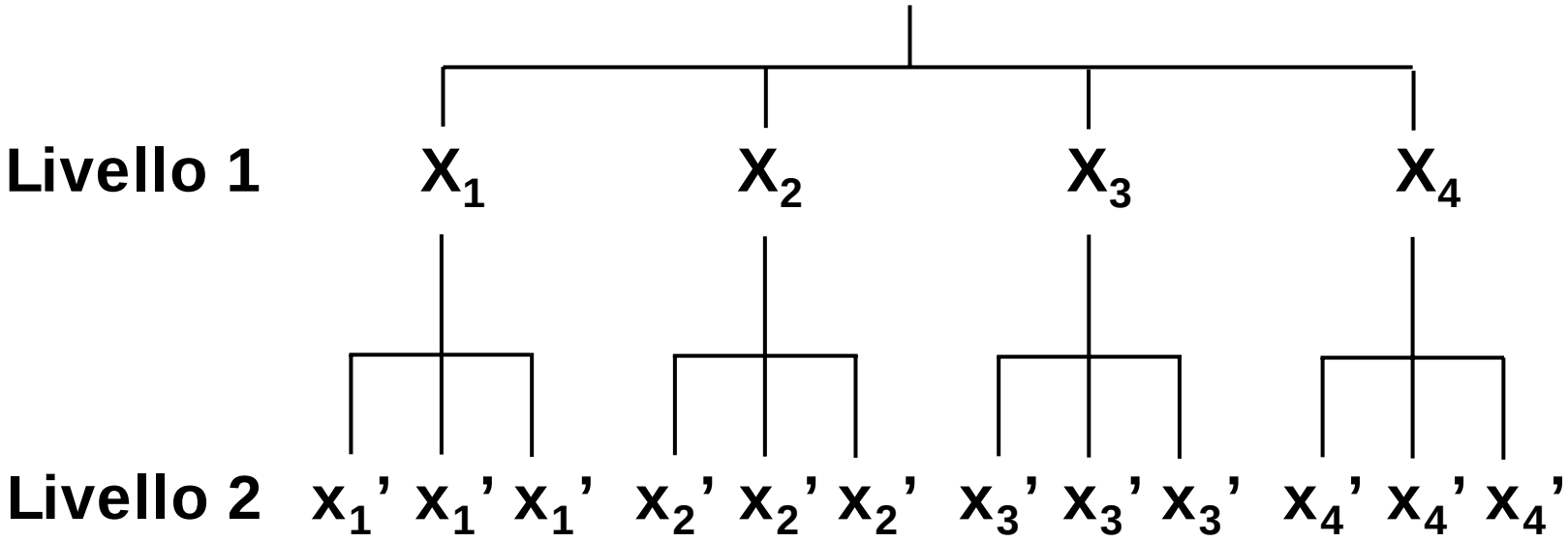
Semplice Modello a Due Livelli

Campione	Repliche	Deviazione	Media
1	16.0, 16.1, 16.2	0.2, 0.0, -0.2	16.1
2	14.9, 15.1, 15.3	0.4, 0.0, -0.4	15.1
3	15.8, 15.8, 15.8	0.0, 0.0. 0.0	15.8
4	16.2, 16.0, 15.9	0.2, 0.0, -0.2	16.0

Questo insieme di dati è del tipo a due livelli.

- **campione - primo livello**
- **replica - secondo livello**

Semplice Modello a Due Livelli



Il livello 1 dà una idea della variabilità del metodo

Il livello 2 dice qualcosa sulla variabilità del campione

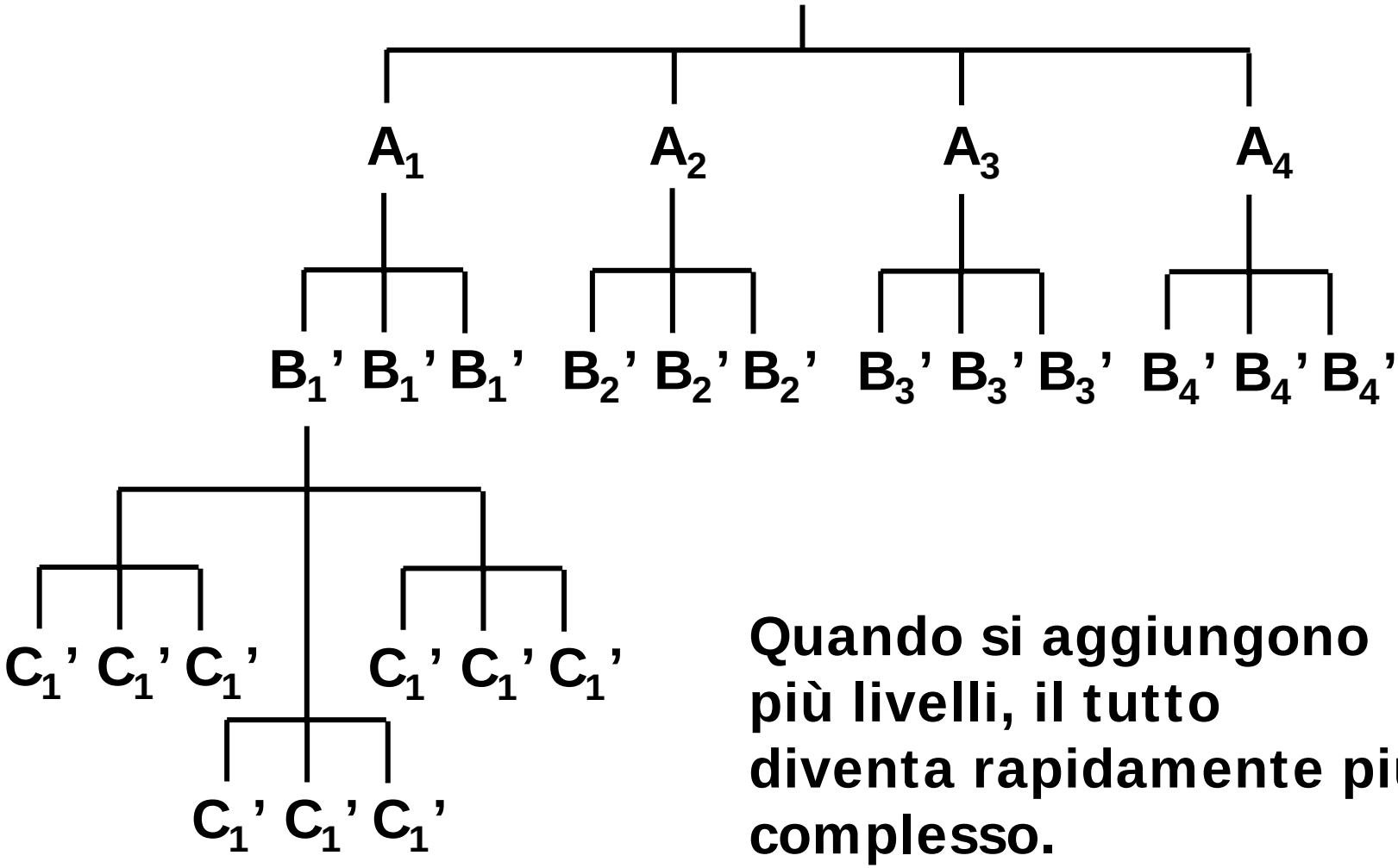
Determinazione della Varianza

Prima - calcolare s_T $$s_T = \frac{\sum (x_i - x_T)^2}{N_{campioni} - 1} = 0.381$$

Quindi - calcolare s_M^2 $$s_M^2 = \frac{\sum d^2}{N_{misure} - N_{campioni}} = 0.218$$

Infine $$s_a^2 = s_T^2 - s_M^2 = 0.163$$

Aggiunta di Più Livelli



Quando si aggiungono più livelli, il tutto diventa rapidamente più complesso.

Aggiunta di Più Livelli

Quando si trattano molte variabili, la progettazione diventa molto importante.

Piani Fattoriali

- **Metodi per predisporre esperimenti**
- **Una opportuna progettazione aiuta a minimizzare il numero di esperimenti da condursi pur ottenendo risultati accettabili.**

Intervallo di Confidenza della Media

- **Ci dice dove dovrebbe cadere la maggior parte dei dati. Qual è la possibilità che il valore "vero" (μ) cada in un certo intervallo attorno alla media ($\bar{x}$)?**

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

  - **Un calcolo molto comune per riportare la variabilità dei dati.**
  - **Un modo rapido per identificare valori singolari.**

Intervallo di Confidenza

- "*t*" è detta "t di Student" ed è un valore derivato per via statistica
- il valore di "*t*" è dipendente dal numero di misure e dal livello di confidenza desiderato
  - Aumentando il livello di confidenza cresce l'intervallo dei valori
  - Aumentando il numero di misure diminuisce l'intervallo dei valori

Esempio

- Base di dati : 12.6, 11.9, 13.0, 12.7, 12.5
- media = 12.5, dev. std. = 0.4
- Analisi Tabella “t student”

- C’è un 50% di possibilità che il valore vero stia in quell’intervallo?

Esempio

- $t_{50\%} = 0.741$

$$\mu = 12.5 \pm \frac{(0.741)(0.4)}{\sqrt{5}}$$

- $12.4 < \mu < 12.6$
- al 90% di confidenza ($t_{90\%} = 2.132$)

$$12.1 < \mu < 12.9$$

Per ampi campioni di dati:

$$CI = \mu \pm \frac{Z \cdot \sigma}{\sqrt{N}}$$, Z = fattore di probabilità

CI	2 volte *Z*
90	1.645
95	1.960
99	2.575
99.99995	5.000

Questo approccio assume che *N* è un valore molto grande.

***Z* deriva dalla riga infinita della tabella t**

Intervallo di Confidenza della Media

Talvolta si raccoglie un insieme quasi infinito di dati. E' più comune però lavorare con insiemi più piccoli.

In questi casi si può far riferimento al test *t*.

$$CI = x + t\left(\frac{s_x}{N^{1/2}}\right)$$

Deviazione Standard della media

Valori *t*

I valori *t* tengono conto degli errori introdotti a seguito della dimensione del campione, i gradi di libertà e la potenziale scodatura del campione.

Si usa in pratica la distribuzione χ^2 - chi quadro.

$$\chi^2_{n-1} = (n-1)\frac{s^2}{\sigma^2}$$

Essa permette di stimare la varianza della popolazione dalla varianza del campione.

Tutto ciò è fuso assieme nei valori di *t*.

Valori di *t*

Gradi di libertà	livello di confidenza 90%	95%	99%
1	6.31	12.7	63.7
2	2.92	4.30	9,92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.90	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17

Esempio

Dati; 1.0, 1.02, 1.10, 0.95, 1.00

media = 1.016
s_x = 0.0541
$s_{\bar{x}}$ = 0.0242

Valori di *t* per 4 gradi di libertà

95 % di confidenza = 2.13
99 % di confidenza = 2.78

Esempio

$$CI_{95\%} = 1.016 \pm \frac{2.13 \times 0.0541}{5^{1/2}}$$

$$= 1.02 \pm 0.05 \ (\pm 5\%)$$

$$CI_{99\%} = 1.016 \pm \frac{2.78 \times 0.0541}{5^{1/2}}$$

$$= 1.02 \pm 0.07 \ (\pm 7\%)$$

Quando Due Medie Differiscono Significativamente

Se si hanno due insiemi di numeri

- **da campioni differenti**
- **da prelievi differenti dello stesso campione**

Sono in realtà diversi.

Se le medie sono identiche, è più probabile che si tratti di un caso che di altro.

Si possono eseguire dei test per vedere se i risultati (identici o no) sono gli stessi o meno.

Quando Due Medie Differiscono Significativamente

Per verificare se le due medie in realtà differiscono, si deve prima calcolare la media e la deviazione standard per ogni campione.

Quindi si deve valutare in base a due possibili casi:

- **Caso 1 - A e B non differiscono significativamente**
- **Caso 2 - A e B differiscono significativamente.**

L'assunto fatto influenza come si affronta il problema.

Fasi da seguire

1. Accorpare i valori per ottenere s_p
2. Calcolare la varianza della media per entrambi gli insiemi.

$$V_A = s_p^2/n_A\,, \quad V_B = s_p^2/n_B \qquad x_A > x_B$$

3. Scegliere un livello di probabilità per la decisione (95%, 99%, …).

4. **Calcolare l'incertezza della differenza fra le due medie.**

$$V_\Delta = t\sqrt{(V_A + V_B)}$$

Valutare *t* in base al livello di confidenza e ai gradi di libertà desiderati.

$$df = n_A + n_B - 2$$

Se $|x_A - x_B| > V_\Delta$, allora le medie differiscono.

- **Fasi da seguire**

1. **Calcolare la varianza della media per entrambi gli insiemi.**

$$V_A = s_A^2/n_A; \quad V_B = s_B^2/n_B \quad x_A > x_B$$

2. **Calcolare il numero effettivo di gradi di libertà. Non si può sommare semplicemente df_A e df_B se gli insiemi sono nettamente differenti.**

$$df = \frac{(V_A + V_B)^2}{\left(\frac{V_A^2}{n_A - 1}\right) + \left(\frac{V_B^2}{n_B - 1}\right)}$$

Fasi da seguire

4. **Calcolare l'incertezza della differenza fra le due medie.**

$$V_{\Delta} = t\,(V_A + V_B)$$

Valutare t in base al livello di confidenza e ai gradi di libertà desiderati.

$$df = n_A + n_B - 2$$

Se $|x_A - x_B| > V_A$, allora le medie differiscono.

Entrambi i metodi forniscono essenzialmente gli stessi risultati.

Verifichiamolo con un esempio

A - media = 50 mg/l, s = 2.0 mg/l, n = 5

B - media = 45 mg/l, s = 1.5 mg/l, n = 6

$$|\bar{x}_A - \bar{x}_B| = 5 \text{ mg/l} = \Delta_x$$

Esempio, Caso 1

1. $s_p = \sqrt{\dfrac{2^2 \times 4 + 1.5^2 \times 5}{4 + 5}} = 1.74$

2. $V_A = 1.74^2 / 5 = 0.6058$
   $V_B = 1.74^2 / 6 = 0.5047$

3. Con un limite di confidenza del 95% ($t = 2.262$)

4. $V_\Delta = 2.262 \sqrt{0.6056 + 0.5047} = 2.38$

$\Delta\bar{x} > V_\Delta$ $(5 > 2.38)$ pertanto le medie sono differenti ad un livello di confidenza del 95% .

Esempio, Caso 2

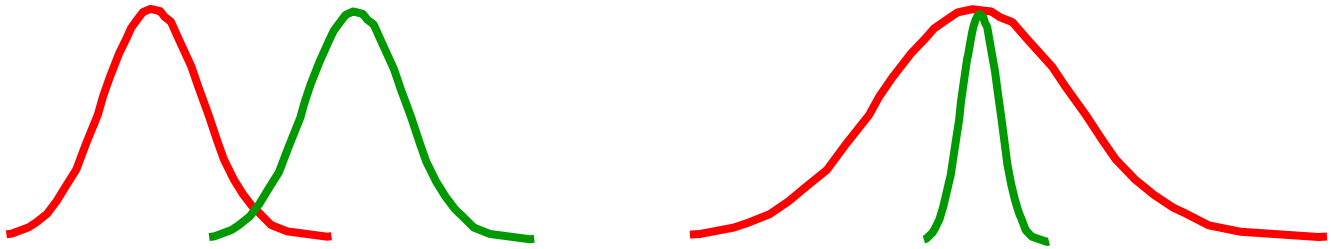
1. $V_A = 2^2/5 = 0.800,\ V_B = 1.5^2/6 = 0.375$
2. Si usi ancora un limite di confidenza del 95%
3. $df = \dfrac{(0.8 + 0.375)^2}{\frac{0.8^2}{4} + \frac{0.375^2}{5}} = 7.34 \cong 7$
4. $V_\Delta = 2.365\ \sqrt{0.800 + 3.250} = 2.6$

   $\Delta x > V_\Delta$

   Si trova di nuovo che le medie sono differenti.

Oltre la Media

- **Si possono avere campioni che si considerano significativamente differenti pur avendo la stessa media.**



- **In entrambi gli esempi, le popolazioni s devono considerare differenti - benché le medie, mediane e mode siano identiche nell'esempio di destra.**

Il test F

Questo test si può usare per verificare se due popolazioni sono differenti in base alle variazioni della varianza.

Esempi

- **La precisione della misura è variata?**
- **Il metodo è stato alterato?**
- **Esistono variazioni significative connesse al laboratorio o all'analista?**

- **Calcolo di *F***

$$F = \frac{s^2_{\text{maggiore}}}{s^2_{\text{minore}}}$$

***F* è sempre 1 o superiore e dipende dal livello di confidenza e dai gradi di libertà.**

Si può dedurre il valore F_c per i livelli desiderati.

Esempio

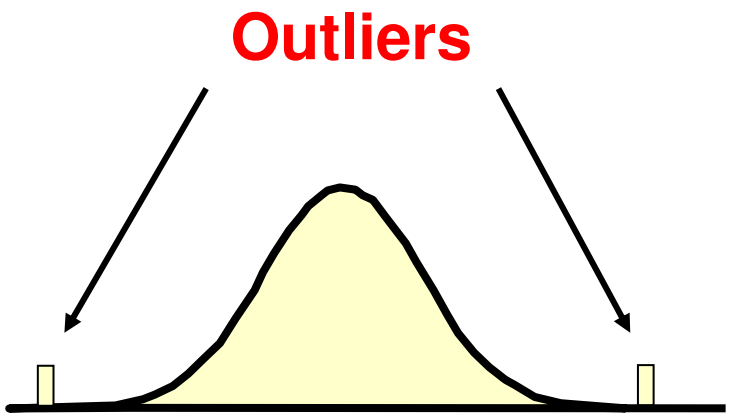
Ritornando all'esempio precedente

- **A - media = 50 mg/l, s = 2.0 mg/l, n = 5**
- **B - media = 45 mg/l, s = 1.5 mg/l, n = 6**
- **$F = 2^2 / 1.5^2 = 1.78$**
- **F_c è 7.39 al 95% di confidenza e 9 *df*.**

Perciò, i valori di varianza sono essenzialmente gli stessi e le medie devono realmente differire.

Non Accettazione di Dati

Talvolta si sa che un valore dei dati sembra brutto (outliers). Non si può scartarlo subito - per rifiutare un dato deve esistere una base.



Metodi per Rifiutare dei Dati

- **Regola dell'errore enorme**
- **test di Dixon - test Q**
- **test di Grubbs**

Ognuno ha i suoi vantaggi / svantaggi.

Regola dell'Errore Enorme

Assume che si abbia una certa idea di quanto dovrebbe essere il valore della deviazione standard o i possa calcolarla.

$$M = \frac{|\text{sospetto} - \text{media}|}{s}$$

Se $M > 4$ il punto può essere scartato.

Ciò corrisponde ad un brutale test *t*. Si usa solo per eliminare dati ovviamente "brutti".

Test di Dixon

Assume

- x e s_x sono sconosciute.
- I dati sono distribuiti normalmente.

Fasi

1. Ordinare i dati: $x_1 < x_2 < \ldots < x_n$
2. Scegliere un livello di confidenza
3. Calcolare il rapporto (in base a n)
4. Valutare un valore adatto
5. Se il rapporto è maggiore del valore in tabella, scartarlo

Test di Dixon - Rapporti

Usare il rapporto τ_{10} per 3 - 7 dati.

$$\tau_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{o} \quad \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

per verificare valori alti *per verificare valori basi*

Due versioni basate sui suoi valori più alti e più bassi sottoposti al test.

Test di Dixon - Rapporti

Per 8 - 10 punti, usare τ_{11}

$$\frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} \qquad \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$$

Per 11 - 13 punti, usare τ_{21}

$$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2} \qquad \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$$

Per 14 - 25 punti, usare τ_{22}

$$\frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} \qquad \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$$

Test di Dixon - tabella parziale

Statistica	Rischio di errata eliminazione				
	n	0.5%	1%	5%	10%
τ_{10}	3	.994	.988	.941	.886
	4	.926	.889	.765	.679
	5	.821	.780	.642	.557
	6	.740	.698	.560	.482
	7	.680	.637	.507	.434
τ_{11}	8	.725	.683		
	9	.677	.635		
	10	.639	.579		
τ_{21}	11	.713	.642		
	12	.675	.615		
	13	.649			
τ_{22}	14	.674			
	15	.674			

Test di Grubbs

Questo approccio richiede il calcolo della media e della deviazione standard.

1. **Ordinare i punti**
2. **Selezionare i punti sospetti**
3. **Calcolare la media e la deviazione standard usando tutti i punti.**
4. **Calcolare *T*. $T = |\text{media} - \text{sospetti}|/s_x$**
5. **Valutare *T* sulla tabella.**

Se T è > del valore in tabella scartarlo.

Test di Grubbs - Tabella Parziale

	Rischio di errata eliminazione		
n	0.1%	1%	5%
3	1.155	1.155	1.153
4	1.496	1.492	1.463
5	1.780	1.749	1.672
6	2.011	1.944	1.822
7	2.201	1.097	1.938
8	2.358	2.221	2-032
9	2.492	2.323	2.110
10	2.606	2.410	2.176

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Atomi e Molecole

I Costituenti della Materia alle Basse Temperature

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Quali Sono i Costituenti Fondamentali della Materia a Bassa T?

Particelle subatomiche

- Protoni
- Elettroni
  - orbitale *s*
  - orbitale *p*
  - orbitale *d*
  - Ibridi

Atomi

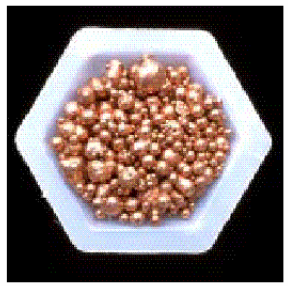
- Carbonio
- Idrogeno
- Ossigeno
- Azoto
- Fosforo
- Cloro

Molecole

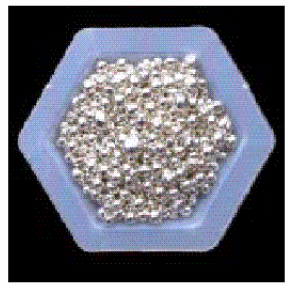
- Metano
- Formaldeide
- Acido cianidrico
- Pentacloruro di fosforo

Elementi, Composti e Miscele

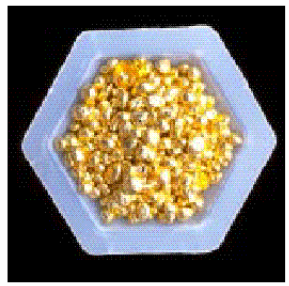
- **Elemento**: tipo di sostanza che non può essere scomposta in sostanze più semplici con mezzi fisici e chimici a bassa energia.
- Ogni elemento ha un nome unico, come carbonio, ossigeno o idrogeno
- Molte sostanze esistono in natura in forma elementare (atomi identici legati chimicamente a formare un'entità indipendente).
- *Esempi* : Ossigeno, scritto come O_2 e idrogeno, scritto come H_2. Tutte e due sono molecole biatomiche di un elemento.



Gruppo 11, rame (Cu)

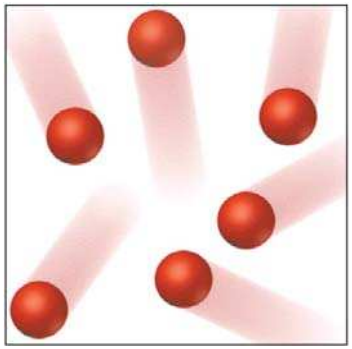


Gruppo 11, argento (Ag)

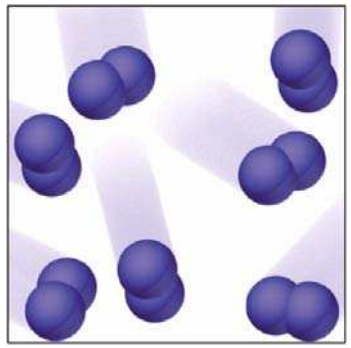


Gruppo 11, oro (Au

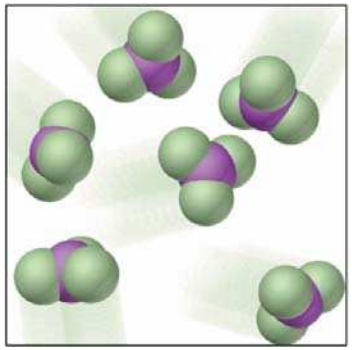
Forme Atomiche e Molecolari



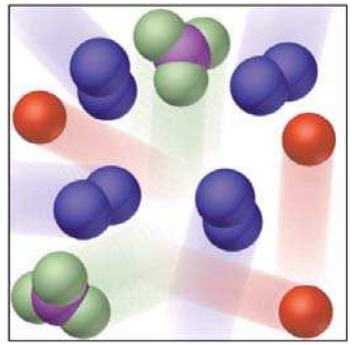
A. Atomi di un elemento



B. Molecole di un elemento



C. Molecole di un composto



D. Miscela di due elementi e un composto

Composti

Un composto è una sostanza formata a livello microscopico da due o più elementi che sono chimicamente combinati.

Un composto non è semplicemente una mescolanza di elementi; gli atomi sono legati da legami chimici, con formazione di un aggregato stabile (una nuova sostanza).

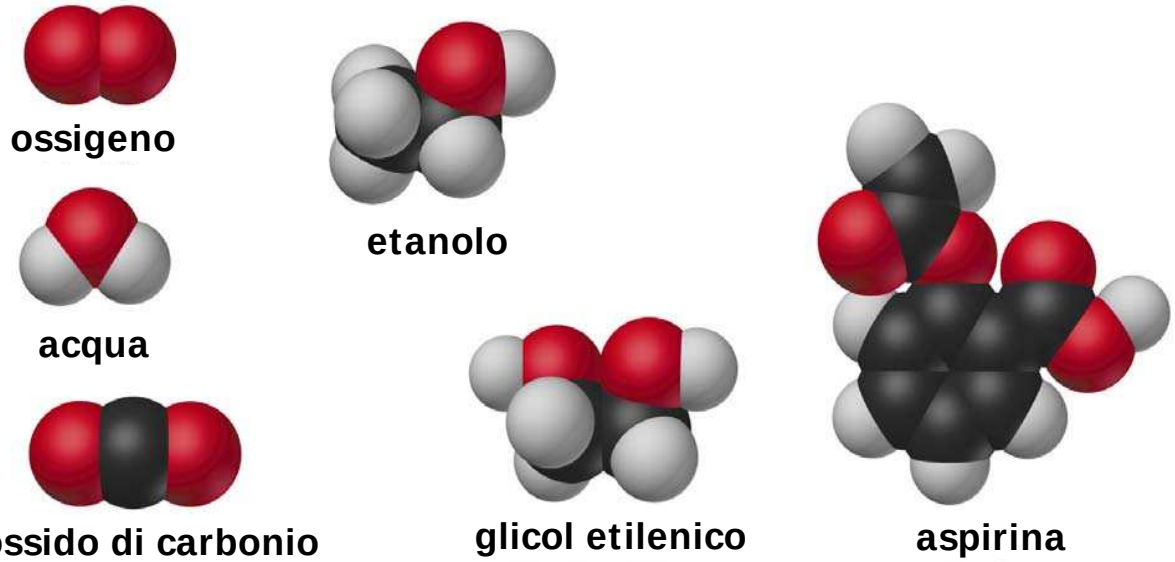
Esempi : acqua, ammoniaca, anidride carbonica.

Il rapporto in massa tra gli elementi in un composto è fisso.

> *Esempio* : L'ammoniaca, NH_3 , ha un rapporto di massa fisso di 14 parti di azoto per 3 parti di idrogeno.
>
> Non importa quanto composto si analizza, 1 singola molecola, 1 grammo o 1 tonnellata!

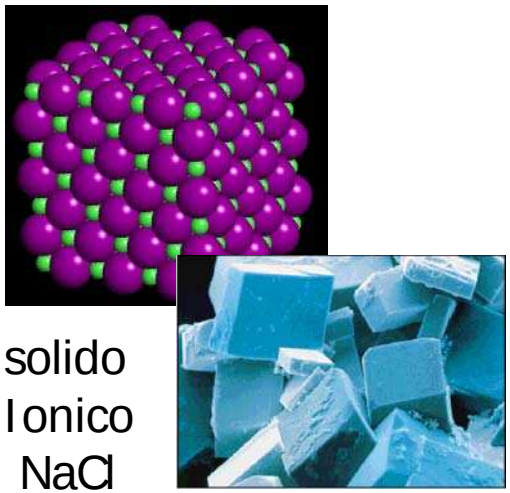
Composti – Molecole e loro Strutture

- La Chimica implica lo studio delle proprietà e comportamento della materia a bassa T (< 3000°*C*) e quindi si interessa dell'aggregazione e disaggregazione di atomi in composti.
- Le interazioni di un numero limitato di atomi può formare aggregati stabili (molecole - tenute assieme da legami chimici direzionali in grado di orientare gli atomi nello spazio) aventi geometrie specifiche (strutture).

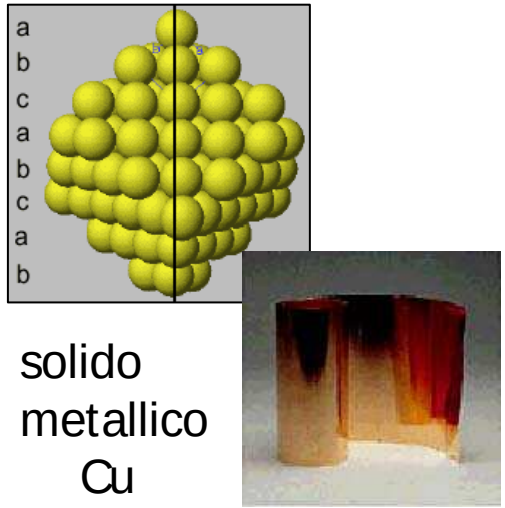


Composti Monomerici e Polimerici

- L'aggregazione però può alternativamente implicare una forte interazione tra un numero molto elevato di atomi.
- L'aggregato diventa una molecola gigante (macromolecola) o addirittura occupa zone macroscopiche di spazio (solidi cristallini ionici, metallici e covalenti)



solido Ionico NaCl

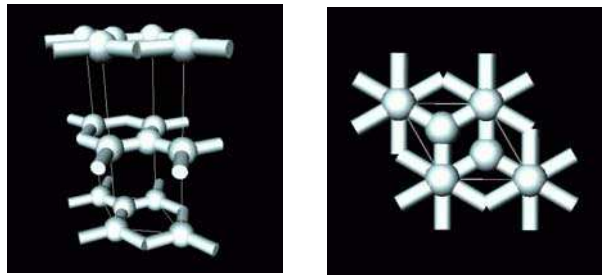


solido metallico Cu

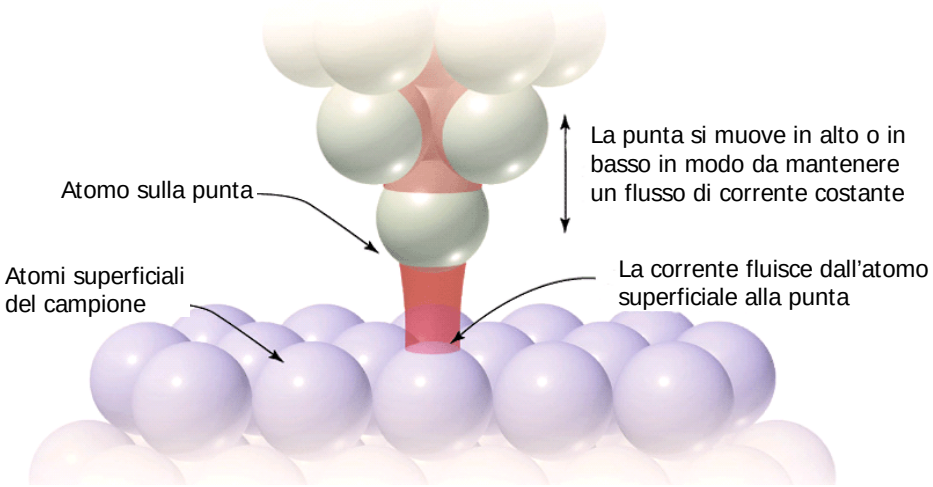
solido covalente SiO_2

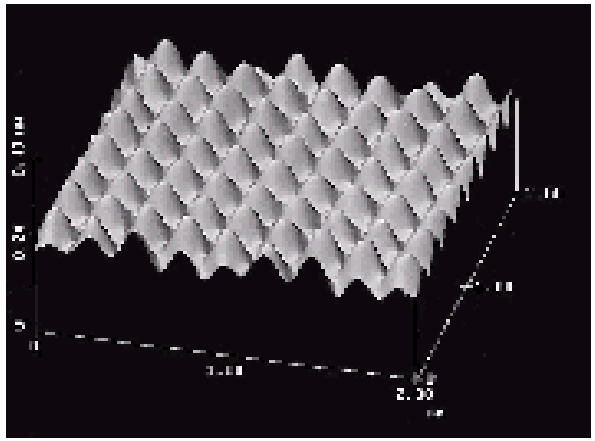
Visualizzazione di Atomi sulle Superfici di Solidi (STM o AFM)

- Da alcuni anni è possibile visualizzare gli atomi sulla superficie dei solidi, identificandone la sequenza e la natura.
- Le tecniche più consolidate al proposito sono la Microscopia a Scansione (STM) e la Microscopia a Forza Atomica (AFM)



Grafite **C** ***sp²***





Atomi ordinati sulla superficie della grafite (analisi STM)

Alcune Proprietà del Sodio, del Cloro e del Cloruro di Sodio

	Na	+	$\frac{1}{2} Cl_2$	→	$NaCl$
Proprietà	**Sodio**	**+**	**Cloro**	**→**	**Cloruro di Sodio**
Punto di fusione	97.8 °C		-101 °C		801 °C
Punto di ebollizione	881.4 °C		-34 °C		1413 °C
Colore	metallico		giallo-verde		Incolore (bianco)
Densità	0.97 g/cm^3		0.0032 g/cm^3		2.16 g/cm^3
Comportamento in H_2O	Reagisce		Si scioglie poco		Si scioglie molto

Direzione spontaneità

Miscele

Una miscela è un insieme di due o più elementi e/o composti che sono solo fisicamente interconnessi.

I componenti non sono chimicamente legati (interazioni deboli).

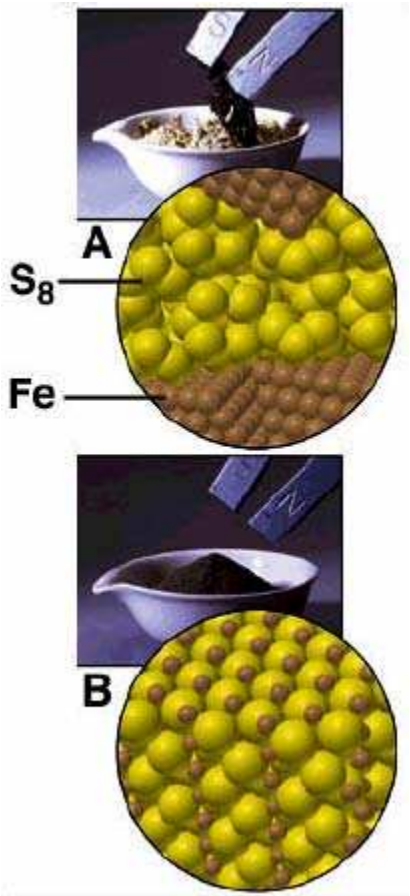
Il rapporto di massa dei composti può variare ampiamente.

> ***Esempio*: Una miscela di sale e acqua può avere qualsiasi arbitraria proporzione dei due componenti.**

Su scala atomica, i componenti elementari e molecolari esistono come unità individuali.

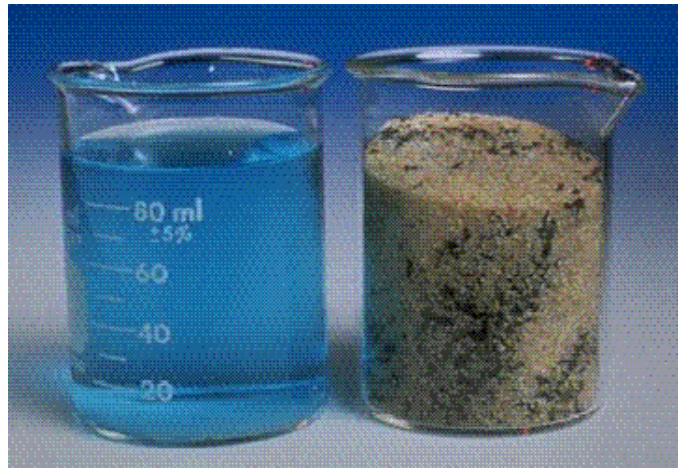
***Una miscela conserva molte delle proprietà dei suoi componenti*.**

Distinzione tra Miscele e Composti



A = miscela fisica di ferro e zolfo

B = composto di ferro e zolfo (pirite FeS_2)



Omogeneo - composto di una sola fase

Eterogeneo - distribuzione non-uniforme di componenti

La Visione Atomica della Materia

John Dalton (1766-1844) effettuò le seguenti due osservazioni che portarono alla teoria atomica della materia:

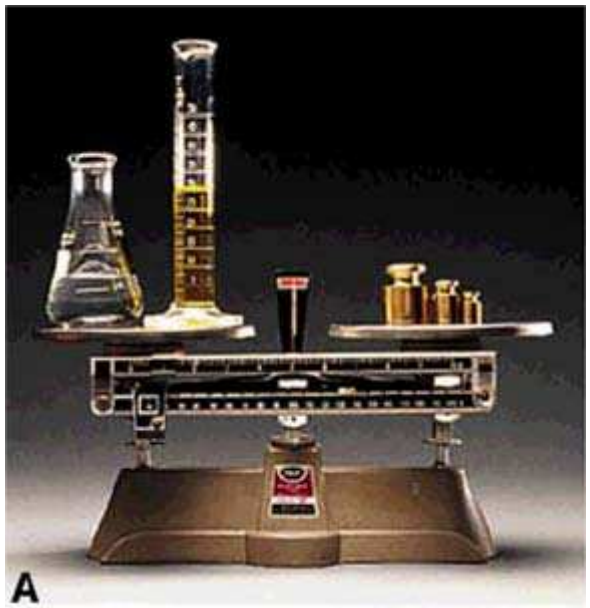
1. **La legge della conservazione della massa.**

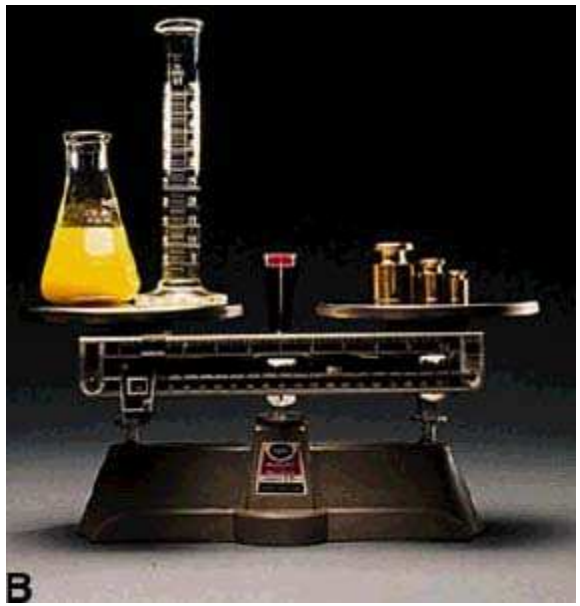
2. **La legge della composizione definita.**

Conservazione della Massa

In una reazione chimica la massa si conserva, indipendentemente dalla sua complessità.

In figura del nitrato di piombo e del cromato di sodio vengono mescolati per formare il cromato di piombo (soluzione gialla) e nitrato di sodio (incolore). Come risultato della reazione non si osserva variazione nella massa totale.





Legge della Composizione Definita

Indipendentemente dall'origine di un composto, la % in massa di ciascuno degli elementi costituenti è sempre la stessa.

La % in massa di un elemento è la percentuale sulla massa totale di una certa quantità di un composto dovuta a quell'elemento.

Esempio : Considerare un campione di 20.0 *g* di calcio carbonato:

massa	**frazione di massa**	**percentuale di massa**
8.0 *g* calcio	0.40 calcio	40% calcio
2.4 *g* carbonio	0.12 carbonio	12% carbonio
9.6 *g* ossigeno	0.48 ossigeno	48% ossigeno
20.0 *g*	1.00 parte in massa	100% in massa

Teoria Atomica di Dalton

Dalton fu il primo a proporre una teoria atomica basata sui seguenti quattro postulati:

- Tutta la materia è formata da atomi: particelle piccole, indivisibili di un elemento che non possono essere create o distrutte.
- Gli atomi di un elemento non si possono convertire in altri.
- Gli atomi di un elemento sono identici in massa e in altre proprietà ma differenti dagli atomi di qualsiasi altro elemento.
- I composti derivano da una combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di differenti elementi.

Sunto delle Leggi sulla Massa

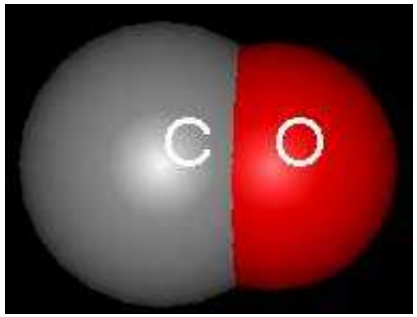
- ***Conservazione della massa*** : Gli atomi non si possono creare o distruggere. Per cui una reazione chimica provoca solo una ristrutturazione di atomi e non cambia la massa complessiva.

- ***Composizione definita*** : Un composto è una combinazione di atomi diversi in un rapporto specifico, ognuno con la sua massa particolare. Pertanto, ogni elemento nel composto è presente in una frazione fissa della massa totale.

- ***Proporzioni multiple*** : gli atomi di un elemento possiedono la stessa massa e sono indivisibili. Perciò gli atomi si combinano a formare composti in particolari rapporti numerici.

Basi Atomiche della Legge delle Proporzioni Multiple

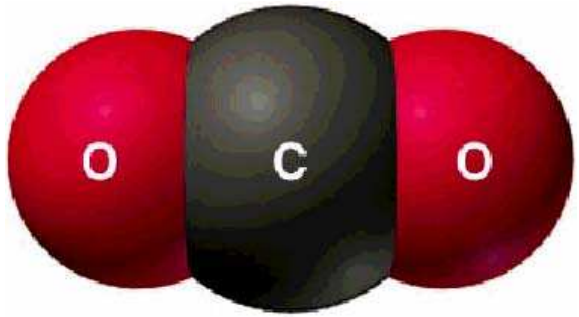
C 42.88 % O 57.12 %



Ossido di Carbonio(II)

(monossido di carbonio)

C 27.29 % O 72.71 %



Ossido di Carbonio(IV)

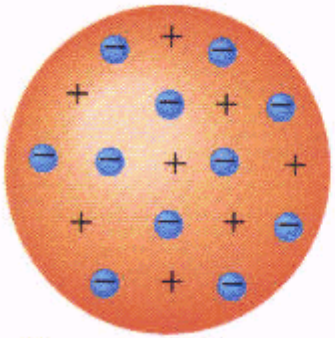
(biossido di carbonio

o

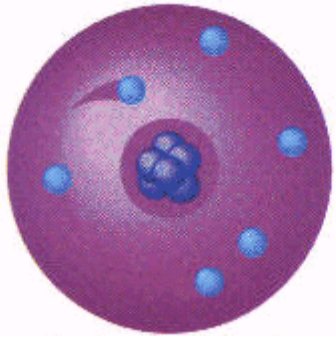
anidride carbonica)

Evoluzione delle Teorie sull'Atomo

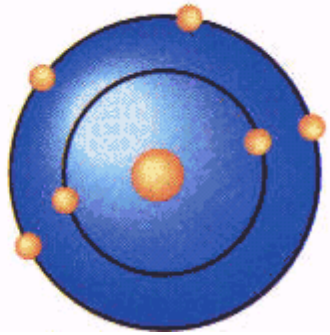
Dalton, 1807
(modello palla da biliardo)



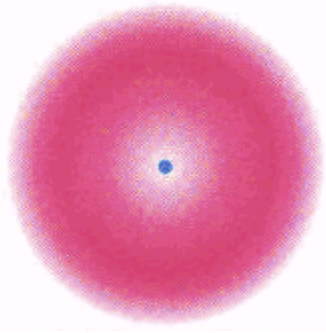
Thomson, 1903
(modello a panettone)



Rutherford, 1911
(modello nucleare)



Bohr, 1913
(modello planetario)



Schrödinger, 1926
(modello a nuvola elettronica)

Il Modello dell'Atomo con Nucleo

- Scoperta dell'elettrone (raggi catodici - W. Crookes)
- Carica dell'elettrone (esperimenti con gocce d'olio - Millikan)
- Nucleo atomico (diffrazione raggi X - E. Rutherford)

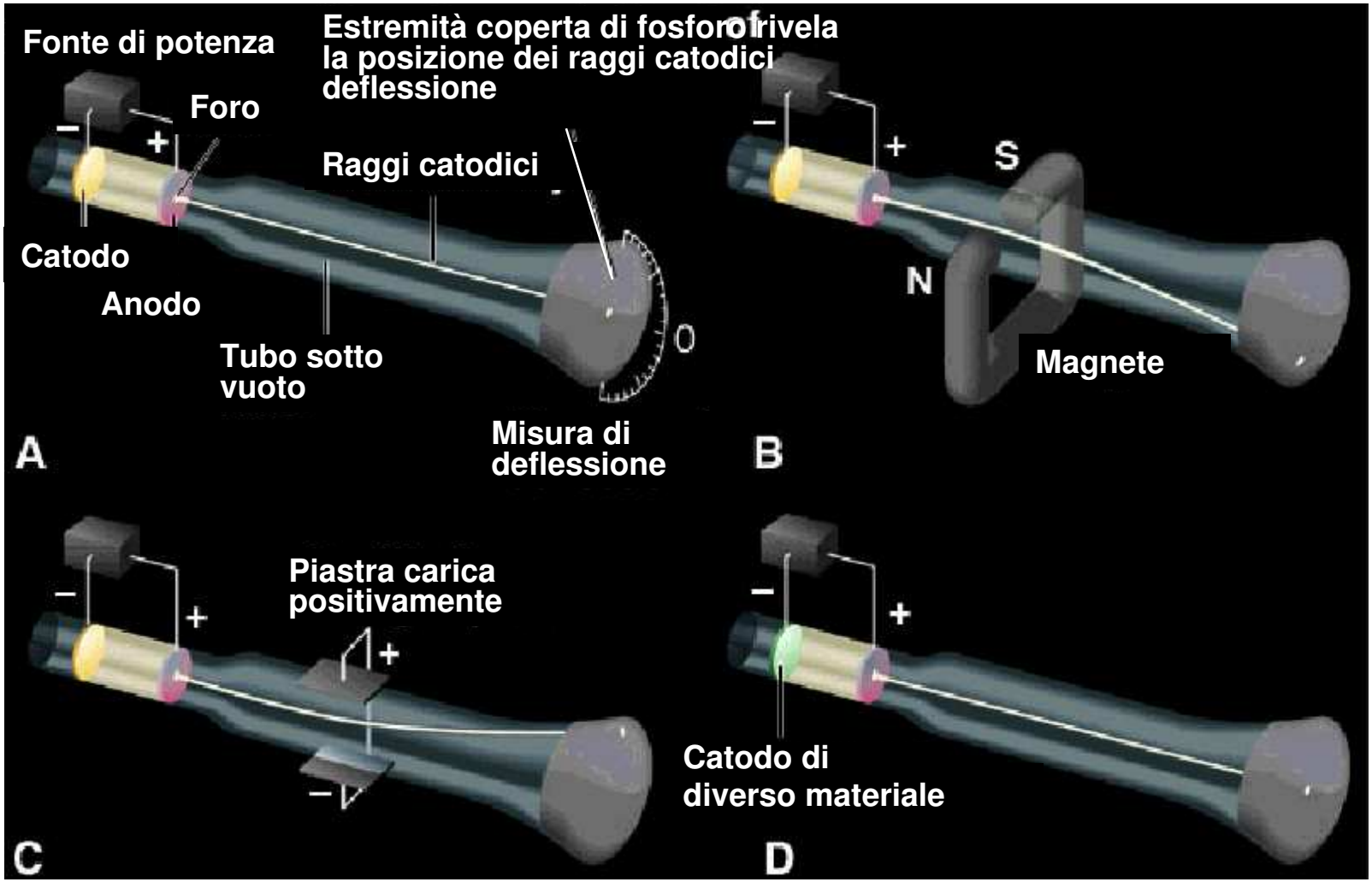
L'atomo è una particella sferica elettricamente neutra composta da un nucleo centrale caricato positivamente circondato da uno o più elettroni carichi negativamente.

Gli elettroni si muovono rapidamente attorno al nucleo, mentre il nucleo è praticamente stazionario.

L'elettrone carico negativamente è legato al nucleo mediante forze elettrostatiche

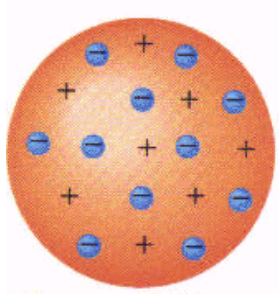
Il nucleo è estremamente denso: contribuisce per il 99.97 % della massa atomica ma solo a $1/10^{11}$ del suo volume.

Raggi Catodici (e^-)



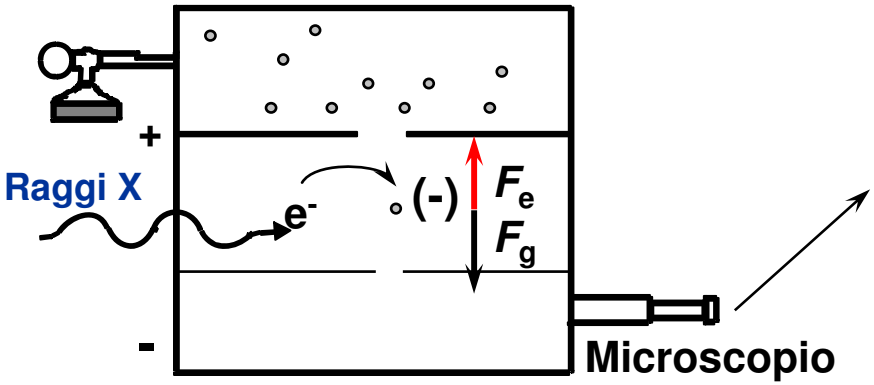
Il Modello “Plum Pudding”

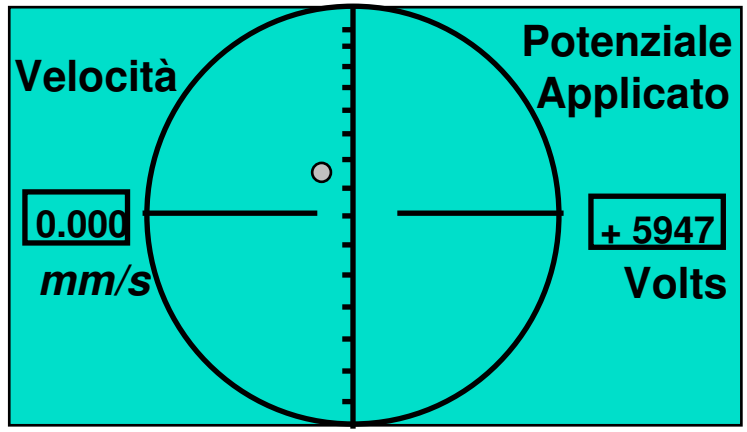
- Le particelle cariche negativamente emesse dai catodi erano identiche nel loro comportamento indipendentemente dal metallo costituente l’atomo.
- Thomson diede a queste particelle il nome di elettroni e si convinse che erano parte di tutti gli atomi.
- All’inizio del 20 secolo Thomson rivise così l’idea dell’atomo includendo gli elettroni. Questo modello fu chiamato “plum- pudding” perché gli elettroni negativi erano immersi in un intorno positivo come l’uvetta in un panettone!
- Successivamente Millikan riuscì a determinare la carica posseduta dall’elettrone e quindi la sua massa, che risultò piccolissima.



Esperienza di Millikan

Forza gravitazionale → $m \times g = n \times e \times E$ ← Forza elettrostatica





caduta di gocce d'olio cariche negativamente nel campo gravitazionale in presenza di un campo elettrico variabile che ne contrasta la caduta :

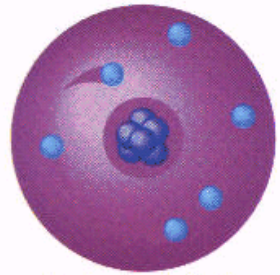
$e = 1.602 \times 10^{-19}$ coulomb (C)

Rapporto carica/massa = 5.686×10^{-12} Kg/C

$$\text{Massa} = \frac{\text{massa}}{\text{carica}} \times \text{carica} = 8.129 \times 10^{-28} \text{ kg}$$

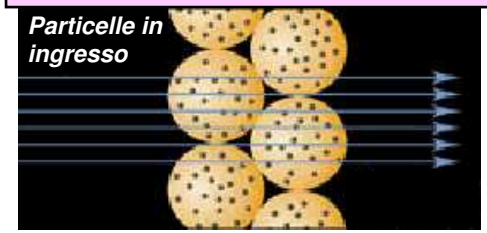
Il Modello Nucleare

- Solo otto anni dopo che Thomson aveva introdotto il suo modello, Ernest Rutherford dimostrò che la carica positiva, anziché essere diffusa uniformemente nell'atomo, era concentrata in un piccolo cuore che chiamò nucleo.
- Rutherford scoprì altre cose sul nucleo.
  - Il nucleo di ogni atomo contiene esattamente tante cariche positive da bilanciare le cariche negative di tutti gli elettroni.
  - Da quanto noto da Thomson sulla massa dell'elettrone risultava che tutti gli elettroni messi assieme spiegavano meno di 1/1000 della massa dell'atomo!
  - Tutta la massa restante era concentrata nel nucleo.
  - In dimensione, il diametro del nucleo era circa 1/10 000 del diametro dell'atomo.



Esperimento di Rutherford

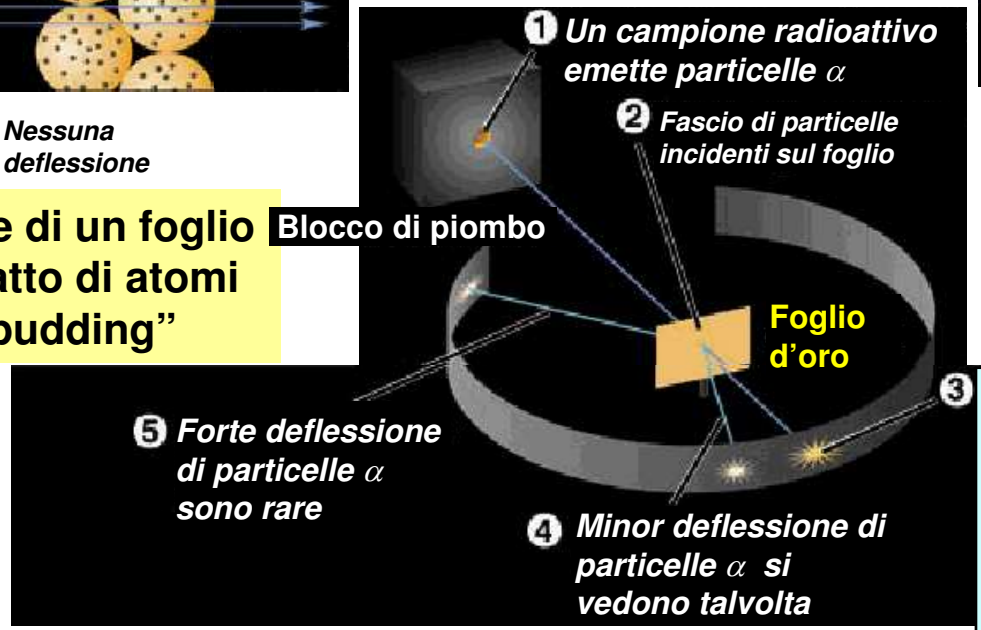
A Ipotesi: Risultato atteso in base al modello "plug pudding"



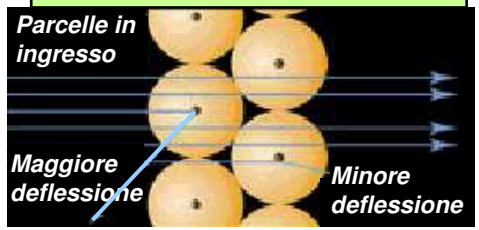
Nessuna deflessione

Sezione di un foglio d'oro fatto di atomi "plum pudding"

B Esperimento



C Risultato trovato

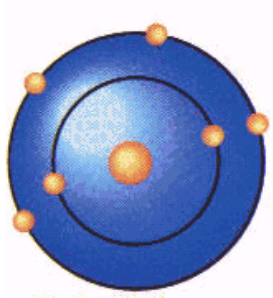


Sezione di un foglio d'oro fatto di atomi con un nucleo piccolo massivo e positivo

Lampi di luce prodotti quando le particelle α collidono sullo schermo di solfuro di zinco indicano che la maggior parte di esse passano quasi senza deflessione

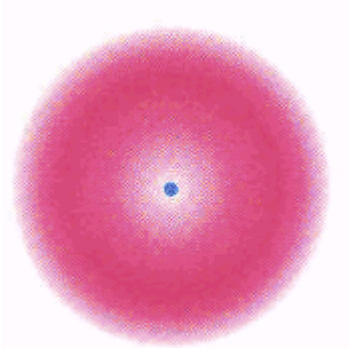
Il Modello Planetario

- Il modello di Rutherford portava a ritenere che gli elettroni orbitassero in qualche modo attorno al nucleo positivo. Ma la fisica classica aveva scoperto che un oggetto *carico* non può avere un'orbita stabile attorno ad una carica di segno opposto. La carica orbitante cadrebbe a spirale sul centro, irraggiando energia.
- Per cui, cosa impedisce agli elettroni di essere "catturati" dal nucleo?
- Niels Bohr propose una nuova folgorante idea! Applicò la teoria dei quanti di energia recentemente sviluppata all'atomo di idrogeno.
- In base alla teoria quantistica, l'energia, come la materia, si presenta in quantità discrete. Gli elettroni sono stabili in certe orbite, ma non possono esistere tra le orbite.

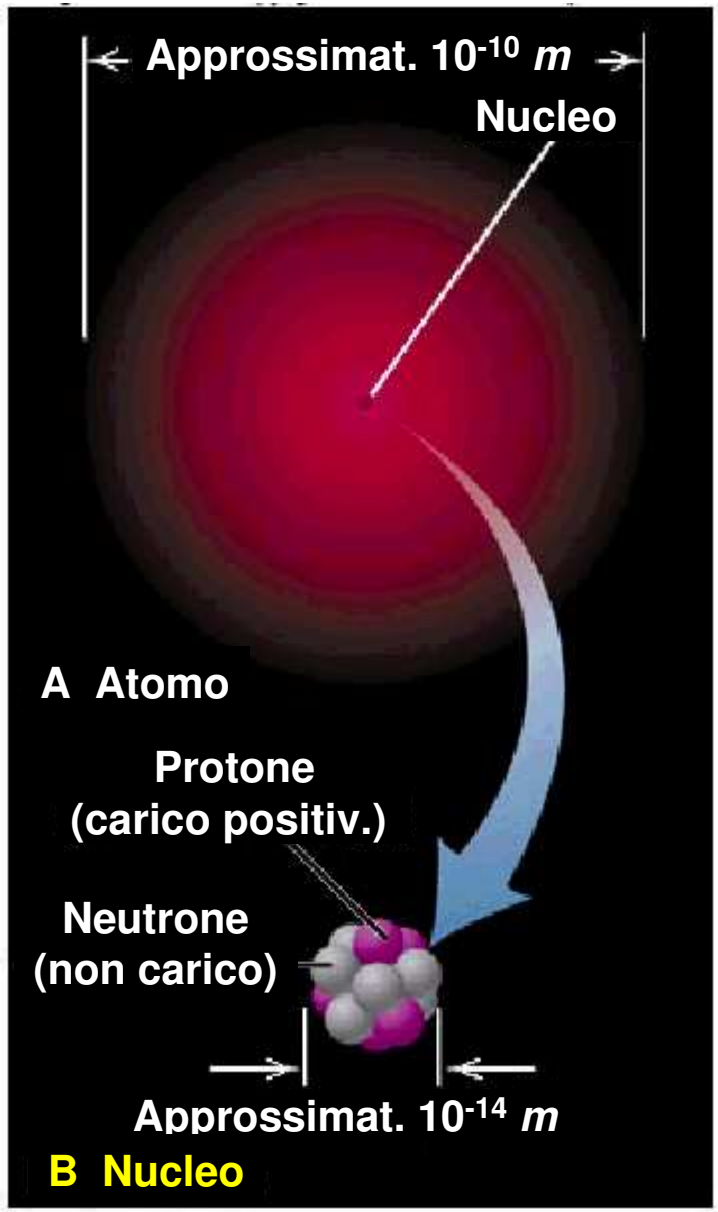


Il Modello della Nuvola Elettronica

- Il modello di Bohr fornì buoni risultati per l'atomo H ma non per i cosiddetti atomi plurielettronici.
- Nel 1926 Erwin Schrödinger sostituì le orbite di Bohr con un modello quanto meccanico in cui gli elettroni continuano ad avere energie definite, ma non distanze definite dal nucleo.
- Un elettrone con una energia particolare (livello energetico) ha una maggiore probabilità di trovarsi ad una certa distanza dal nucleo, ma può trovarsi anche ad altre distanze. In effetti, non si ha modo di determinare esattamente dove è o quanto velocemente si muove!
- L'orbita definita della piccola particella definita (l'elettrone) venne così sostituita da una regione tipo nuvola in cui un elettrone con una particolare energia può stare.
- La nube è più densa dove l'elettrone è *più probabile* che si trovi.



Struttura dell'Atomo



Proprietà delle Tre Particelle Fondamentali Subatomiche

Nome (simbolo)	Carica Relativa	Carica Assoluta (*C*)*	Massa Relativa (*amu*)†	Massa Assoluta (*g*)	Localiz. nell'atomo
Protone (p^+)	1+	$+1.60218 \times 10^{-19}$	1.00727	1.67262×10^{-24}	Nucleo
Neutrone (n^0)	0	0	1.00866	1.67493×10^{-24}	Nucleo
Elettrone (e^-)	1-	-1.60218×10^{-19}	0.00054858	9.10939×10^{-28}	Fuori del nucleo

*Il coulomb (*C*) è l'unità di carica del sistema SI.

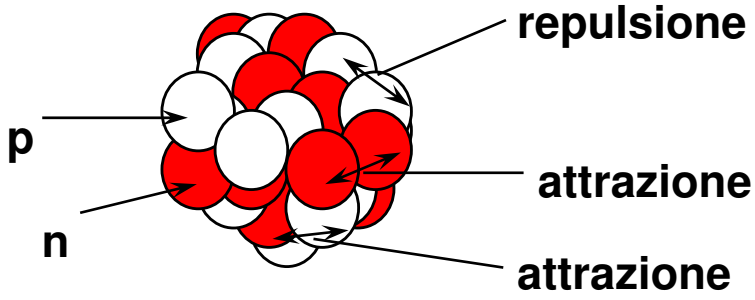
†L'unità di massa atomica (amu) è pari a 1.66054×10^{-24} *g*.

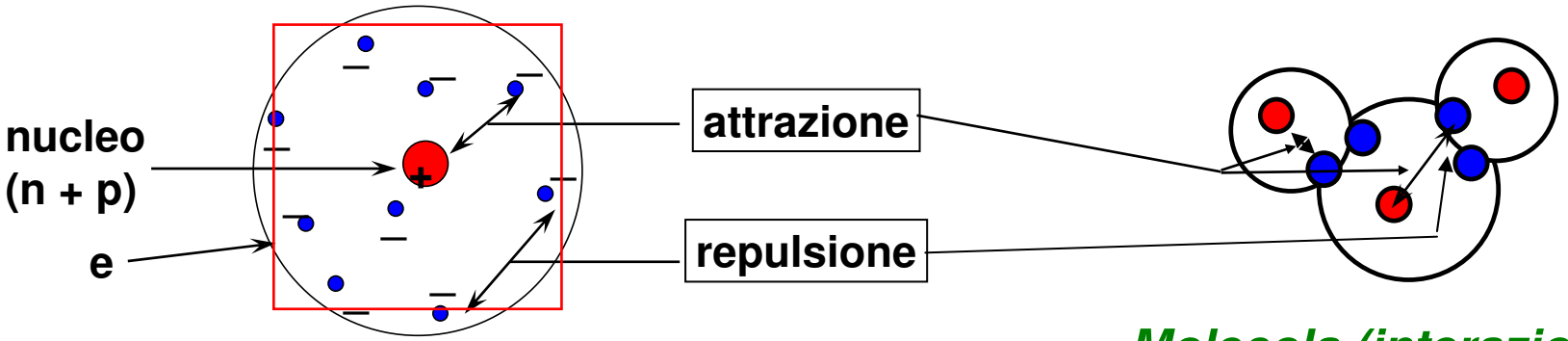
Struttura del Nucleo

- Il nucleo consiste di protoni (p^+) e neutroni (n^0) [eccetto che per il nucleo dell'atomo di idrogeno $^{1}_{1}\mathrm{H}$ che consiste solo di un protone].
- I protoni hanno carica +1, mentre i neutroni non hanno carica. La carica del nucleo corrisponde alla somma delle cariche dei protoni contenuti.
- La quantità di carica portata da un protone è esattamente la stessa di quella di un singolo elettrone (e^-), ma il segno della carica è opposto.
- Il numero di protoni contenuti in un atomo uguaglia il numero di elettroni che circondano il nucleo. Pertanto, l'atomo è complessivamente neutro.

Aggregazioni di Particelle e Interazioni

***Nucleo* (Interazioni particelle nucleari)**

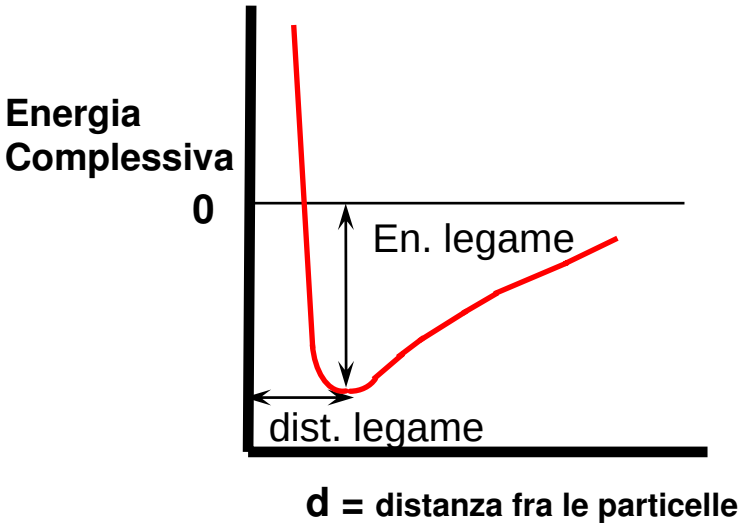


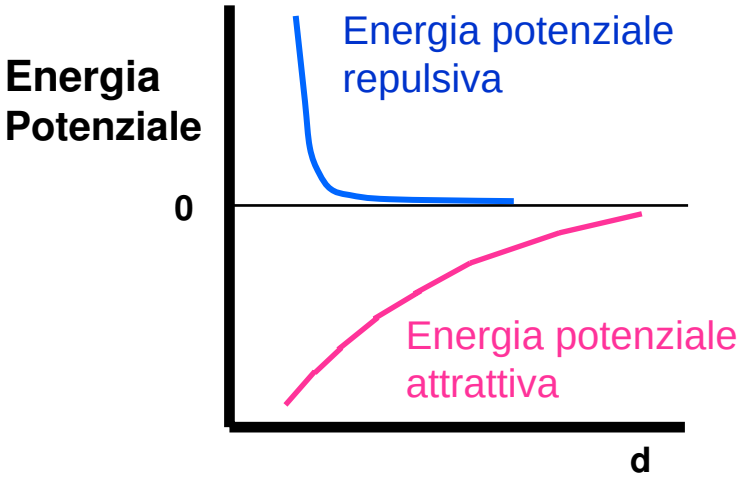


***Atomo* (interazioni nuclei-elettroni)**

***Molecola* (interazioni nuclei di vari atomi con elettroni)**

Energia di Legame tra Particelle e Distanza di Legame





"D" (p + n + e)

Energia nucleare = 2.,4 x 10^{8} *kJ mol^{-1}*
Distanza di legame nucleare = 10^{-15} *m*

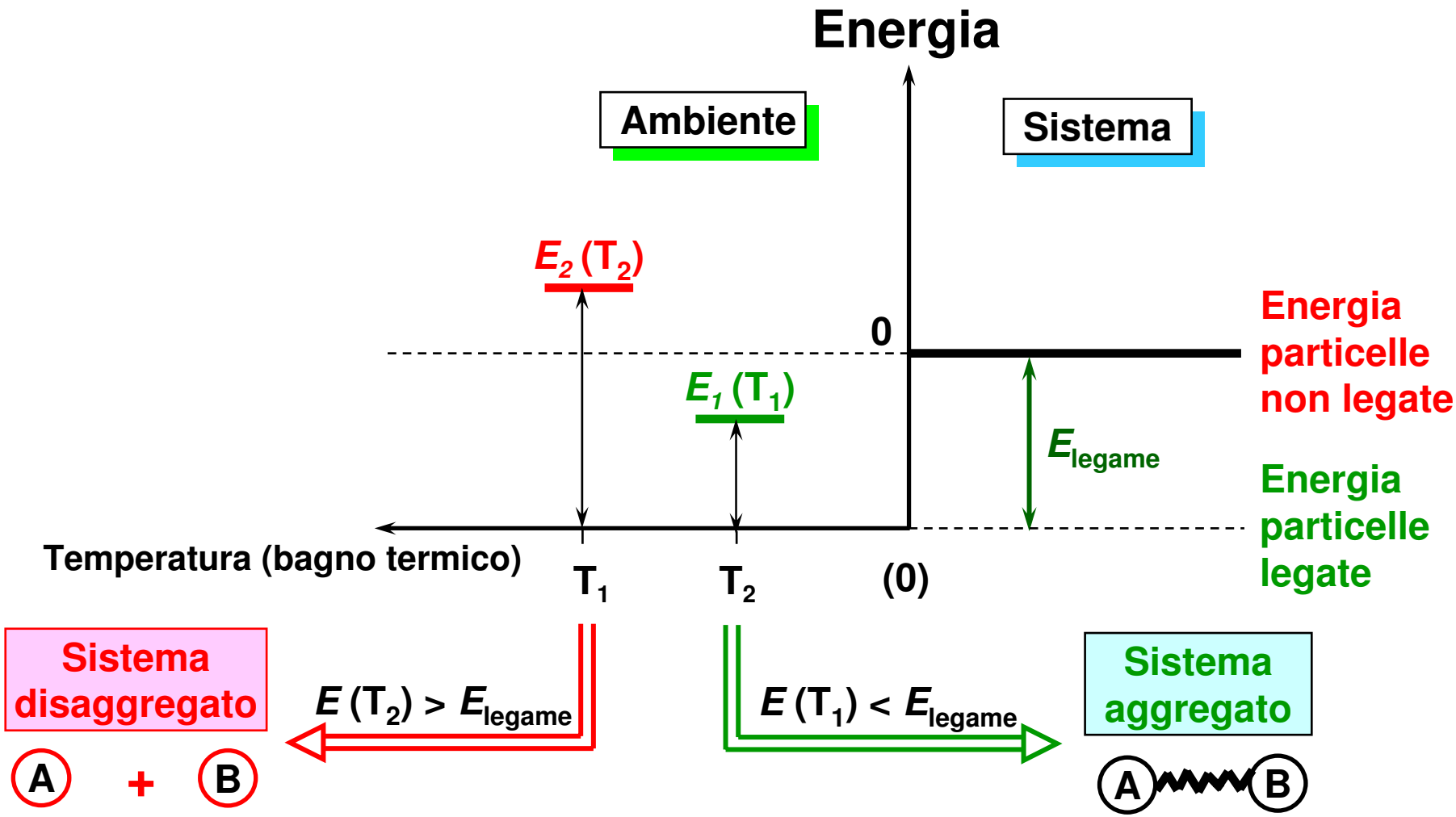
H-H (2 p + 2 e)

Energia di legame = 431 *kJ mol^{-1}*
Distanza di legame = 0.75 x 10^{-10} *m*

H_2---H_2

Energia di interazione = 2 *kJ mol^{-1}*
Distanza di interazione = 2.0 x 10^{-10} *m*

Legame tra Particelle - Energia di Legame e Temperatura



I Legami più Importanti tra Particelle

"D" (p + n + e)

Interazioni forti nucleari

Energia nucleare = 2.4 x 10^{8} *kJ mol^{-1}*
Distanza di legame nucleare = 10^{-15} *m*

H-H (2 p + 2 e)

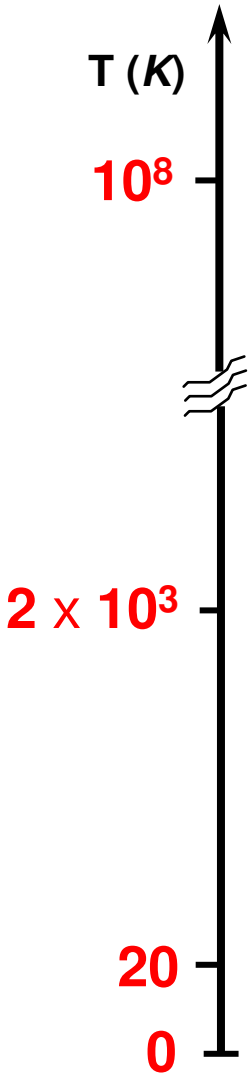
Legami chimici

Energia di legame = 431 *kJ mol^{-1}*
Distanza di legame = 0.56 x 10^{-10} *m*

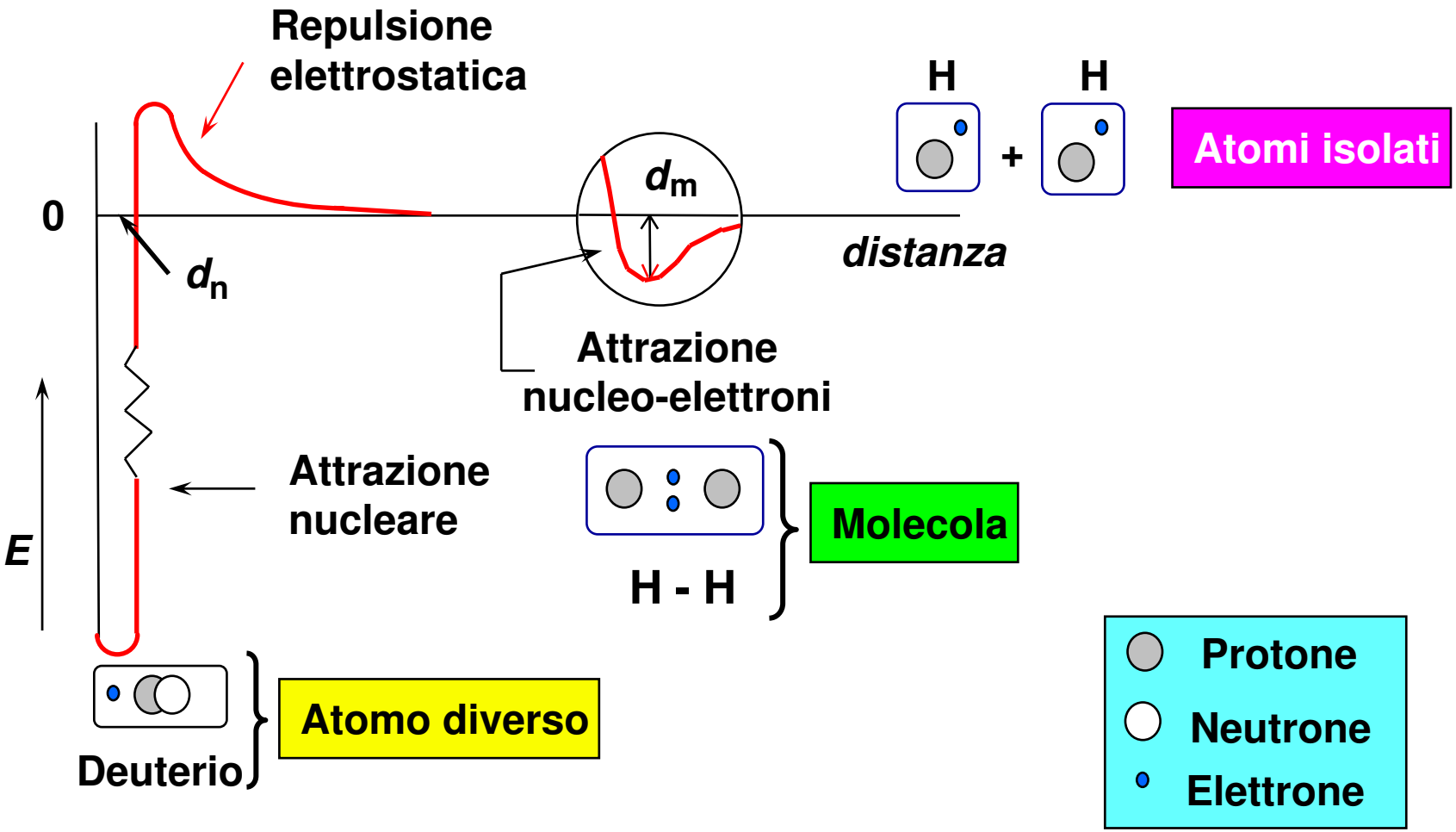
H_2---H_2

Legami di Van der Vaals

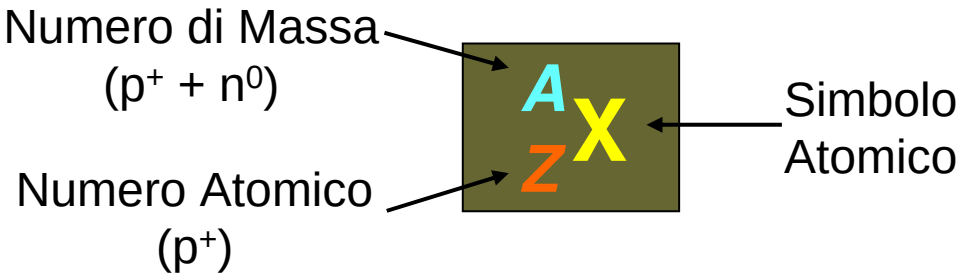
Energia di interazione = 2 *kJ mol^{-1}*
Distanza di interazione = 2.0 x 10^{-10} *m*

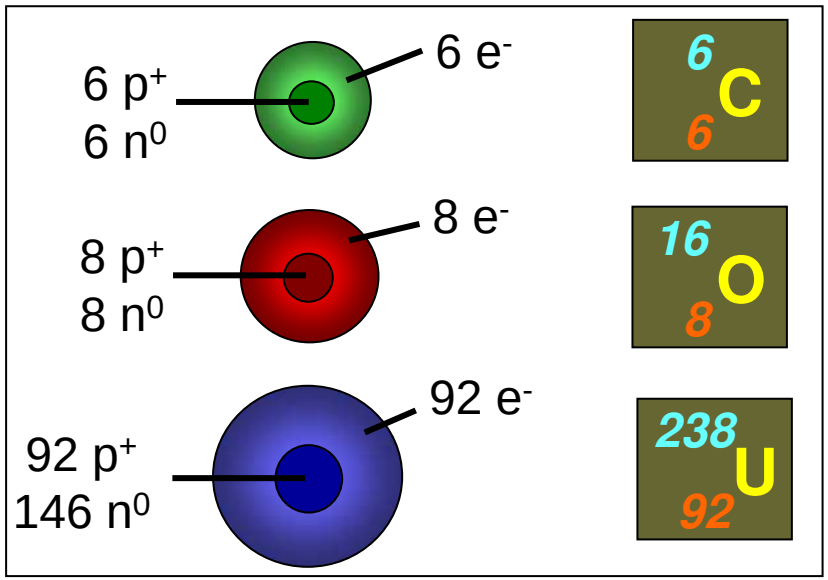


Aggregazioni di Particelle (Nuclei e Molecole)



Numero Atomico, Numero di Massa e Simbolo Atomico





Numero di Massa (A)
Il numero di protoni + neutroni.

***Numero Atomico* (Z)**
Il numero di protoni.
Ogni elemento ha un differente numero atomico.
Il numero atomico definisce l'identità dell'elemento.

Tutti gli atomi dello stesso elemento hanno lo stesso Z.

Isotopi

Non tutti gli atomi di un elementi possiedono la stessa massa.

Gli **Isotopi** di un elemento sono atomi che possiedono uguale numero di protoni ma un diverso numero di neutroni, e perciò numeri di massa differenti.

Esempio: Il carbonio che si trova in natura ha 3 isotopi:

^{12}C, Z = 6, A = 12, abbondanza % 98.89
^{13}C, Z = 6, A = 13, abbondanza % 1.11
^{14}C, Z = 6, A = 14, abbondanza % 0.01

Le proprietà chimiche di un elemento sono principalmente determinate dagli elettroni. *Pertanto, tutti gli isotopi hanno praticamente lo stesso comportamento chimico.*

Problema

Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in ciascuno dei seguenti isotopi? Identificare l'elemento nei tre casi.

Simbolo	Z	A	p^+	n^0	e^-	elemento ?
$^{11}_{5}Q$						
$^{41}_{20}X$						
$^{131}_{53}Y$						

Problema

- Quanti protoni, neutroni ed elettroni sono presenti in ciascuno dei seguenti isotopi? Identificare l'elemento nei tre casi.

Simbolo	Z	A	p^+	n^0	e^-	elemento ?
$^{11}_{5}Q$	5	11	5	6	5	boro-11
$^{41}_{20}X$	20	41	20	21	20	calcio 41
$^{131}_{53}Y$	53	131	52	78	52	iodio 131

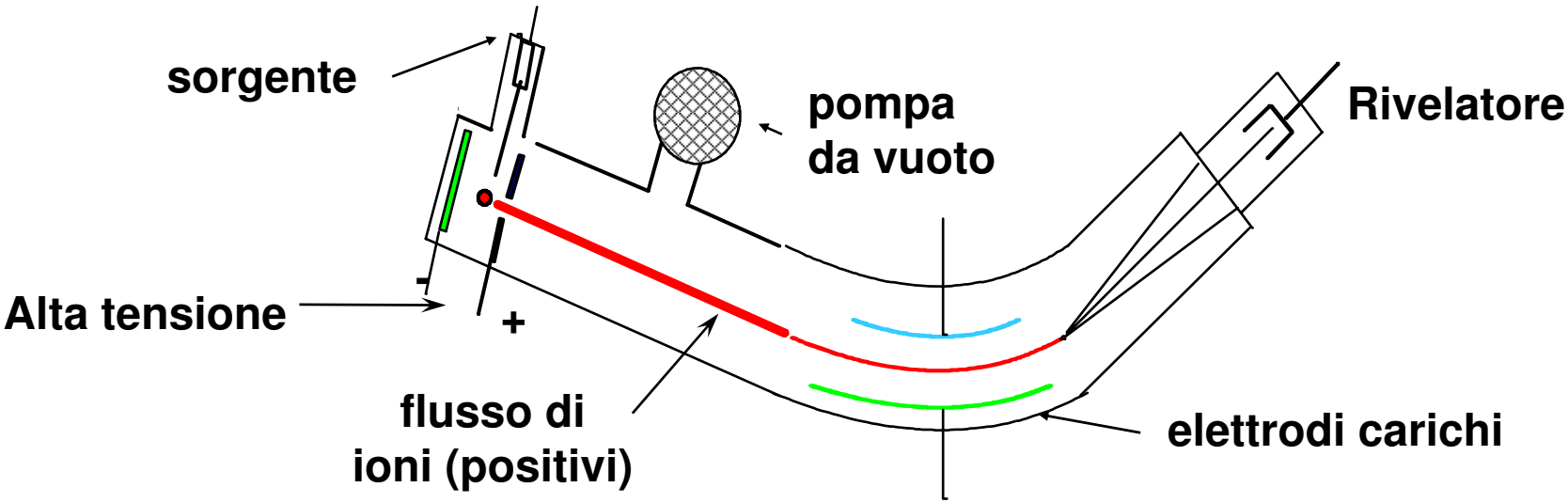
Composizione Isotopica

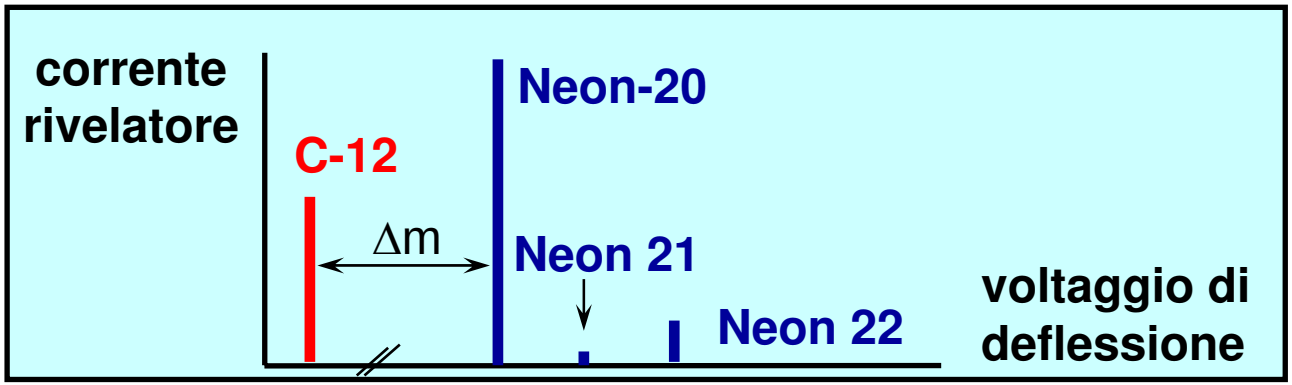
Per composizione isotopica di un elemento si intende la distribuzione degli atomi dello stesso numero atomico (isotopi) esistenti in natura di quell'elemento.

Utilizzando la Spettrometria di Massa si può determinare la massa e l'abbondanza relativa di ciascun isotopo naturale di un elemento.

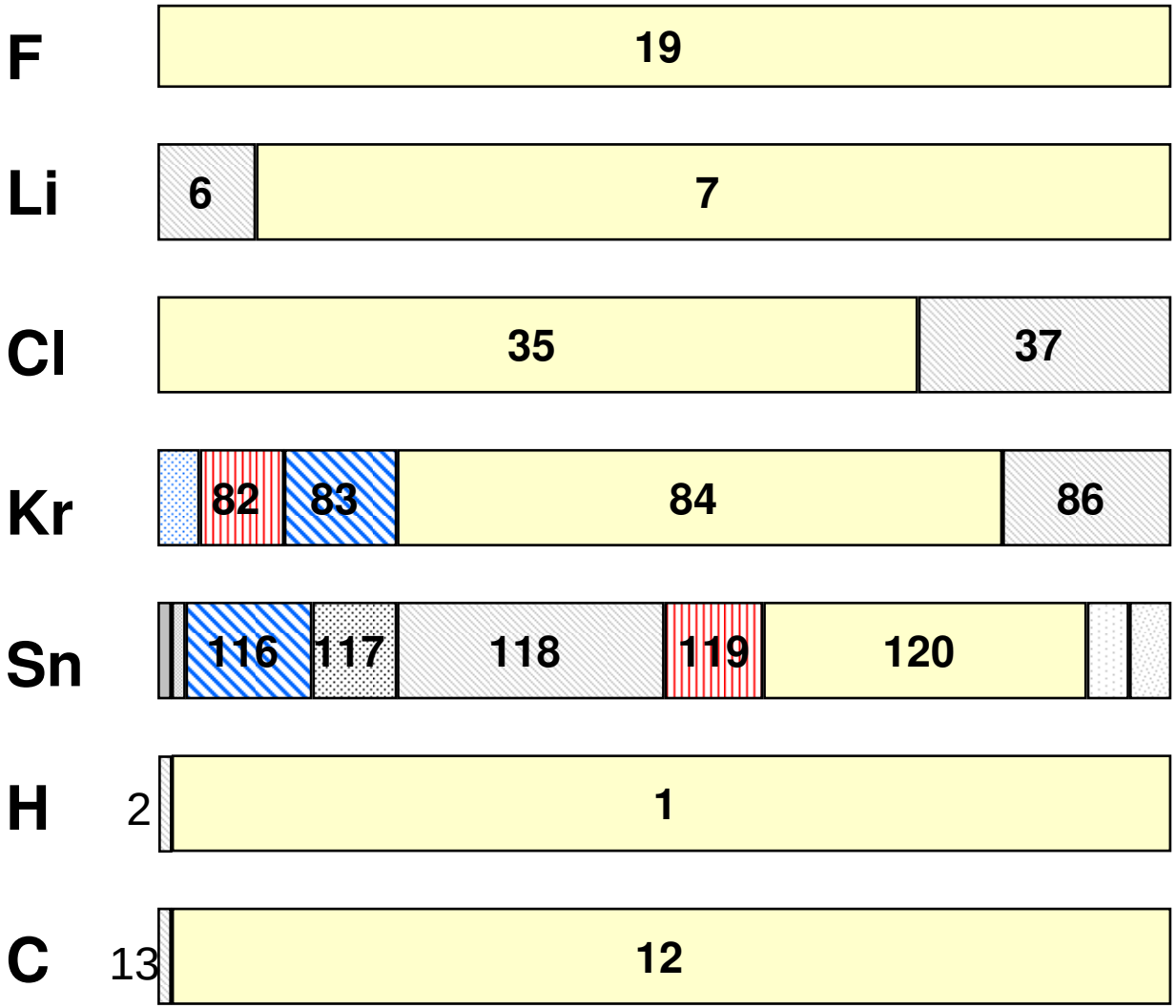
La massa atomica (peso atomico) di un elemento è la media delle masse dei suoi isotopi naturali pesata per le loro abbondanze percentuali.

Spettrometria di Massa





Abbondanze Isotopiche Naturali



Massa Atomica

Risulta più conveniente misurare la massa di un atomo rispetto alla massa di uno standard atomico che con misura diretta.

Lo standard atomico è l'atomo di carbonio-12.

L'unità di massa atomica (*amu*) è definita come:

12 *amu* = massa dell'atomo di carbonio-12.

Per cui, 1 *amu* = 1/12 della massa dell'atomo di carbonio-12.

In base a questa scala in *amu*, la massa di un atomo di ^{1}H è 1.008 *amu*

1 *amu* = 1 *Dalton*

Unità di Massa Atomica ≡ Numero di Avogadro

UNITA' DI MASSA ATOMICA (u) : 1 *uma* (*u*) = 1/12 massa ^{12}C
= $1.66 \cdot 10^{-27}$ *Kg*

NUMERO DI AVOGADRO :

1 *N* x 1 *u* = 1 *g* (1/12 · 12 *g* di ^{12}C)

1 *N* = 1 (*Kg*) / ($1.66 \cdot 10^{-27}$) (*Kg*) = $6.022 \cdot 10^{23}$

Permette di passare da masse atomiche a quantità macroscopiche di materia

per esempio : a) 1 Mole di elettroni ha massa =
1 *N* · 0.000549 *u* = 0.000549 g

Isotopi ed Elementi

Isotopi: Atomi aventi lo stesso numero di protoni e di elettroni (quindi stesso numero atomico e simbolo)

Simb.	p(+)	n	Nome isotopo	Abb.isot.	massa (*u*)
$^{1}_{1}H$	1	-	Idrogeno	99.84	1.008
$^{2}_{1}H$ (D)	1	1	Deuterio	0.0156	2.014
$^{3}_{1}H$ (T)	1	2	Trizio	10^{-17} (*)	3.016
^{12}C	6	6	Carbonio-12	98.90	12.000
^{13}C	6	7	Carbonio-13	1.10	13.003
^{14}C	6	8	Carbonio-14	10^{-10} (*)	14.005

* *Instabile, atomo radioattivo.*

Elemento : miscela di isotopi esistente in natura (di abbondanza relativa fissa, in assenza di reazioni nucleari)

Esempio 2, Massa Elementare

Il Boro (B; Z = 5) possiede due isotopi naturali. Calcolare la composizione percentuale del ^{10}B e ^{11}B dai seguenti dati:

Massa atomica elementare = 10.81 (peso atomico)

Massa isotopica del ^{10}B = 10.0129 *amu*

Massa isotopica del ^{11}B = 11.0093 *amu*

Approccio: Indicare *x* = frazione di ^{10}B e *1-x* = frazione di ^{11}B.

Esempio 2, Massa Elementare

Il Boro (B; Z = 5) possiede due isotopi naturali. Calcolare la composizione percentuale del ^{10}B e ^{11}B dai seguenti dati:

Massa atomica elementare = 10.81 (peso atomico)
Massa isotopica del ^{10}B = 10.0129 *amu*
Massa isotopica del ^{11}B = 11.0093 *amu*

Approccio: Indicare *x* = frazione di ^{10}B e *1-x* = frazione di ^{11}B.

Soluzione: Dalla definizione di massa atomica elementare

$$10.81 = (10.0129)(x) + (11.0093)(1-x)$$

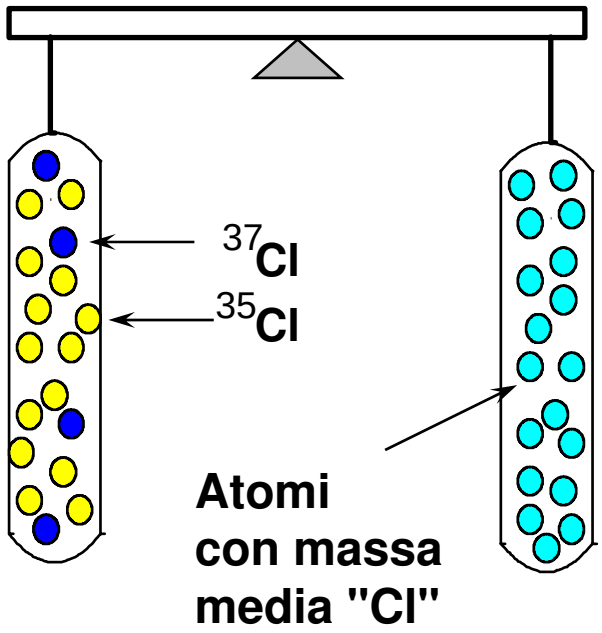
Risolvendo per *x*: $(10.81 - 11.0093) = (10.0129 - 11.0093)\, x$

$$-0.1993 = -0.9964\, x$$

Perciò, x = 0,20 è la frazione di ^{10}B*, e 1-x = 0.80 di* ^{11}B*.*

Peso Atomico (p.a.) ≡ Massa Media

Peso Atomico = **Media pesata della massa degli isotopi naturali di un elemento.**



p.a. (Cl) = *m* (^{35}Cl) x abb. %
+ *m* (^{37}Cl) x abb. % =

= 34.969 *u* x 0.758 + 36.966 *u* x 0.242 = 35.45$_{23}$ *u*

1 mole (^{35}Cl + ^{37}Cl) = 35.45 *g*

1 mole "Cl" = 35.45 *g*

Calcolo della Massa Atomica (Peso Atomico) di un Elemento

Esempio: Calcolare la massa atomica dell'argento sulla base della seguente composizione isotopica dell'argento naturale.

Isotopo	Massa	Abbondanza
^{107}Ag	106.90509	51.84%
^{109}Ag	108.90476	48.16%

massa = (massa ^{107}Ag) x (*frazione* ^{107}Ag) +
(massa ^{109}Ag) x (*frazione* ^{109}Ag)

massa = (106.90509) x (0.5184) + (108.90476) x (0.4816)
= 107.87 *g*

Difetto di Massa ed Energia Nucleare

En. Nucleo

$^{37}_{17}Cl = 0.341 \times 9.315 \times 10^8\ eV = 317.64\ MeV = 5.09 \times 10^{10}\ J$

Energia per nucleone = 317.64 / 37 *MeV* = 8.5 *MeV*

Differenza di massa tra ^{37}Cl e i suoi componenti:

Protoni	17 x 1.00728 *u* =	17.1238 *u*
Neutroni	20 x 1.00867 *u* =	20.1734 *u*
Elettroni	17 x 0.00055 *u* =	0.0094 *u*
Massa totale		37.306$\overline{6}$ *u*
Massa atomo $^{37}_{17}Cl$		36.966 *u*
Δ = Difetto di massa		0.341 *u*

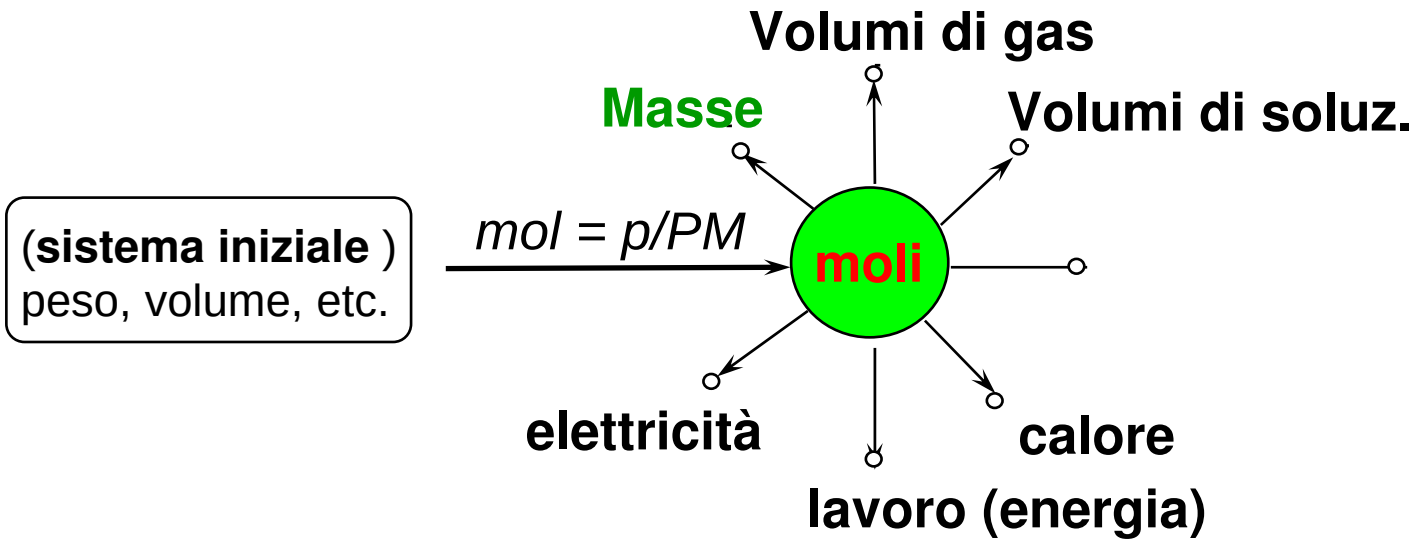
ENERGIA NUCLEARE
$E = m \times c^2$ (*MeV*)

10^5 volte inferiore

ENERGIA CHIMICA
Cl-Cl (2.53 *eV*)

Bilanci di Massa - Quantità di Materia o Mole

1 mole = 1 Numero di Avogadro di particelle



Volume : V_{mol} (1 *N* di gas) = 22.4 *litri* mol^{-1} (0 °*C*, 1 *Atm*) ;

carica : Q_{mol} (1 *N* di elettroni) = 1 *Faraday* = 96.485 *C* mol^{-1}

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Chimica Nucleare

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Argomenti Trattati

Radioattività e Processi Nucleari

- Notazione Isotopica
- Radioattività
- Tempo di dimezzamento
- Energia Nucleare
- Unità e misure delle radiazioni
- Usi dei Radioisotopi
- Effetti delle radiazione sulla salute

Notazione di Atomi e Molecole

- **Notazione elementare**
  - Simbolo
  - cariche elettriche possedute (in alto a destra)
  - numero di atomi legati chimicamente (in basso a destra)
- **Notazione isotopica**
  - Simbolo
  - numero nucleoni [protoni + neutroni] (in alto a sinistra)
  - numero elettroni (in basso a sinistra)
- **Notazione completa**
  - l'insieme delle precedenti

Classificazione e Simbologia di Atomi e Molecole (Notazione Elementare)

Cariche elettriche (elettroni in più o meno rispetto all'atomo neutro, in cui N° Elettroni = N° Protoni)

$$\text{Simbolo}^{n(\pm)}_{m}$$

Numero di atomi uguali aggregati in molecole con legami chimici

Es : H^+ ; O_2 ; I_3^-

Classificazione e Notazione di Atomi (Notazione Isotopica)

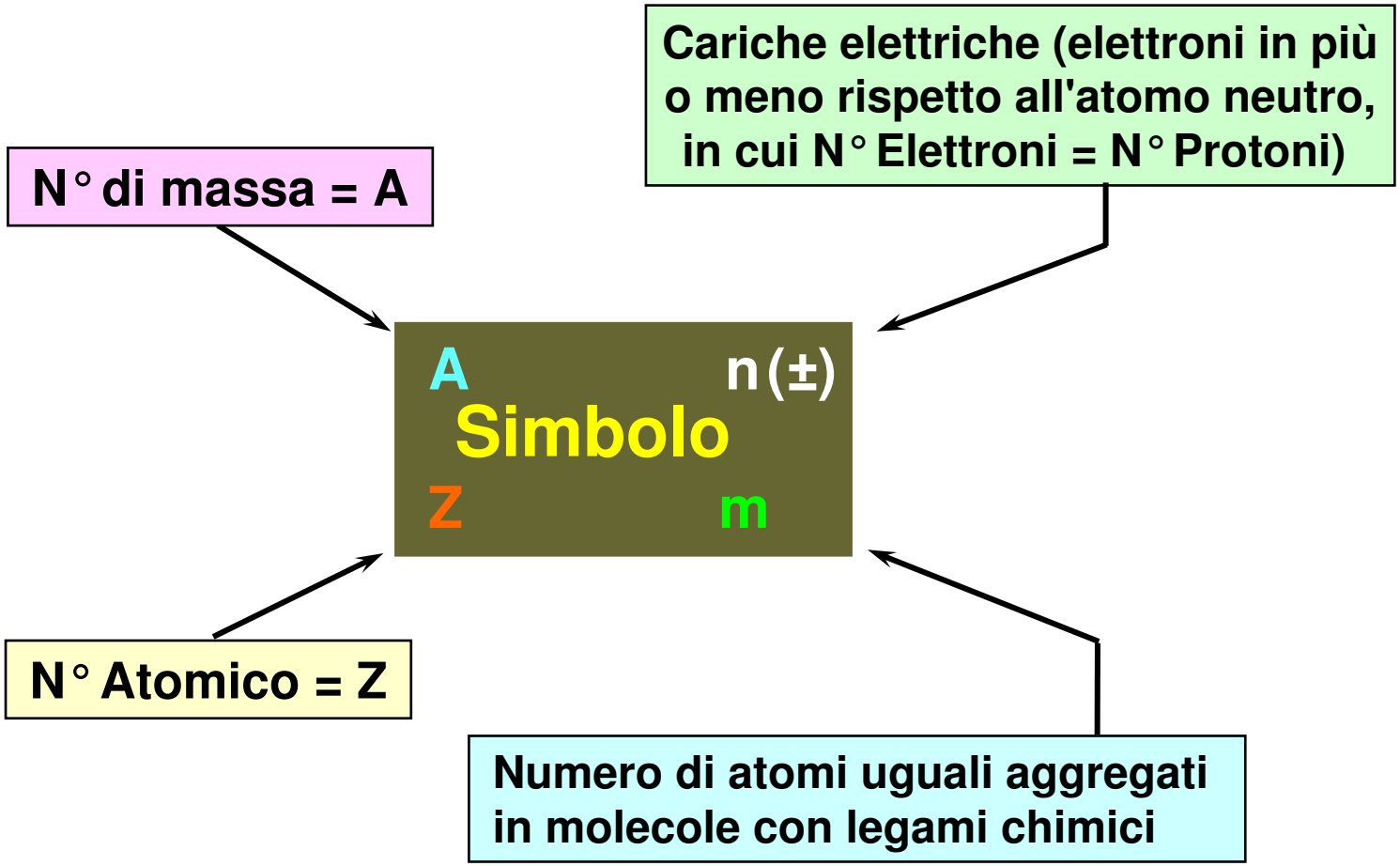
N° di massa = A = N° protoni + N° neutroni

$^{A}_{Z}\mathrm{Simbolo}$

N° Atomico = Z = N° protoni = N° elettroni

Es : $^{1}_{1}\mathrm{H}$; $^{12}_{6}\mathrm{C}$; $^{127}_{53}\mathrm{I}$

Classificazione e Notazione Completa di Atomi e Molecole

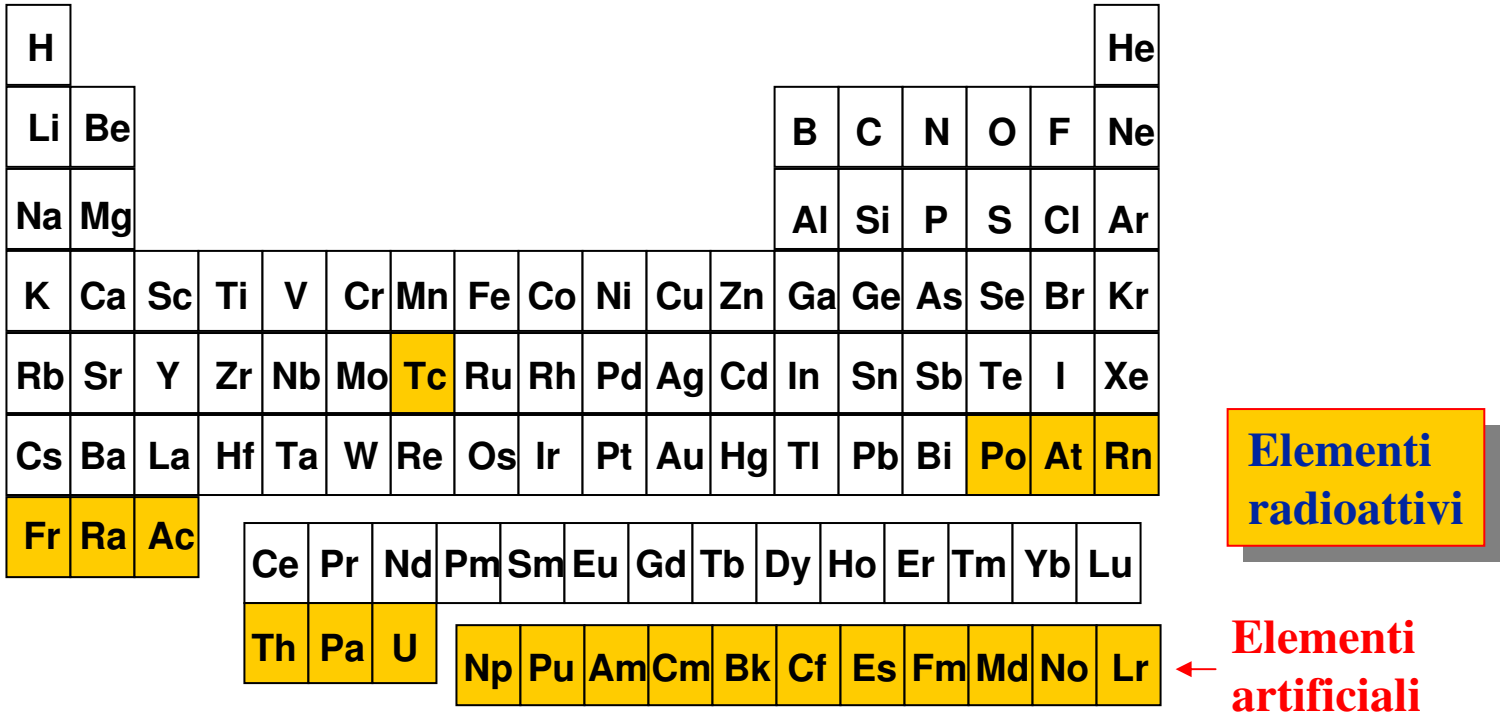


Es : $^{1}_{1}H$; $^{12}_{6}C^{3+}$; $^{127}_{53}I_{3}^{-}$

Radioattività

Il processo per cui gli atomi emettono particelle ad alta energia (o raggi) spontaneamente dai loro nuclei.

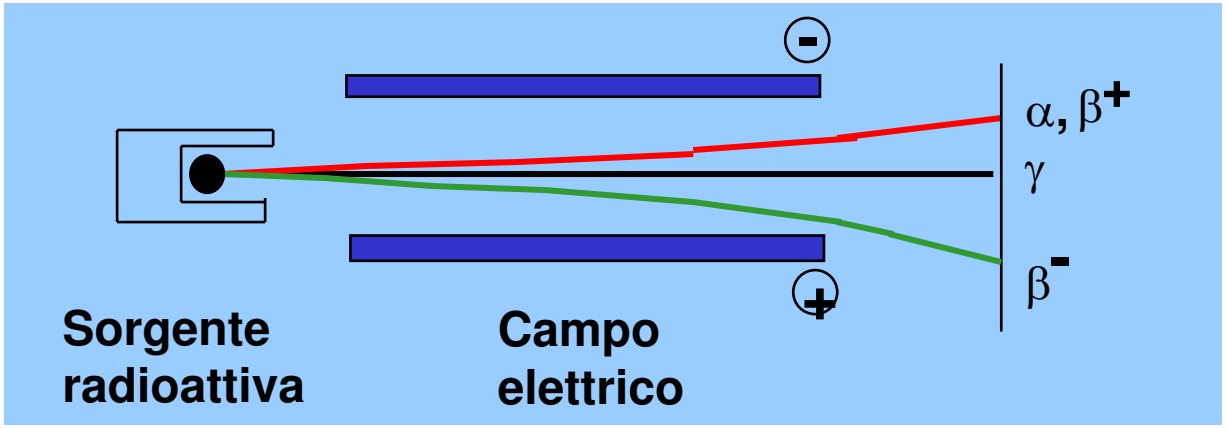
Osservata per la prima volta da Becquerel nel 1896.



Radioattività

Principali tipi di radioattività:

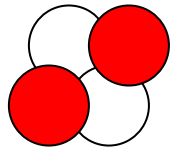
- **emissioni alfa** $\alpha\ (^4_2\mathrm{He})$
- **emissioni beta** $\beta^-\ (^0\mathrm{e}^{-1})$
- **emissioni gamma** $\gamma\ (^0_0\gamma)$
- **emissione di positroni** $\beta^+\ (^0\mathrm{e}^{+1})$
- **cattura elettronica** (assorbimento e^- interno dal nucleo)



Emissione Alfa (α)

Una particella alfa è un nucleo di elio

$^{4}He^{2+}$



E' emessa quando un nucleo è troppo grosso

Emessa con una grossa quantità di energia:

- 10 % della velocità della luce.

Emissione Beta (β^- e β^+)

β^- **Un elettrone emesso dal nucleo.**

- **Si verifica quando il nucleo ha troppi neutroni**

β^+ **Un positrone emesso dal nucleo.**

- **elettrone positivo (antimateria)**
- **Si verifica quando il nucleo ha troppi protoni**

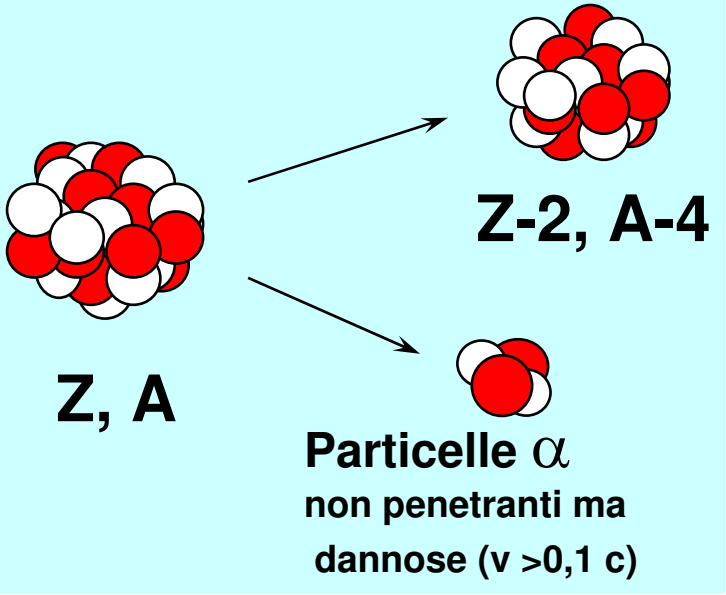
Particelle ad alta energia (~ 90% della velocità luce)

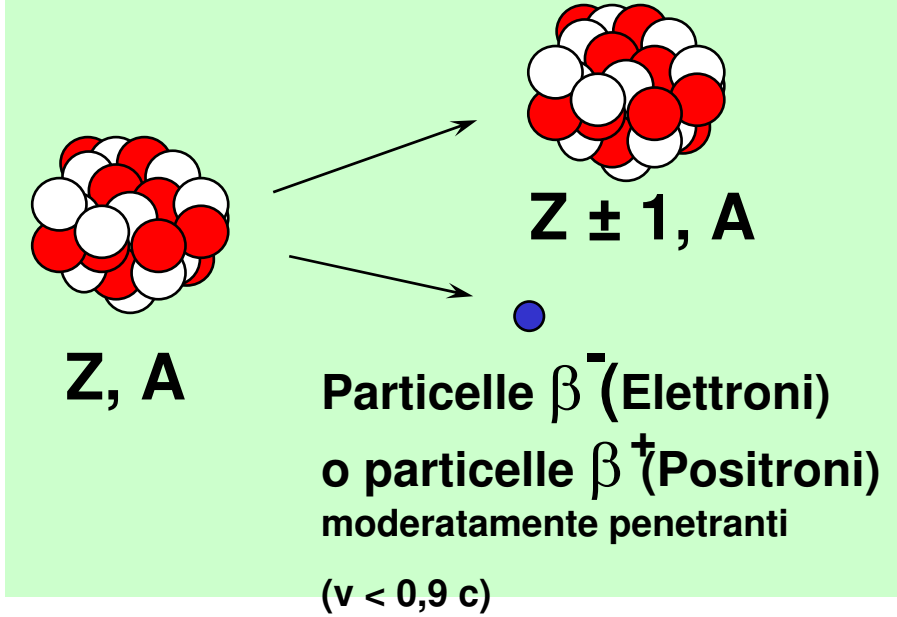
Radiazioni Gamma (γ)

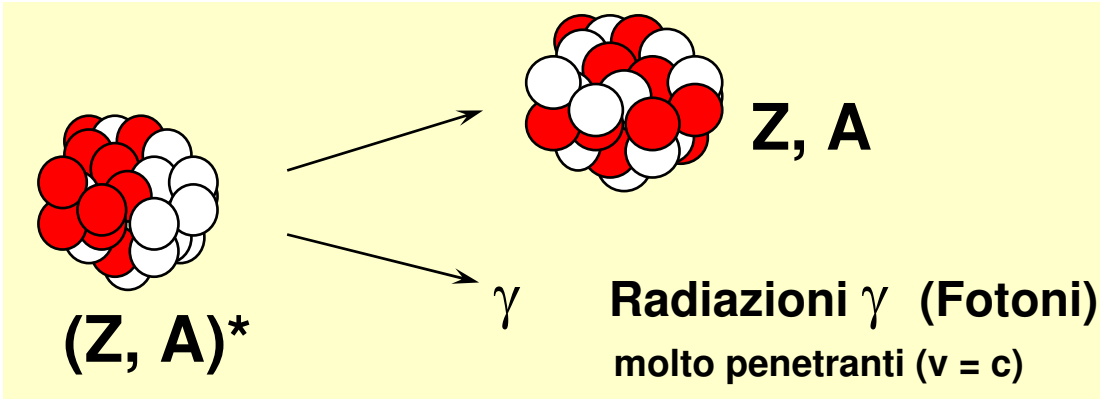
Emissione di un fotone ad alta energia.

- **simile ai raggi X**
- **tipicamente emessi assieme ad altri tipi di particelle di decadimento nucleare**
- **provocano estesi danni ai tessuti biologici**
- **si muovono alla velocità della luce**

Confronto tra Decadimenti Radioattivi







Cosa Provoca il Decadimento Atomico

Alcuni elementi sono meno stabili di altri.

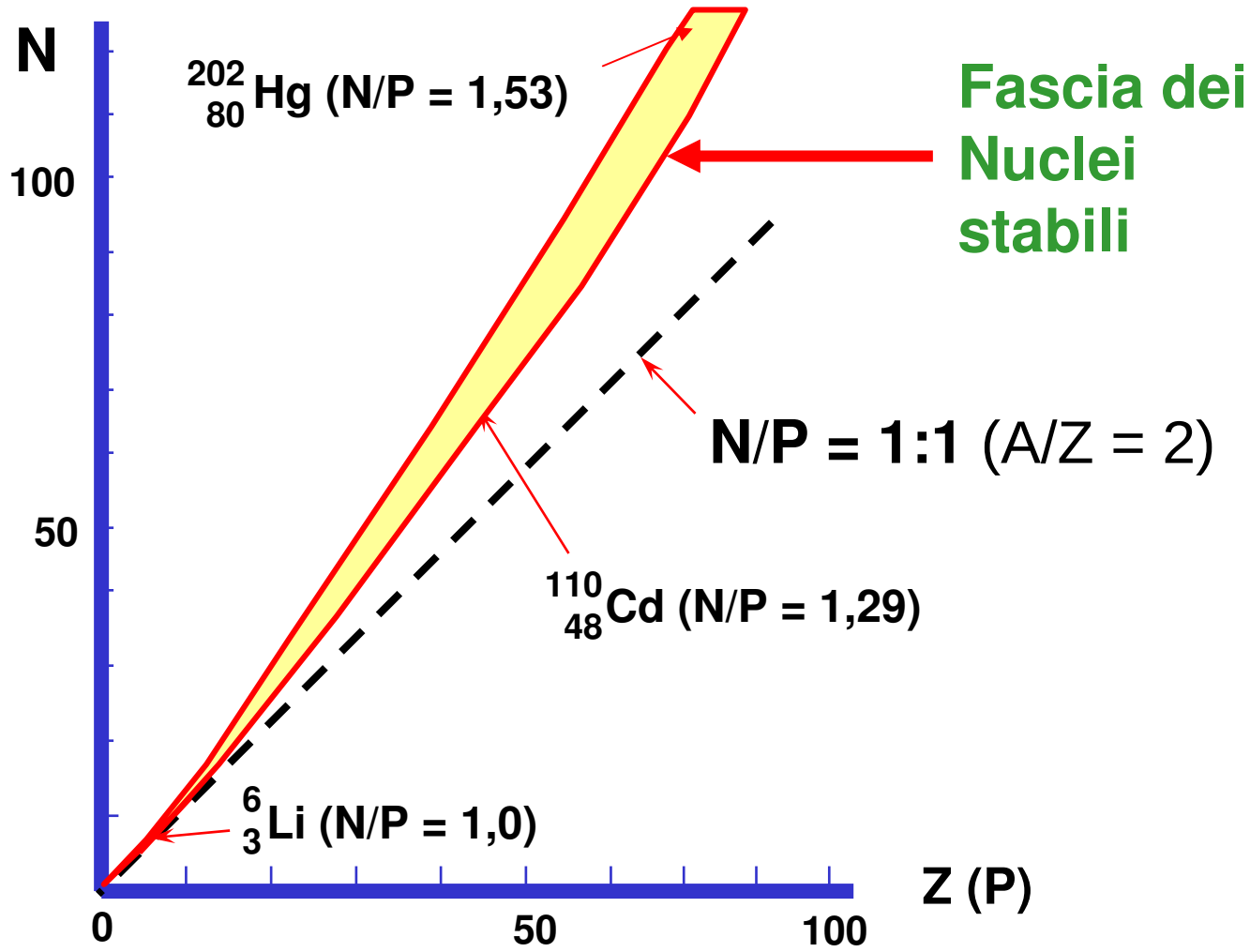
Un isotopo radioattivo decade formando un nucleo più stabile.

Decade eliminando:

- **massa (particelle alfa)**
- **carica (particelle beta)**
- **energia (raggi gamma)**

Esistono altri tipi di decadimenti ma non si verificano in natura sulla terra.

Andamento della Stabilità Nucleare (1)

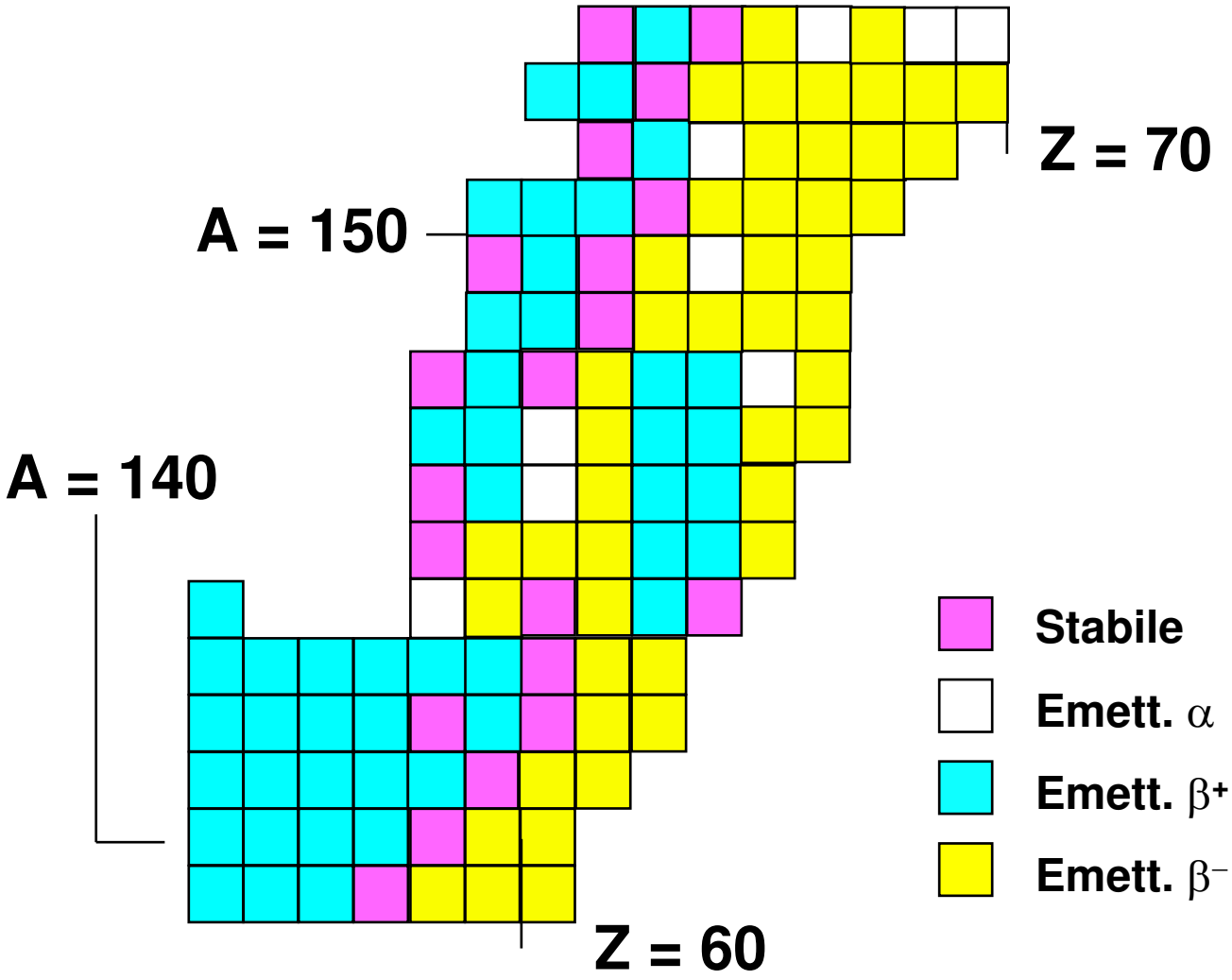


Andamento della Stabilità Nucleare (2)

p →	1	2		
n ↓	H	He	3	4
0	^{1}H	^{2}He	Li	Be
1	^{2}D	^{3}He	^{4}Li	^{5}Be
2	^{3}T	^{4}He	^{5}Li	^{6}Be
3	^{4}H	^{5}He	^{6}Li	^{7}Be
4	^{5}H	^{6}He	^{7}Li	^{8}Be
5	^{6}H	^{7}He	^{8}Li	^{9}Be
6	^{7}H	^{8}He	^{9}Li	^{10}Be
	7	^{9}He	^{10}Li	^{11}Be
	8	^{10}He	^{11}Li	^{12}Be

^{145}Gd	Instabile
^{146}Gd	1-10 giorni
^{149}Gd	10-100 giorni
^{153}Gd	100 days - 10 anni
^{148}Gd	10-10,000 anni
^{150}Gd	>10,000 anni
^{152}Gd	Naturale radioattivo
^{158}Gd	Stabile

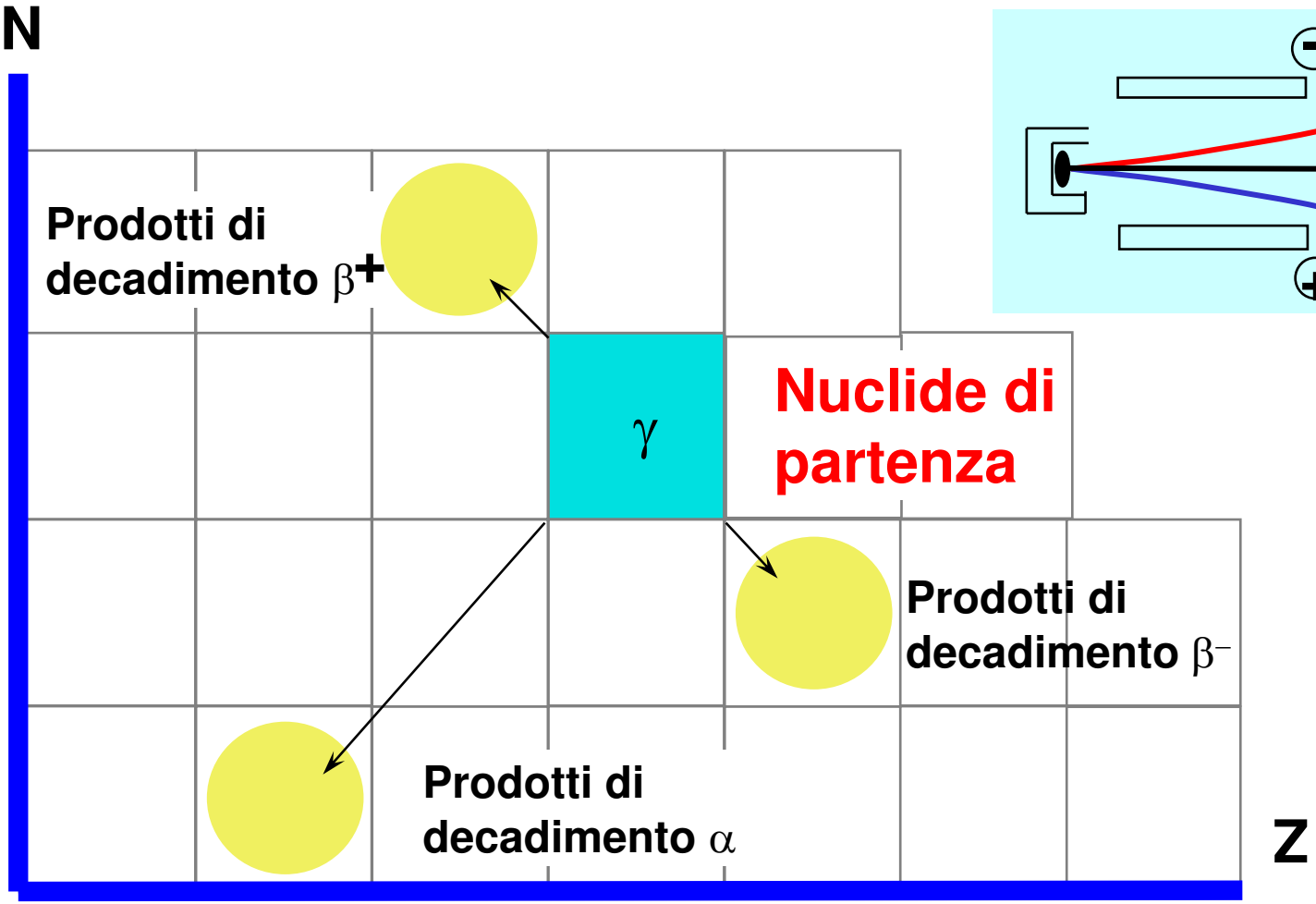
Andamento della Stabilità Nucleare (3)

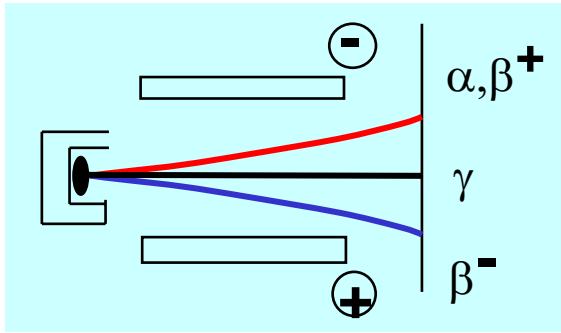


Stabilità Nucleare

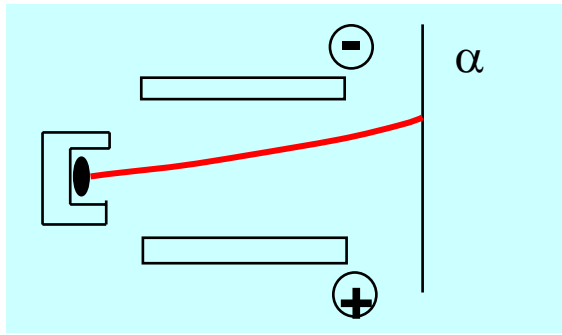
- Circa 160 nuclidi stabili hanno un numero pari di protoni e un numero pari di neutroni.
- Circa 50 nuclidi stabili hanno un numero pari di protoni e un numero dispari di neutroni.
- Circa 50 nuclidi stabili hanno un numero dispari di protoni e un numero pari di neutroni
- Solo quattro nuclidi stabili hanno un numero dispari di protoni ed un numero dispari di neutroni.
- I numeri magici di protoni o neutroni per la stabilità nucleare sono 2, 8, 20, 28, 50, 82, e 126.

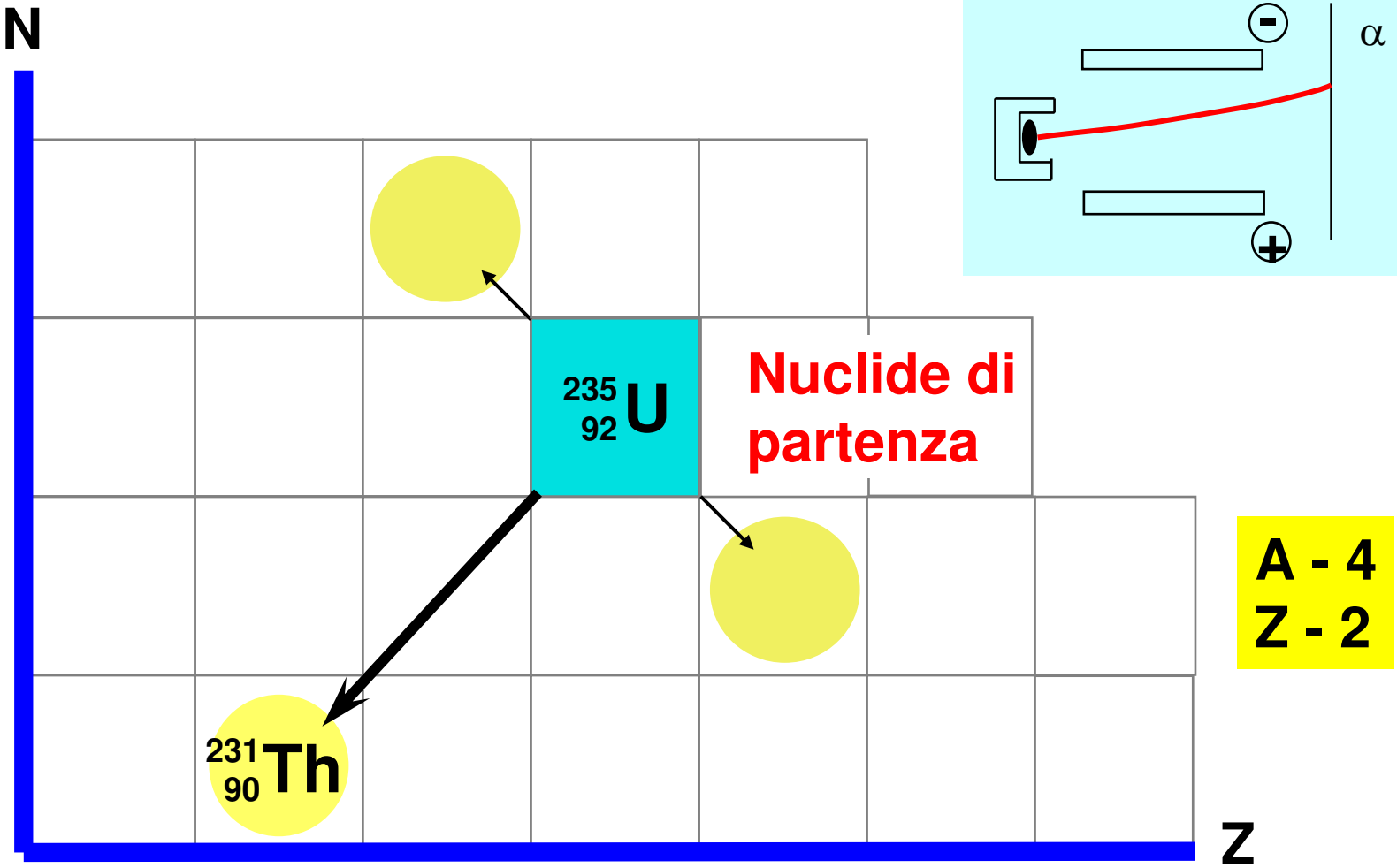
Prodotti di Decadimento Radioattivo



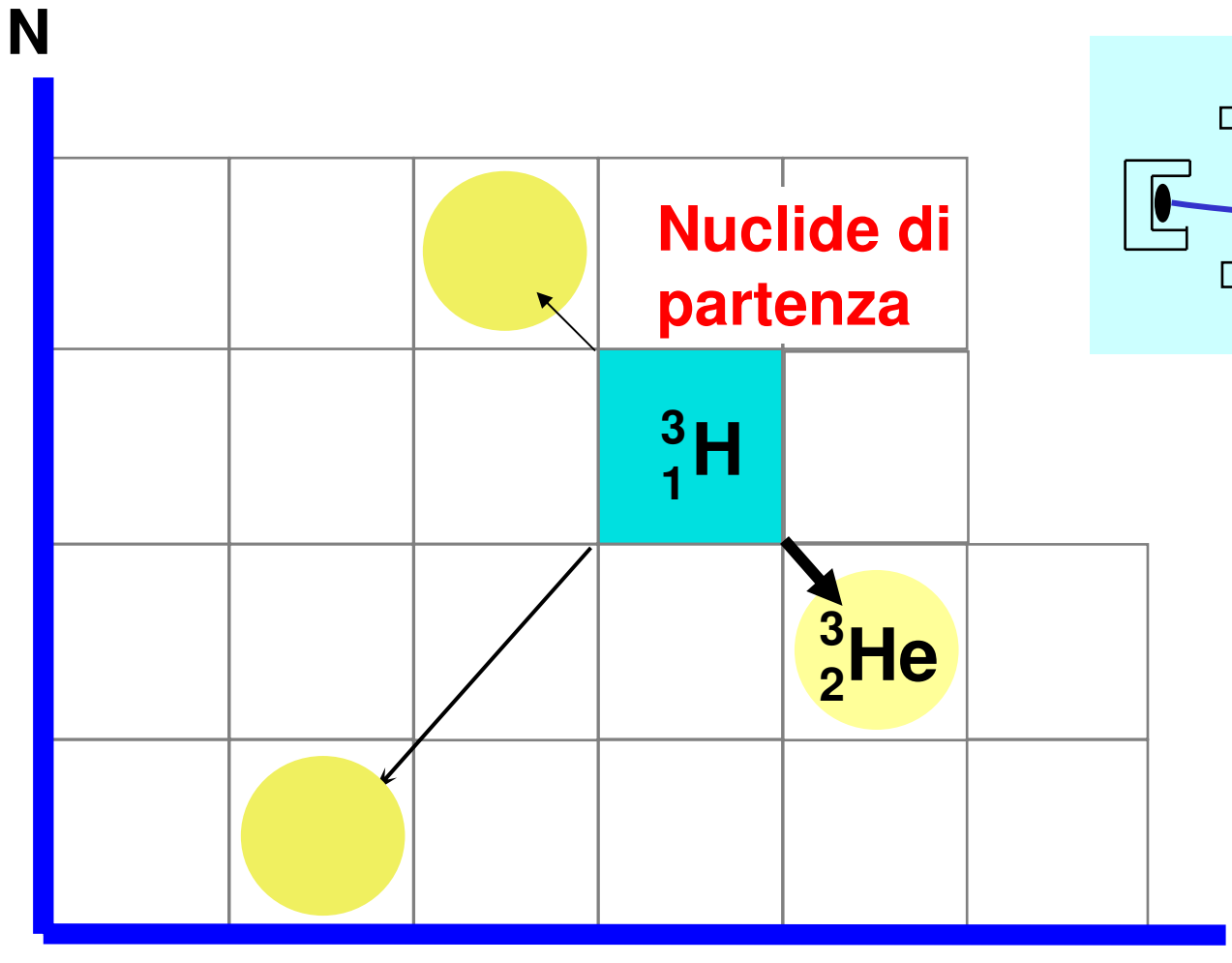


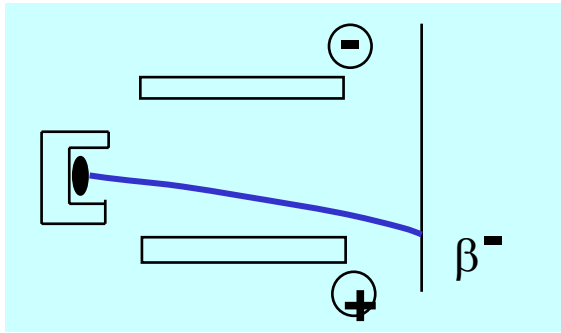
Esempio di Decadimento Alfa (α)





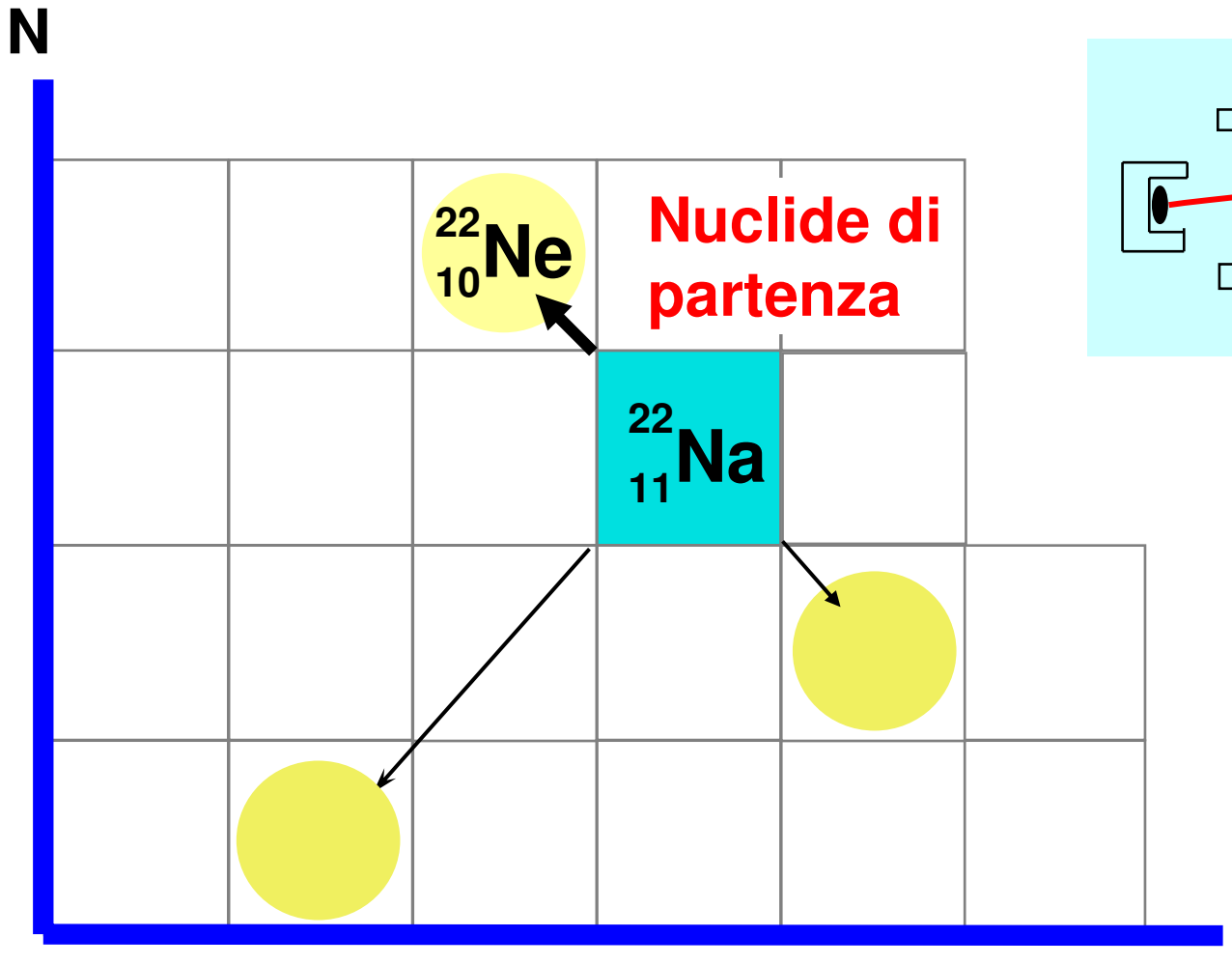
Esempio di Decadimento Beta - (β^-)

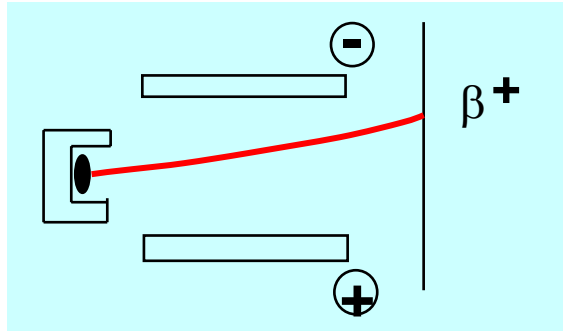




A
Z + 1

Esempio di Decadimento Beta + (β^+)





A
Z - 1

Esempio

Un campione di metallo è stato esposto a dello iodio radioattivo che è stato incorporato. Cosa succede allo iodio?

$$^{131}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\mathrm{Xe} + \beta^{-} + \gamma$$

Questa equazione è bilanciata?

Si deve controllare se la massa e la carica sono le stesse su entrambi i membri.

Esempio

$$^{131}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\mathrm{Xe} + \beta^- + \gamma$$

Massa:

53 protoni	54 protoni
78 neutroni	77 neutroni
131 massa totale	131 massa totale

Carica:

+53 cariche, protoni	+54 cariche, protoni
	-1 carica da β^-
+53 cariche totali	+53 cariche totali

E' bilanciata!

Radioattività Naturale ed Artificiale

Radioattività Naturale

- Isotopi esistenti sulla terra a seguito della modalità di formazione del nostro pianeta. Uranio
- Prodotti dai raggi cosmici provenienti al sole. Carbonio-14

Radioattività Artificiale

- Ottenuti in reazioni nucleari per fissione o fusione di nuclei. Plutonio
- Prodotti usando ciclotroni, acceleratori lineari, ecc..

Tempo di Dimezzamento

Il tempo richiesto per la scomparsa del 50% di un materiale radioattivo.

$$t_{1/2}$$

Segue una cinetica del primo ordine.

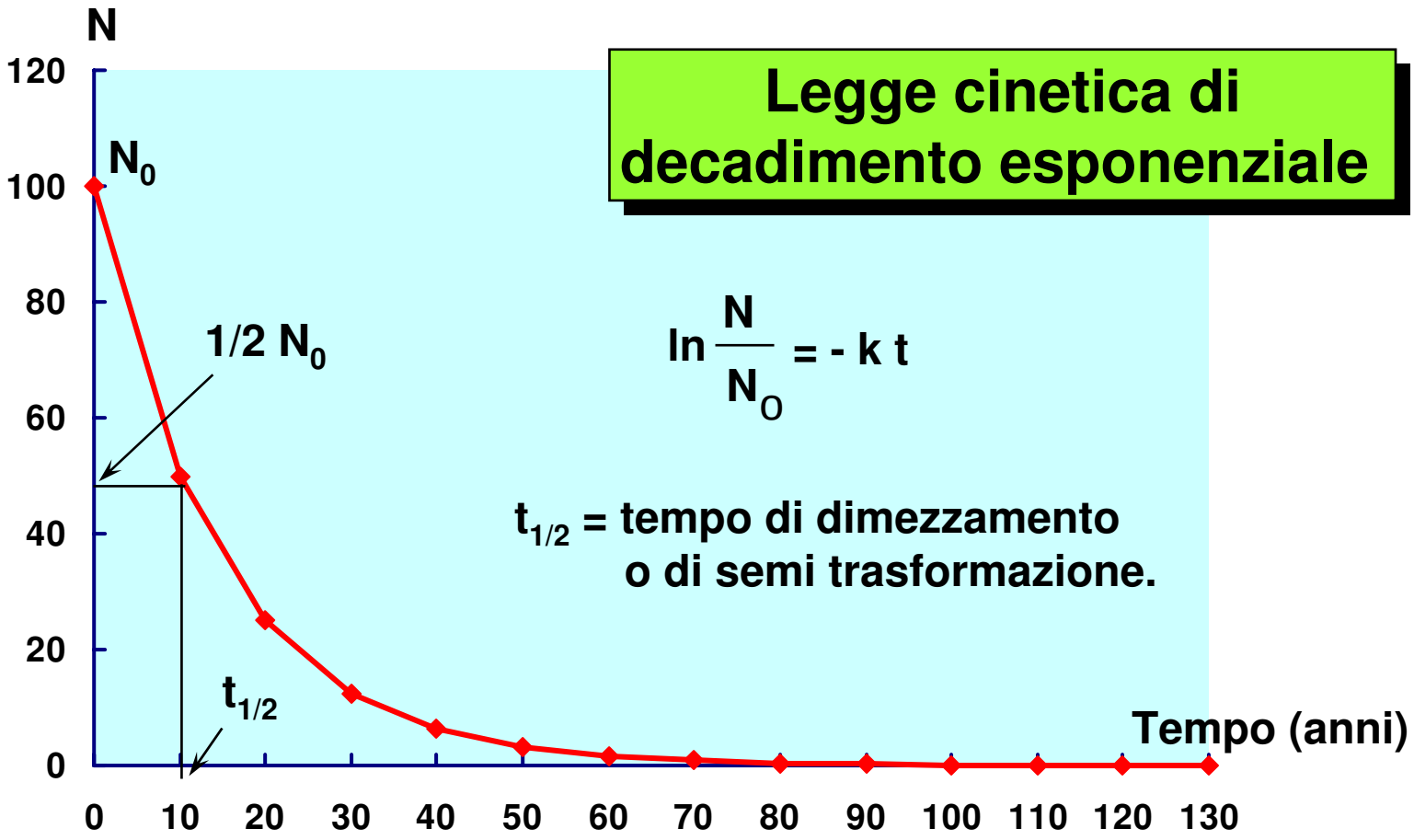
Ogni isotopo radioattivo possiede un suo tipico tempo di dimezzamento.

I tempi di dimezzamento variano da millisecondi a bilioni di anni.

Esempi di Tempi di Dimezzamento

Isotopo	Tempo di dimezzamento	Usi
Carbonio-14	**5730 anni**	Datazione di oggetti
Cobalto-60	**5.271 anni**	Trattamento del cancro
Ferro-59	**44.496 giorni**	Tracciante, vita media globuli rossi
Idrogeno-3	**12.26 anni**	Tracciante biochimico
Iodio-131	**8.040 giorni**	Tracciante, funzionalità tiroide
Potassio-40	**$1.25 \cdot 10^9$ anni**	Datazione delle rocce
Sodio-24	**14.659 ore**	Tracciante, sistema cardiovascolare
Uranio-238	**$4.51 \cdot 10^9$ anni**	Datazione delle rocce

Cinetica di Decadimento e $t_{1/2}$



Legge cinetica di decadimento esponenziale

$$\ln \frac{N}{N_O} = - k\, t$$

$t_{1/2}$ = tempo di dimezzamento o di semi trasformazione.

Esempio

Il tempo di dimezzamento del ^{63}Ni è di 100 anni. Se si hanno 100 g di ^{63}Ni quanto ne rimarrà dopo 200 anni?

Si può dedurlo dalla semplice formula:

$$\text{Quantità residua} = \frac{\text{Quantità di partenza}}{2^n}$$

Per due $t_{1/2}$ sarà: 100 g / 2^2 = 25 grammi

Esempio

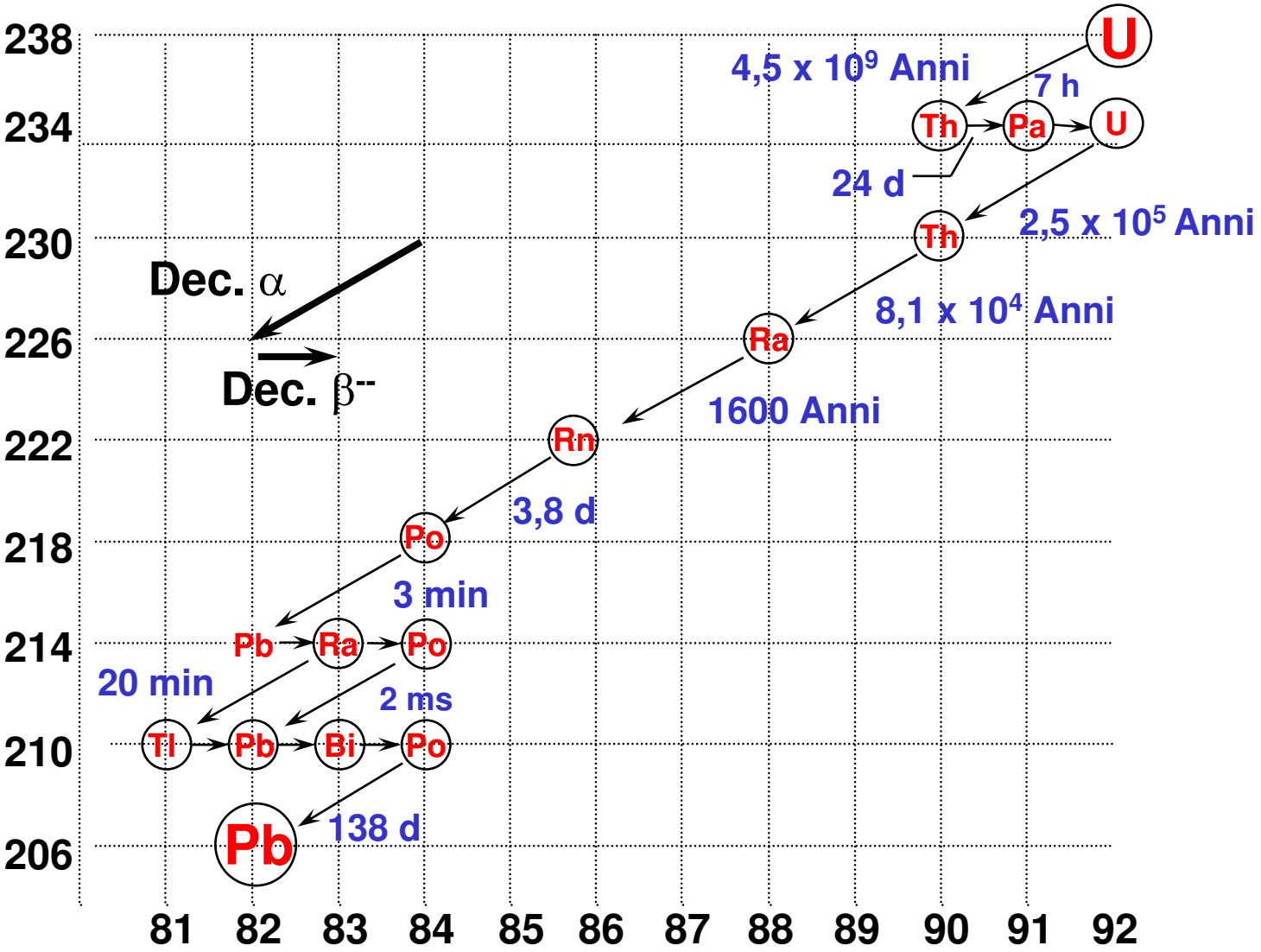
Quantità residua di ^{63}Ni

n $t_{1/2}$	grammi residui	tempo, *anni*
0	100	0
1	50	100
2	25	200
3	12,5	300
4	6,25	400
….		
10	0,0977	1000

Il decadimento richiede molto tempo (1/1000 in 10 $t_{1/2}$)

^{63}Ni viene utilizzato nei rivelatori di fumo.

Decadimento dell'Uranio-238



Energia Nucleare

Energia di Legame delle particelle nucleari

Misura la stabilità raggiunta quando protoni e neutroni si aggregano per formare un nucleo

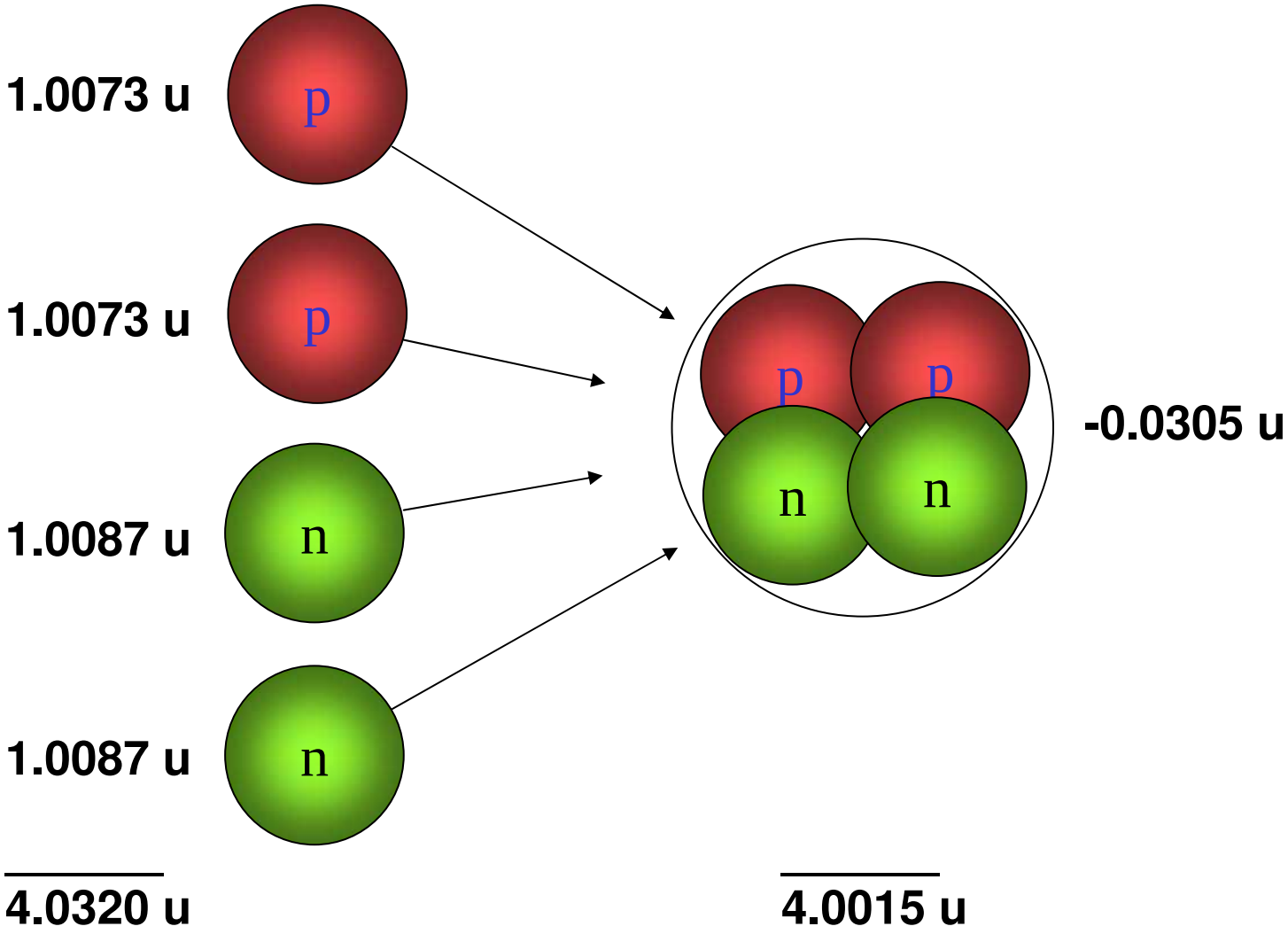
L'aggregazione di protoni e neutroni porta a perdita di massa che si trasforma in energia.

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

L'equazione è generale per valutare l'energia prodotta per qualsiasi perdita di massa. Così:

1 u = 931.5 MeV : una unità di massa atomica contiene energia equivalente a 931.5 megaelettronvolt.

Energia di Legame Nucleare per l'Elio



Energia Nucleare

Si può recuperare energia in due modi:

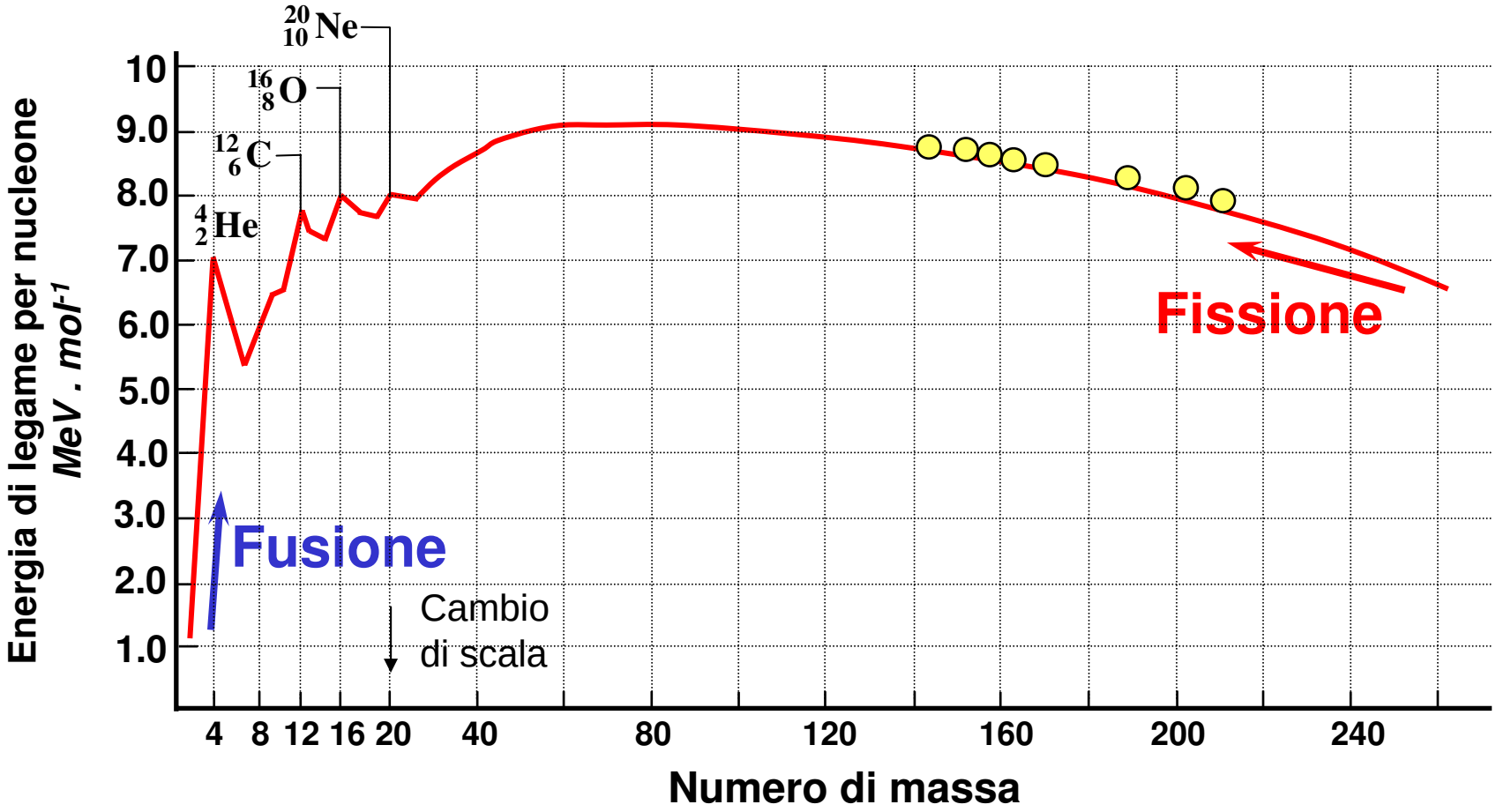
Fissione: **frammentazione di atomi**

- **Fornisce energia se il nucleo è grosso**
- **Quelli più piccoli sono più stabili**
- **Si usa nei reattori nucleari attuali**

Fusione: **aggregazione di atomi**

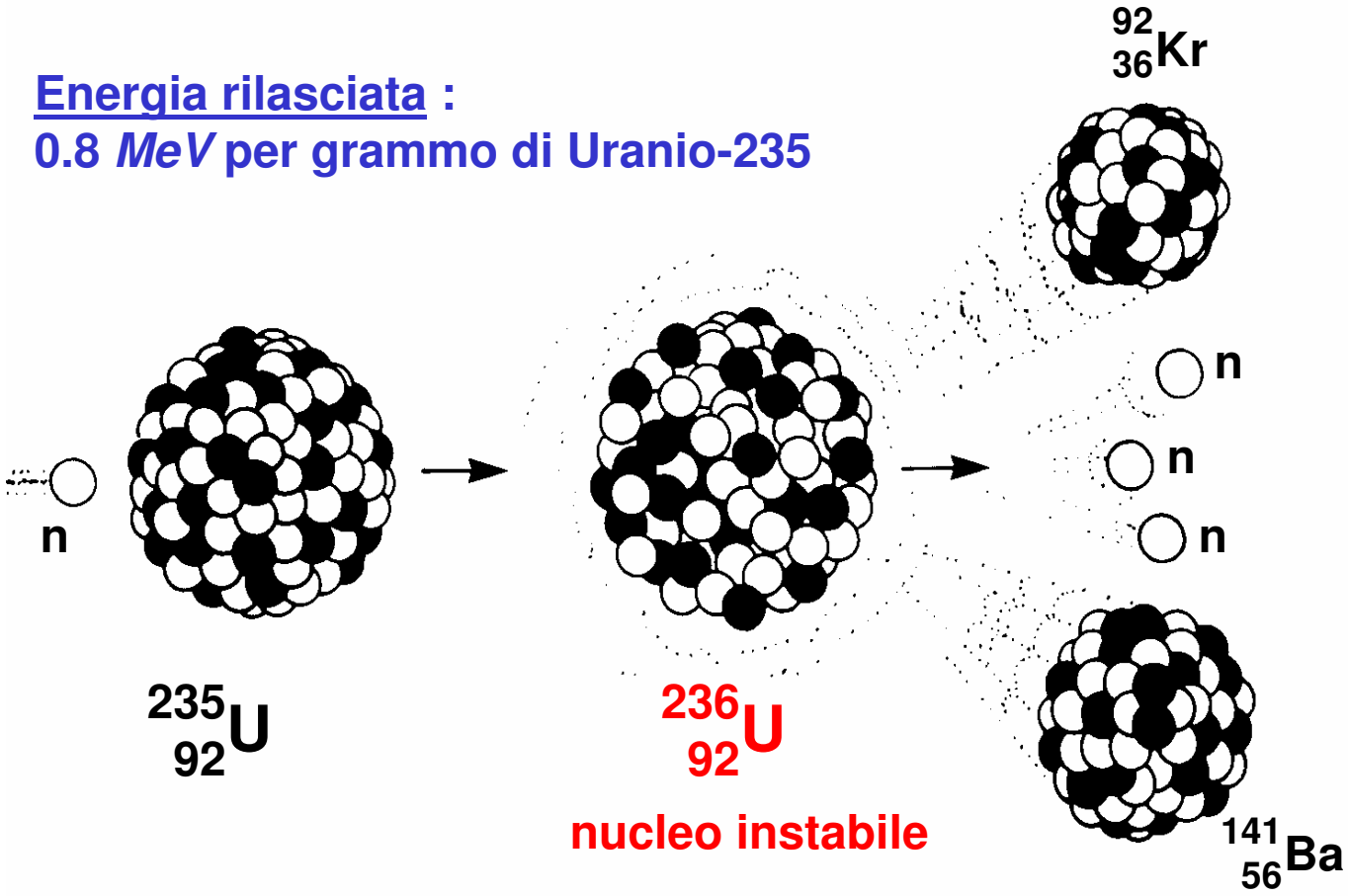
- **Fornisce energia se il nucleo è piccolo**
- **Quelli più pesanti sono più stabili**
- **E' il motore del sole e delle stelle.**

Stabilità dei Nuclei



Fissione Nucleare

Energia rilasciata :
0.8 *MeV* per grammo di Uranio-235



Energia Prodotta dalla Fissione

L'Uranio-235 viene usato come "combustibile" in reattori a fusione secondo la reazione:

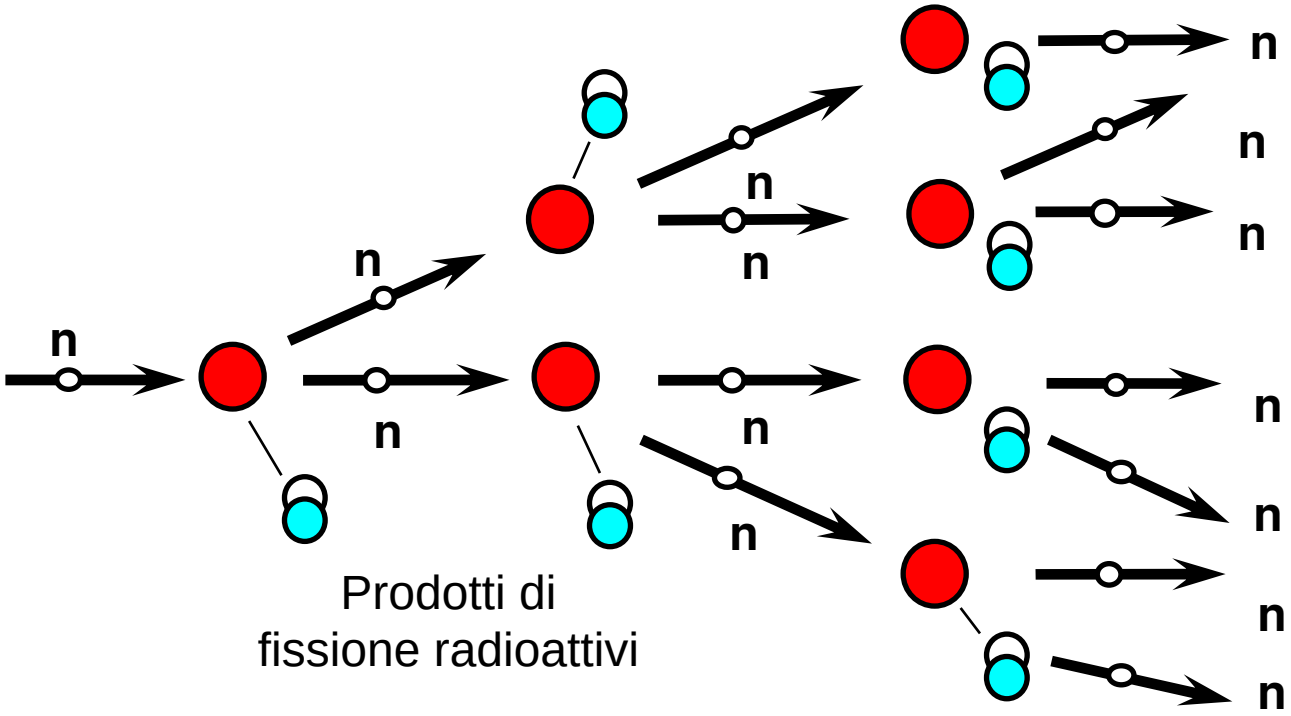
$$n + {}^{235}_{92}U \longrightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 3\,{}^{1}n + \text{energia}$$

L'energia prodotta da un atomo è circa un milione di elettron volts (eV).

100 g di ^{235}U producono una quantità di energia pari a quella rilasciata da 80 trilioni di tonnellate di tritolo.

Processi a Catena

Si instaurano quando i neutroni prodotti sono superiori a quelli decomposti o sfuggiti (neutroni iniziano e sostengono la catena).



La <u>massa critica</u> del materiale fissile per cui si auto-sostiene il processo è di 5-15 Kg nel caso del Plutonio. Altri materiali fissili impiegati come combustibili in centrali nucleari: U-235 e U-233.

Reazioni a Catena

Reazione critica

Quando si verificano fissioni in numero tale da mantenere attiva la catena

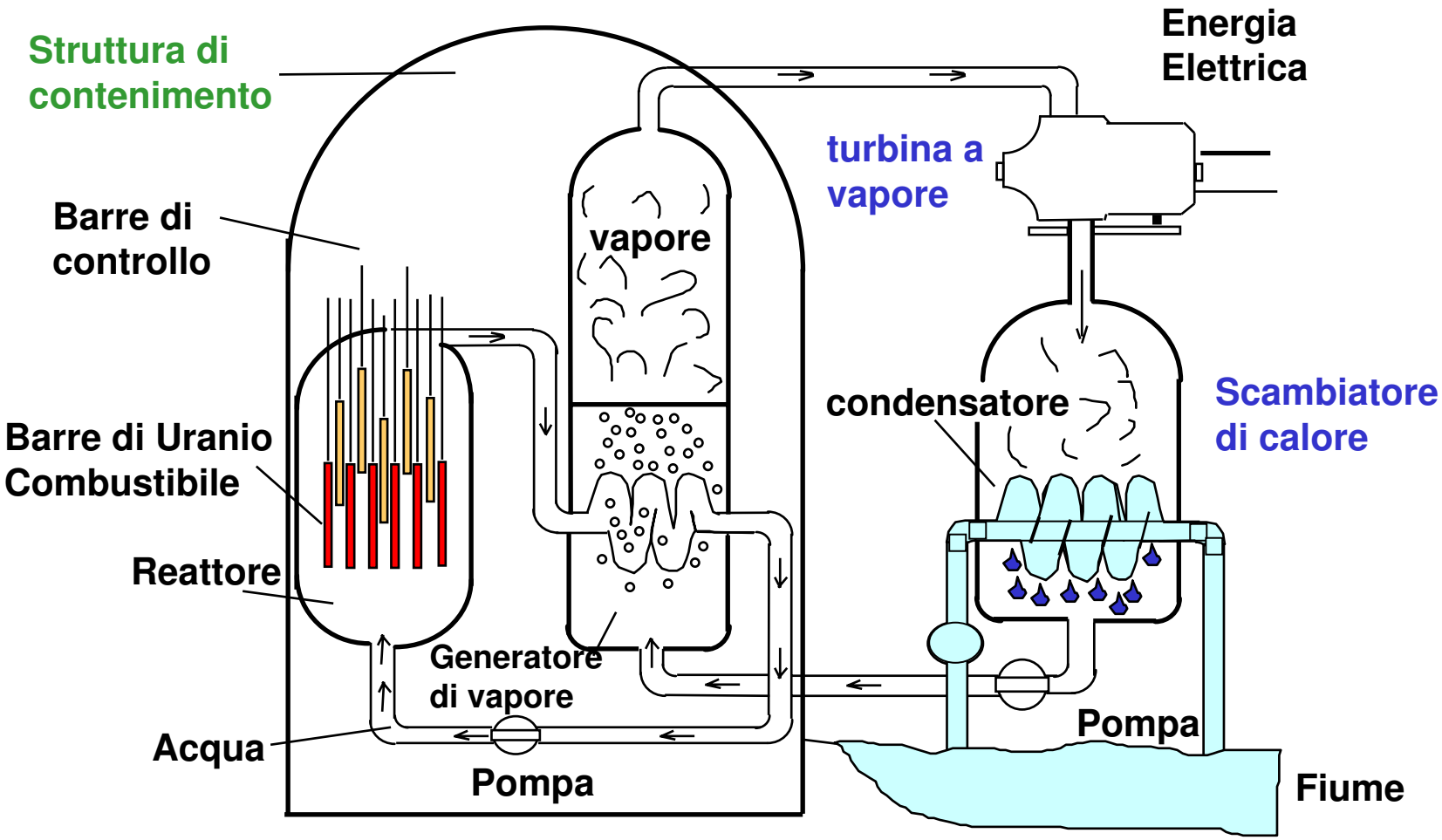
- centrali nucleari

Reazione supercritica

Quando si produce un eccesso di neutroni e la velocità del processo tende a aumentare.

- bombe nucleari

Reattori per Fissioni Nucleari



Tipi di Reattori Nucleari

Ne esistono di vari tipi in dipendenza degli anni di costruzione.

Reattori ad acqua normale

usano l'acqua normale come moderatore di neutroni e U_2O_3 come combustibile (^{235}U)

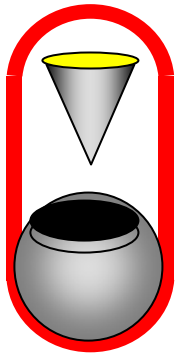
Reattori ad acqua pesante

usano acqua deuterata come moderatore e U_2O_3 come combustibile (U naturale)

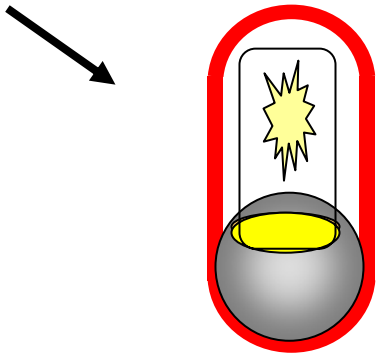
Reattori Breeder (autofertilizzanti)

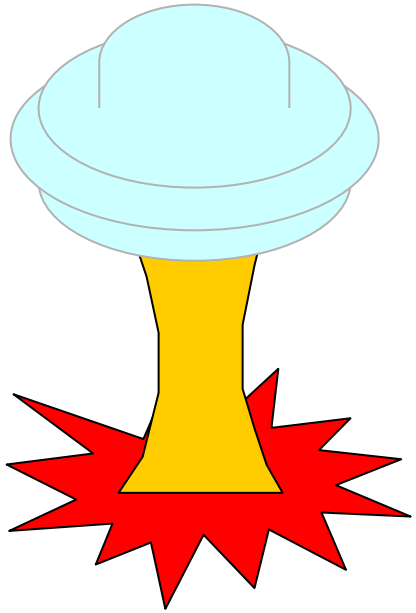
usano miscele di ^{235}U, ^{238}U e ^{239}Pu come combustibile, trasformando ^{238}U in ^{239}Pu.

Bombe Nucleari



Si usa un esplosivo convenzionale per aggregare due porzioni di U-235.





Si raggiunge così la massa critica che innesca l'esplosione.

Energia dalla Fusione

Come si è visto nel capitolo sulla nucleogenesi, anche dalla fusione di atomi si ottiene energia.

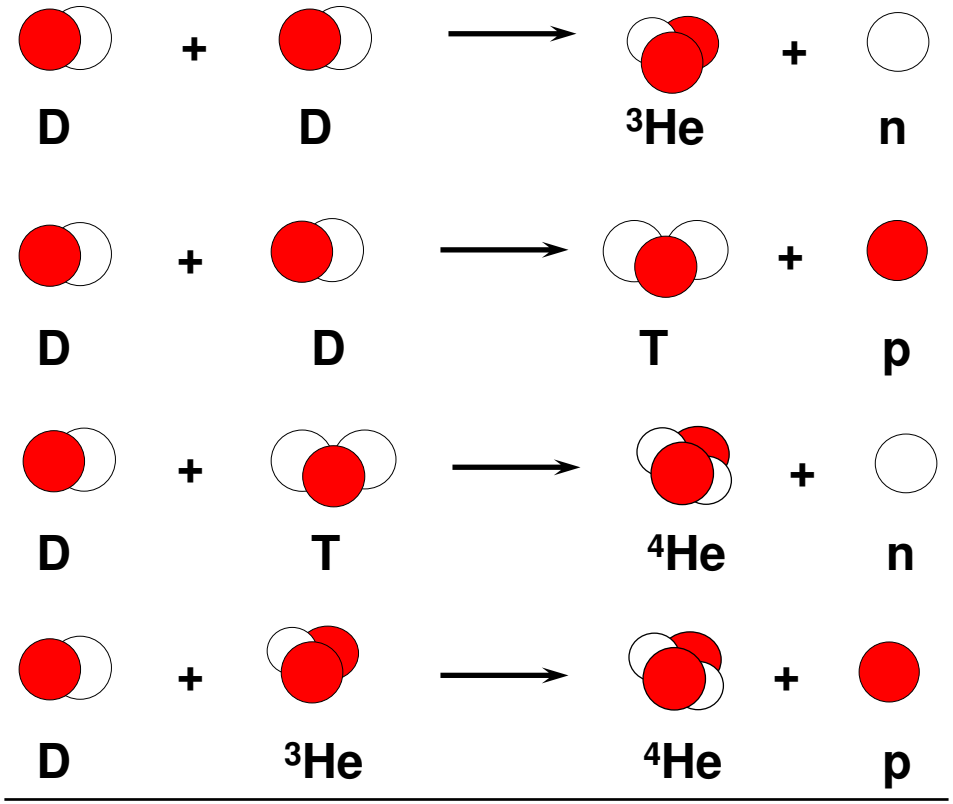
Il sole fonde l'idrogeno producendo elio.

Sulla terra si sta tentando di fondere due isotopi dell'idrogeno per ottenere elio, un processo più facile della fusione dell'idrogeno.

$$ {}_{1}^{3}H + {}_{1}^{2}H \longrightarrow {}_{2}^{4}He + {}^{1}n + 13{,}6\ MeV $$

Quando si riuscirà sarà a disposizione un combustibile probabilmente meno pericoloso di quello impiegato nelle attuali centrali nucleari.

Fusione del Deuterio



$6.3 \cdot 10^{-13}$ *J*

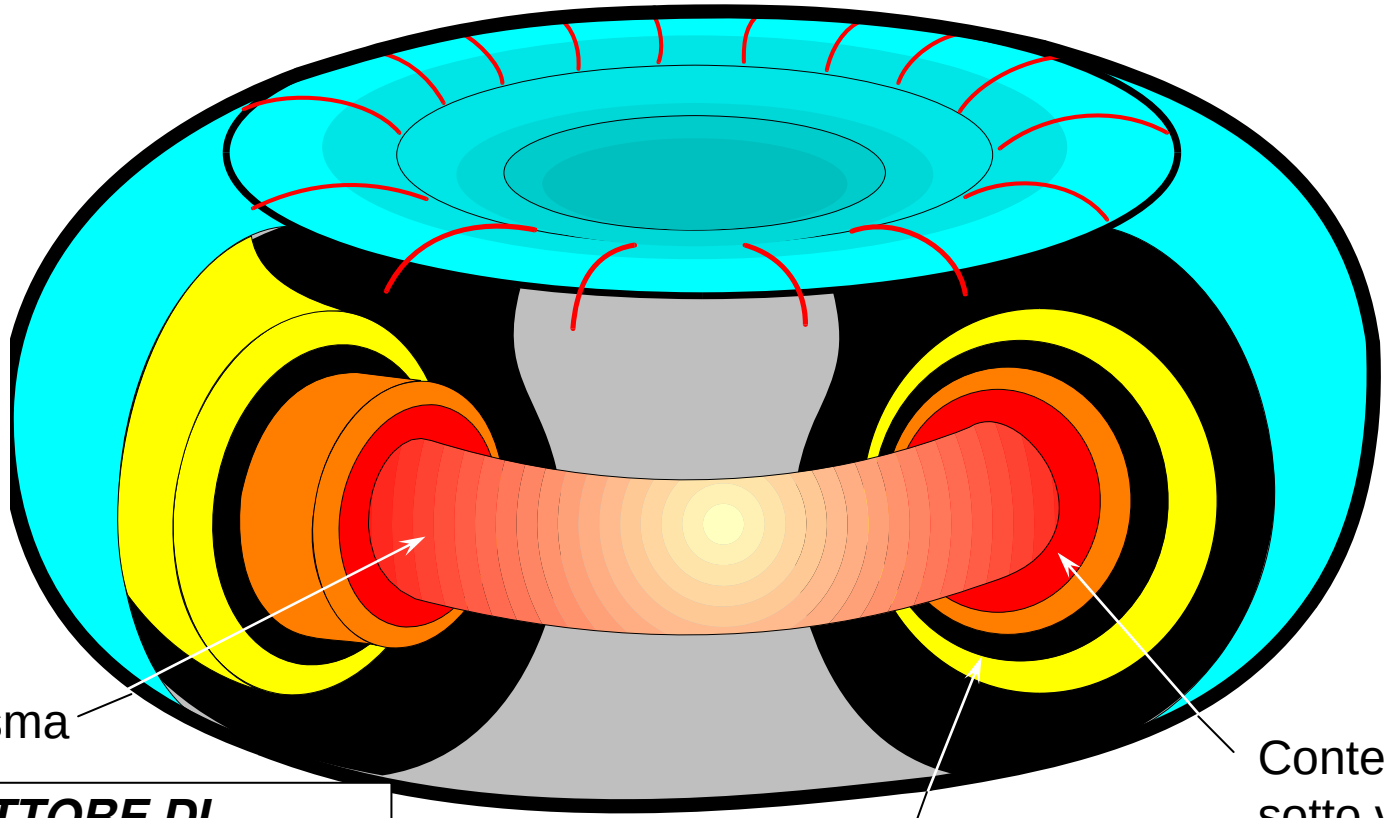
$2.8 \cdot 10^{-12}$ *J*

Energia rilasciata :
3×10^8 *kJ* per grammo di Deuterio
$= 10^9$ *kW·h*

$$6\ D \rightarrow 2\ ^4He + 2\ p + 2\ n$$

Reazione complessiva

Schema di Reattore per Fusione Nucleare



REATTORE DI FUSIONE NUCLEARE (TFTR)

Datazione con Radioisotopi

Ne esistono due tipi principali:

Geocronologia — **Si interessa degli isotopi ad alti tempi di di dimezzamento per datare i minerali.**

Datazione al carbonio — **Usa l'isotopo radioattivo carbonio-14 per datare organismi viventi morti.**

Datazione al Carbonio

Il carbonio-14 è generato in modo costante nell'atmosfera terrestre dal Sole.

$$^{14}_{7}N + {}^{1}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

Gli atomi così prodotti si combinano velocemente con l'ossigeno per dare CO_2.

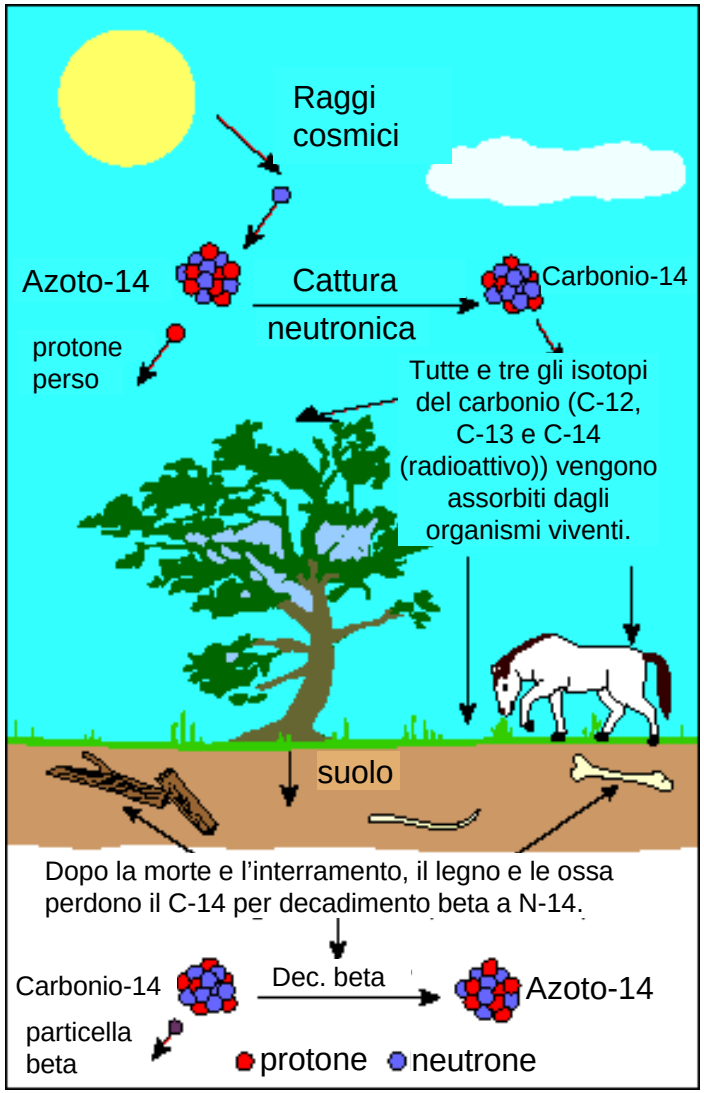
$$^{14}_{6}C + O_2 \longrightarrow {}^{14}_{6}CO_2$$

Datazione al Carbonio

Le piante e le alghe fissano la CO_2 mediante la fotosintesi clorofilliana in zuccheri e proteine. Queste sono il cibo di animali erbivori, a loro volta mangiati da quelli carnivori (catena alimentare).

- **Alla loro morte, il ^{14}C degli esseri viventi decade con $t_{1/2}$ di 5760 anni**
- **Sulla base della quantità residua di ^{14}C si può stabilire la data di morte del campione.**
- **Il metodo è valido nell'intervallo di tempo 1000-20000 anni.**
- **Il metodo è ottimale per datare i manufatti umani**

Datazione al Radiocarbonio



Il metodo della datazione al radiocarbonio fu sviluppato nel 1940 da Willard F. Libby e colleghi all'Università di Chicago. Successivamente si sviluppo nel più potente metodo di datazione di manufatti ed eventi geologici del tardo Pleistocene ed Olocene di circa 50,000 anni di età. Il metodo del radiocarbonio si applica in molti e diversi campi scientifici, inclusa l'archeologia, la geologia, l'oceanografia, l'idrologia, la scienza dell'atmosfera, e la paleoclimatologia. Libby ricevette il Premio Nobel in Chimica nel 1960.

Domande

Analizzando la figura precedente rispondere alle seguenti domande:

1. Il numero di massa atomica (somma di protoni e neutroni nel nucleo si un atomo) per N-14 e C-14 è lo stesso. Quanti protoni possiede l'N-14 e quanti il C-14?

   14 ciascuno

   7 e 7

   6 e 8

   7 e 6

   8 e 6

2. C-14 si forma dall'interazione dei raggi Cosmici con N-14 per _____ e C-14 ritorna a N-14 per _____

   decadimento beta e cattura neutronica

   perdita di elettrone e cattura elettronica

   cattura neutronica e decadimento beta

   cattura protonica in entrambi i casi

   non si sa

Altre Applicazioni di Radioisotopi

Molte sorgenti radioattive trovano applicazioni in medicina ed in altri settori scientifici.

Esempi significativi sono:

- **Trattamento del cancro**
- **Traccianti**
- **“Imaging”**
- **Metodi non distruttivi di indagini sui materiali.**
- **Identificazioni strutturali**
- **Meccanismi di reazione**

Applicazioni Mediche

Terapia del cancro

- Le radiazioni sono in grado sia di produrre che di curare il cancro.
- Le radiazioni provocano la rottura delle molecole nelle cellule (ionizzazione)
- I danni più gravi si realizzano quando viene interessato il DNA
- L'effetto è più spiccato su cellule in rapida crescita.

Applicazioni Mediche

Cancro **Caratterizzato da una crescita rapida e fuori controllo di cellule.**

Le radiazioni danneggiano di più le cellule cancerose che quelle sane.

Esempi

Perdita di capelli. **I capelli costituiscono un tessuto in rapida crescita, molto sensibile alle radiazioni**

Midollo osseo. **Un altro tessuto facilmente coinvolto nei radiotrattamenti**

Esempi di Trattamenti con Radioisotopi

Bombardamento esterno

^{60}Co - si espone l'area interessata ai raggi γ .

Impianto

^{182}Ta - usato come spira, trattamento dell'occhio.

^{137}Cs - usato in un catetere espandibile nel trattamento della vescica.

Terapia interstiziale

^{196}Au - iniettato direttamente nel tumore.

Irraggiamento interno

^{131}I - per ingestione nel trattamento della tiroide.

Traccianti Nucleari

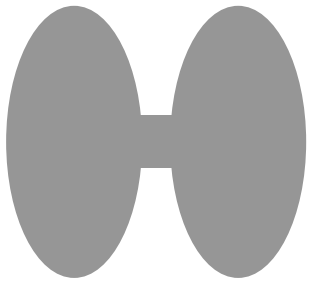
Le tecniche di misurazione delle radiazioni sono MOLTO sensibili.

Si può introdurre una piccola quantità di un materiale radioattivo e stabilire dove si distribuisce (in un corpo, in un fiume, ecc.) - Tracciante

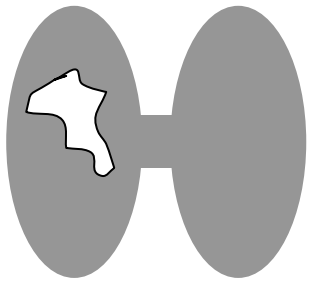
Molto usato per valutare piccole quantità di composti in un organismo vivente
- Test Radioimmunologici

Esempio di Tracciante

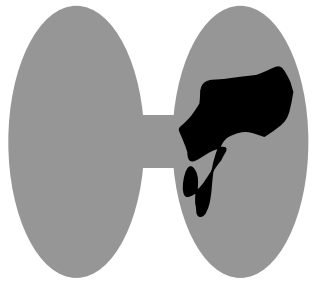
Lo iodio-131 è usato per valutare la funzionalità della tiroide.



Tiroide normale



Tumore benigno



Cancro

Altri Traccianti Usati in Medicina

^{99}Tc

- **Rivela i tessuti necrotici del cuore.**
- **Valuta la funzione renale.**

^{201}Tl

- **Usato per valutare il flusso sanguigno nel cuore.**

Molti altri radioisotopi sono utilizzati associati con l'imaging CT e MRI.

- **Variano in funzione dell'organo da testare.**

Determinazioni Strutturali (Es. $S_2O_3^{2-}$)

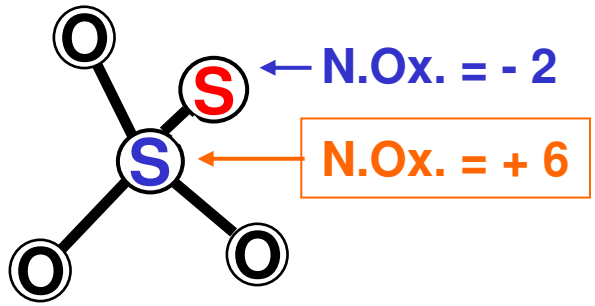
Equilibrio di preparazione dello ione tiosolfato:

$$SO_3^{2-}{}_{aq} + 1/8\ S_8\downarrow \xrightarrow[H^+]{OH^-} S_2O_3^{2-}{}_{aq}$$

Utilizzando zolfo contenente l'isotopo radioattivo S-35 uno dei due atomi di zolfo viene "marcato". Poiché tutto lo zolfo per trattamento acido di $S_2O_3^{2-}$ si trova nello zolfo precipitato, si conclude che la struttura non è simmetrica (S in stati di ox. diversi).

no

si



Indagini Meccanicistiche

La marcatura con adatti isotopi si usa in sistemi chimici o biologici per indagini meccanicistiche:

- **sequenza di trasformazione di un composto in altri (catene metaboliche es. CO_2 - zucchero)**
- **cinetica di scambio di un legante ($[ML_n]$)**
- **effetto isotopico (H/D)**
- **struttura di intermedi di reazione**

Esempio

$$[M(H_2O)_6]^{3+} + H_2O^* \leftrightarrow [M(H_2O)_5(H_2O)^*]^{3+} + H_2O$$

M = La
$k = 10^8$ l·mol^{-1}s^{-1}

M = Cr
$k = 10^{-6}$ l·mol^{-1}s^{-1}

Esposizione alle Radiazioni e Salute

Fattori che influenzano il grado di esposizione:

- **Entità del tempo di dimezzamento**
  - **Gli isotopi che decadono più rapidamente sono più pericolosi.**
- **Schermi**
  - **Forniscono una protezione bloccando la radiazione.**
- **Tipo di radiazione**
  - **Alcuni tipi sono peggiori di altri (es. g).**
- **Area esposta**
  - **L'esposizione delle mani è meno dannosa di quella delle ovaie.**

Schermi per Radiazioni

Particelle alfa

Bloccate da 1 cm di aria.

Particelle beta

Bloccate da 1 mm di alluminio.

Raggi gamma

Le più penetranti. Richiedono cemento e piombo per fornire adeguata protezione.

Raggi X

Simili ai raggi gamma, ma meno penetranti.

Altri Fattori

Distanza dalla sorgente della radiazione

L'intensità diminuisce con la distanza.

Se l'esposizione ad 1 metro è di 100 rem, sarà di
50 rem a 2 metri
25 rem a 4 metri

Tempo di esposizione

Gli effetti sono cumulativi

Monitoraggio delle Radiazioni

Esposizione alle radiazioni

- Misura dell'esposizione in "sicurezza"
- Requisiti di sicurezza (normati da leggi)

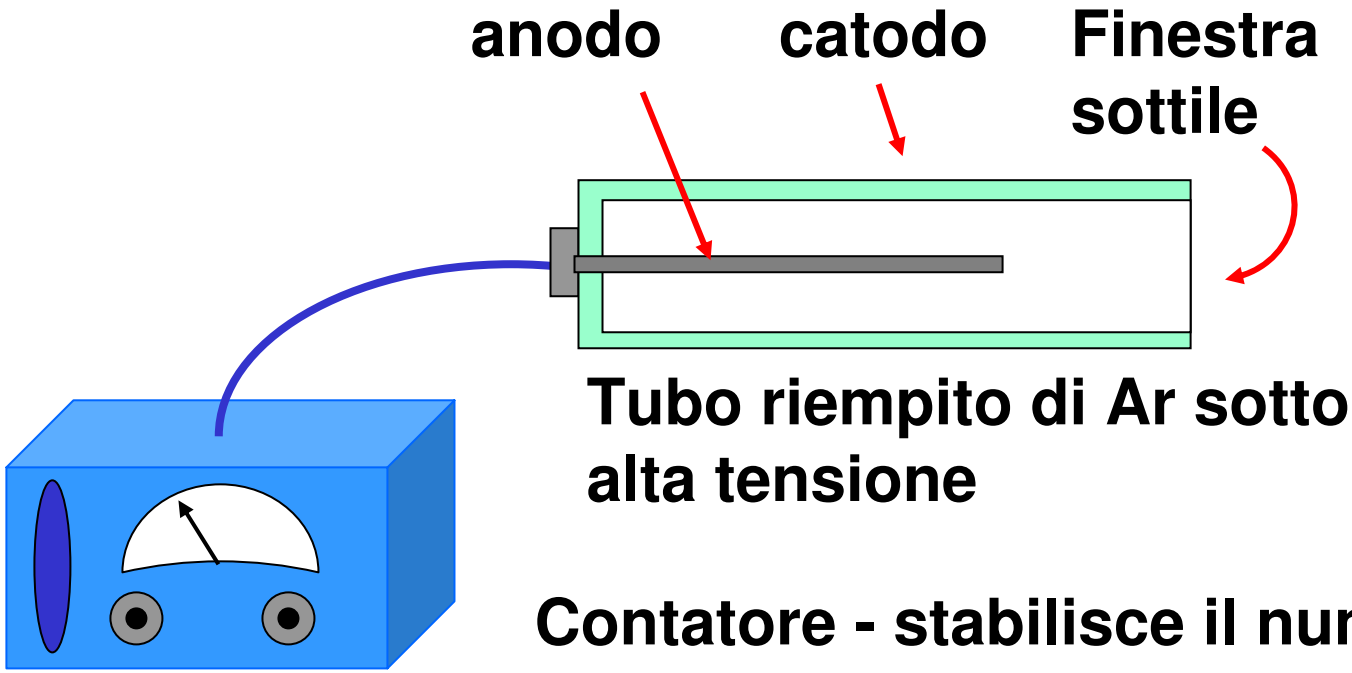
Misura dell'esposizione

- "Imaging" fotografico
- "Imaging" computerizzato
- Contatore Geiger
- Rivelatori a pellicola film

Camere a nebbia

- Una scia luminosa viene prodotta quando le particelle attraversano un vapore.

Rivelatore di Sicurezza

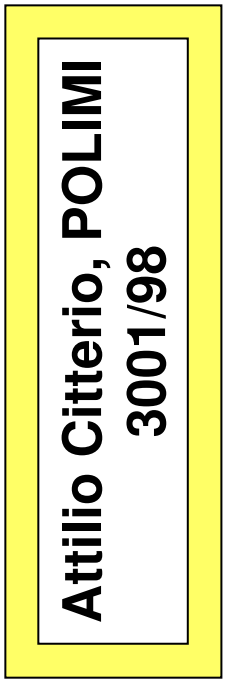


Tubo riempito di Ar sotto alta tensione

Contatore - stabilisce il numero di colpi/minuto

Valido per monitorare aree o zone ad alta emissione.

Film Badges



Ogni badge contiene una striscia di pellicola che è sensibile all'esposizione alle radiazioni.

E' di varie forme in funzione dell'area da monitorare.

Valida solo per radiazioni gamma e X.

Unità di Radiazione

curie La quantità di materiale radioattivo che produce $3{,}7 \cdot 10^{10}$ disintegrazioni/secondo

roentgen misura gli ioni che la radiazione produce

- Raggi X
- Raggi gamma

rad dose di radiazione assorbita, tiene conto del tipo di radiazione

rem rad equivalente per l'uomo, usato per descrivere il danno biologico.

Effetti della Radiazioni sulla Salute

Ricadono in due classi generali

Danni somatici

- **cronici (cancro)**
- **acuti (sindrome da radiazione)**

Danno genetico

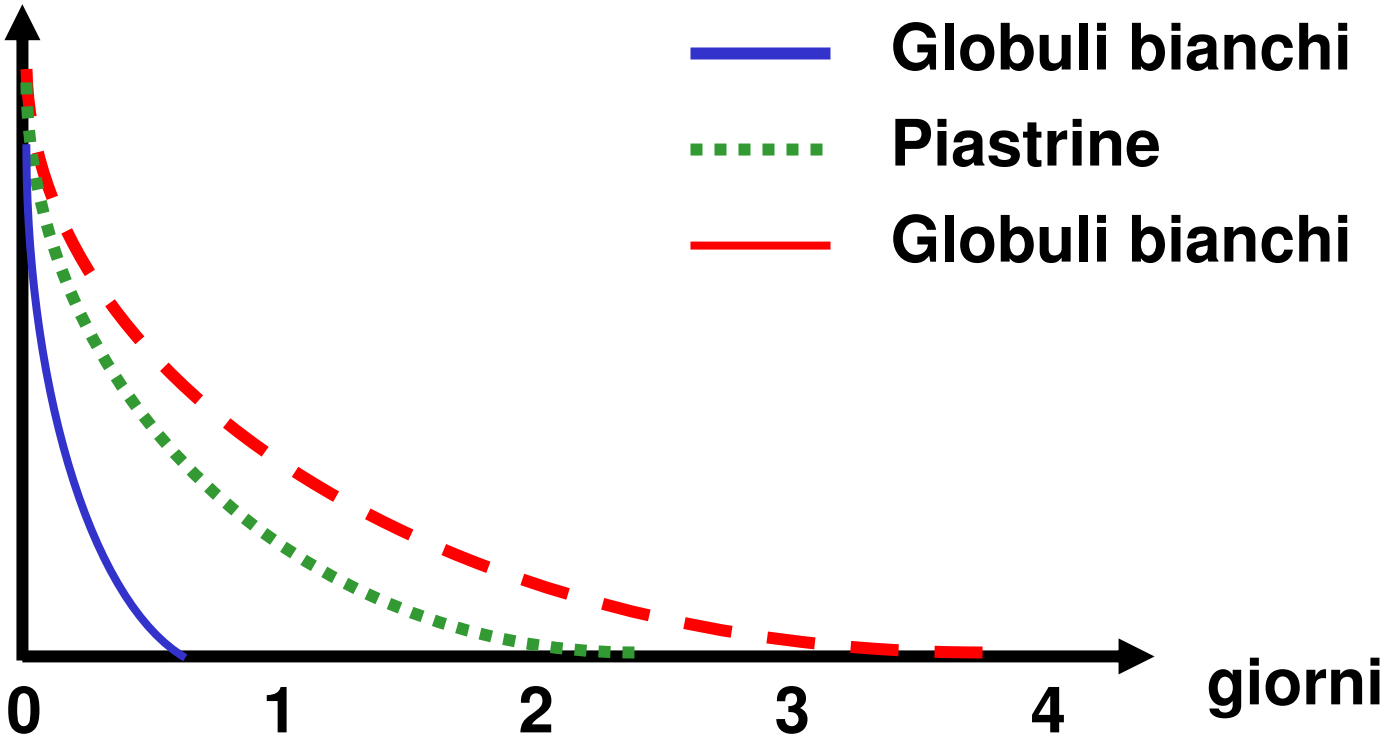
- **Altera il materiale genetico.**
- **Può portare a mutazioni nella prole**

Sindrome Acuta da Radiazione

LD_{50} per l'uomo è di 400-500 rads.

Livelli, rem	Effetti osservati
sotto i 100	Nessun segno di sindrome.
100-500	50 % di sopravvivenza perdita di capelli tassi ematici alterati.
500-700	Oltre agli effetti sopra riportati, distruzione midollo spinale perdita piastrine, RBC e WBC (36 d).
900-1200	Vomito, diarrea. Infezioni (10 d).
5000	Inoltre, ustioni di terzo grado (3 d).
12000	Perita di fluidi. Morte in 36 ore.

Cause della Morte da Radiazione



POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

I Componenti della Materia - Nomenclatura

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

I Componenti della Materia

- **Formule e Massa molecolare (formula)**
- **Nomenclatura composti binari**
- **Nomenclatura ossoanioni e acidi**
- **Nomenclatura ioni complessi**

Formule

***Formule Chimiche*: rappresentano il numero e tipo di elementi presenti per unità di sostanza.**

Esistono 3 tipi di formule chimiche : empirica, molecolare, e strutturale.

***Formula Empirica* : indica i numeri relativi di atomi di ciascun elemento in un composto. E' il più semplice tipo di formula derivato dalle masse degli of elementi componenti.**

Per esempio, la formula empirica del perossido di idrogeno è HO, indicando un rapporto 1:1 tra il numero degli atomi di H e di O.

Formula Molecolare

Formula Molecolare **: rappresenta il numero reale di atomi di ciascun elemento presente in una singola molecola di un composto.**

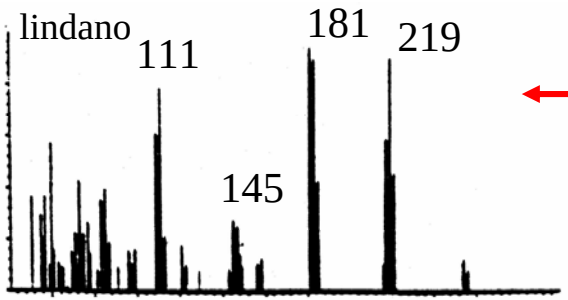
La formula molecolare del perossido di idrogeno è H_2O_2.

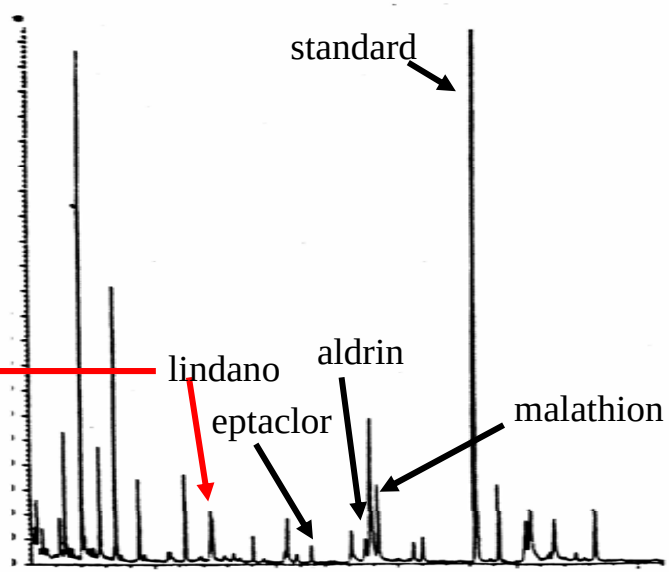
Ciò indica che in realtà esistono due atomi di H e due atomi di O in ogni molecola di questa sostanza.

Le formule molecolari possono essere multipli delle formule empiriche.

Determinazione del Peso Molecolare

Gas Cromatografo - Spectrometro di Massa





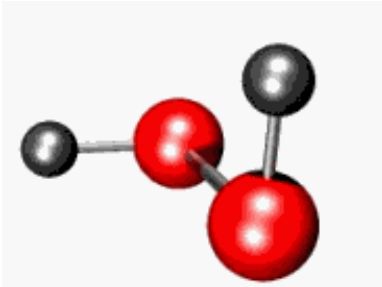
Formula di Struttura

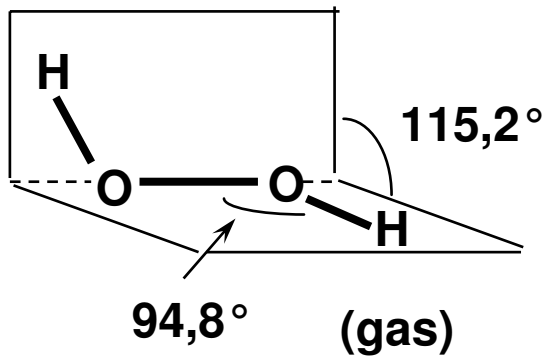
Una *formula di struttura* precisa il numero di atomi di ciascun tipo e i relativi legami che li legano.

Rappresenta la disposizione relativa degli atomi nella molecola come effettivamente esiste (indicazioni spaziali!).

La formula strutturale del perossido di idrogeno è in forma semplificata quella a sinistra e nella corretta disposizione spaziale in fase gas quella di destra :

H-O-O-H





Cariche sugli Ioni del Gruppo A

Gli elementi nello stesso gruppo della tabella periodica generalmente portano la stessa carica ionica.

Per esempio, il gruppo 1A forma ioni con carica +1 :

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+

Il Gruppo 2A forma ioni can carica +2 : Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

Il Gruppo 6A: S^{2-} , O^{2-}

In breve:

N° gruppo = *carica* dello *ione per cationi del GRUPPO A.*

*(*N° gruppo -8) = *carica* dello *ione per anioni del GRUPPO A.*

Alcuni Comuni Ioni Monoatomici degli Elementi

PERIODO	IA 1	IIA 2	IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	------- VIIIB -------- 8 9 10	IB 11	IIB 12	3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	H^+														H^-	
2	Li^+												N^{3-}	O^{2-}	F^-	
3	Na^+	Mg^{2+}									Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-	
4	K^+	Ca^{2+}				Cr^{2+} Cr^{3+}	Mn^{2+} Mn^{3+}	Fe^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Co^{3+}	Ni^{2+}	Cu^+ Cu^{2+}	Zn^{2+}				Br^-	
5	Rb^+	Sr^{2+}								Ag^+	Cd^{2+}		Sn^{2+} Sn^{4+}		I^-	
6	Cs^+	Ba^{2+}									Hg_2^{2+} Hg^{2+}	Tl^+	Pb^{2+} Pb^{4+}	Bi^{3+}		
7																

Nomi di Comuni Ioni Monoatomici

Cationi			*Anioni*		
Carica	Formula	Nome	Carica	Formula	Nome
1+	H^+	idrogeno	1-	H^-	idruro
	Li^+	litio		F^-	fluoruro
	Na^+	sodio		Cl^-	cloruro
	K^+	potassio		Br^-	bromuro
	Cs^+	cesio		I^-	ioduro
	Ag^+	argento			
2+	Mg^{2+}	magnesio	2-	O^{2-}	ossido
	Ca^{2+}	calcio		S^{2-}	solfuro
	Sr^{2+}	stronzio			
	Ba^{2+}	bario			
	Zn^{2+}	zinco			
	Cd^{2+}	cadmio			
3+	Al^{3+}	alluminio	3-	N^{3-}	nitruro

Alcuni Metalli che Formano Più di Uno Ione Monoatomico

Elemento	*Formula Ione*	*Name Sistematico*	*Nome Comune (d'uso)*
Cromo	Cr^{2+}	cromo(II)	cromoso
	Cr^{3+}	cromo(III)	cromico
Cobalto	Co^{2+}	cobalto(II)	
	Co^{3+}	cobalto(III)	
Rame	Cu^{+}	rame(I)	rameoso
	Cu^{2+}	rame(II)	rameico (en. Cupric)
Ferro	Fe^{2+}	ferro(II)	ferroso
	Fe^{3+}	ferro(III)	ferrico
Piombo	Pb^{2+}	piombo(II)	
	Pb^{4+}	piombo(IV)	
Manganese	Mn^{2+}	manganese(II)	
	Mn^{3+}	manganese (III)	
Mercurio	Hg_2^{2+}	mercurio(I)	mercuroso
	Hg^{2+}	mercurio(II)	mercurico
Stagno	Sn^{2+}	stagno(II)	stannoso
	Sn^{4+}	stagno(IV)	stannico

Nomenclatura dei Composti Ionici

Per i composti ionici, il nome dell'anione precede quello del catione seguito dal prefisso "di" (in inglese catione anione)

Regole per assegnare un nome ai composti di ioni manoatomici:

- Il nome del catione coincide con quello del metallo.
- Il nome dell'anione prende la radice del nome del non metallo e si aggiunge il suffisso "uro".
- I nomi "comuni" o "volgari" dei metalli che formano ioni monoatomici multipli finiscono o con il suffisso "-ico" o "-oso". Il suffisso "-ico" si riferisce sempre allo ione con la carica positiva superiore.

Esempi

Assegnare il nome ai composti formati da:

Litio e azoto

Nitruro di Litio (Litium nitride)

Rubidio e bromo

Bromuro di Rubidio

Ossigeno e stronzio

Ossido di Stronzio

Zolfo e bario

Solfuro di Bario

Alluminio e cloro

Cloruro di Alluminio

Calcio e fluoruro

Fluoruro di Calcio

Formule Ioniche

Poiché i composti ionici sono sostanze composte da reticoli di ioni di carica elettrica opposta anziché da singole molecole, si impiega l'unità di formula per rappresentarne la composizione.

Il composto ha una carica totale nulla, per cui nei composti ionici le cariche sui cationi e sugli anioni devono bilanciarsi.

Esempio: nel composto cloruro di calcio, il calcio ha carica 2+ mentre il cloruro ha carica 1-. Per cui, si deve scrivere una unità di formula bilanciata usando pedici per indicare il numero di ogni tipo di ione presente.

$CaCl_2$ forma semplificata di $[Ca^{2+}\ 2\ Cl^-]_n$

Il composto è formato da 2 anioni Cl^- per 1 catione Ca^{2+} che si ripetono nel reticolo del solido.

Composti di Metalli che Possono Formare più di Uno Ione

Il nome di composti di metalli che possono formare più di uno ione prevedono l'uso di un numero romano in parentesi immediatamente successivo al nome dello ione.

Esempio: esistono due composti del ferro con il cloro.

$FeCl_2$
il nome di questo composto è *cloruro* di *ferro(II)*

$FeCl_3$
il nome di questo composto è *cloruro* di *ferro(III)*.

Altri Esempi

Fornire i nomi sistematici corrispondenti alle formule o le formule corrispondenti ai nomi per i seguenti composti:

Ossido di Piombo(IV) PbO_2

Cu_2S

Solfuro di Rame(II)

$FeBr_2$

Bromuro di Ferro(II)

Cloruro Mercurico

$HgCl_2$

Ioni Poliatomici Comuni

Formula	Nome
Cationi	
NH_4^+	ammonio
H_3O^+	idronio
Anioni	
CH_3COO^- (or $C_2H_3O_2^-$)	acetato
CN^-	cianuro
OH^-	idrossido
ClO^-	ipoclorito
ClO_2^-	clorito
ClO_3^-	clorato
ClO_4^-	perclorato
NO_2^-	nitrito
NO_3^-	nitrato
MnO_4^-	permanganato
CO_3^{2-}	carbonato

Formula	Nome
PH_4^+	fosfonio
Anioni*(cont.)*	
CrO_4^{2-}	cromato
$Cr_2O_7^{2-}$	**dicromato**
O_2^{2-}	perossido
PO_4^{3-}	phosphato
HPO_4^{2-}	idrogeno fosfato
$H_2PO_4^-$	diidrogeno fosfato
SO_3^{2-}	solfito
SO_4^{2-}	solfato
HSO_4^-	idrogeno solfato (o bisolfato)
AsO_4^{3-}	arseniato
PF_6^-	esafluorofosfato (V)

Ioni Poliatomici

I composti ionici possono incorporare:

- un catione monoatomico e un anione monoatomico
- un catione poliatomico e un anione monoatomico
- un catione monoatomico e un anione poliatomico
- un catione poliatomico e un anione poliatomico

Esempio 1 : Nitrato di Potassio

la formula è KNO_3

ogni K^+ neutralizza un anione NO_3^-.

Esempio 2 : Carbonato di Sodio

Na_2CO_3

2 cationi Na^+ si combinano con 1 anione CO_3^{2-}.

Formule con Ioni Poliatomici

Quando sono presenti due o più anioni poliatomici dello stesso tipo, si utilizzano le parentesi e i pedici:

Esempio: Il Nitrato di Calcio è composto da cationi con due cariche positive Ca^{2+} e anioni monocarica negativa NO_3^- :

$$Ca(NO_3)_2$$

- In questa unità, sono presenti 1 atomo di Ca, 2 atomi di N, e 6 atomi di O.

- Non si usano parentesi se è presente un solo ione poliatomico. Se non vengono riportati pedici, si assume che sia 1.

Nomenclatura Ossoanioni

Un **ossoanione è** uno ione poliatomico formato da un atomo non-metallico con uno o più atomi di ossigeno. In molti casi, esistono famiglie of due o quattro ossoanioni che differiscono nel numero di ossigeni presenti.
La convenzione di nomenclatura a destra si usa per identificare questi ioni. Se ci sono due ossoanioni, a quello con più atomi di O si attribuisce il suffisso **–ato**, e quello con atomi di ossigeno inferiori si attribuisce il suffisso **-ito**.

Se esistono quattro ossoanioni, si combinano i prefissi "**per**" e "**ipo**" con i suffissi "**ato**" e "**ito**" per generare le 4 combinazioni, come mostrato sotto.

Nomenclatura Ossoanioni

No. di atomi di O ↑			
	per	radice	ato
		radice	ato
		radice	ito
	ipo	radice	ito

Esempio di Ossianioni

ipoclorito	chlorito	chlorato	perchlorato
ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-

Composti Ionici Idratati

I composti ionici detti **idrati possiedono** uno specifico numero di molecole d'acqua associate con ogni unità di formula.

Nella formula dell'**idrato**, il numero di molecole d'acqua è indicato dopo un punto centrale.

Nella formula, il numero di molecole d'acqua è indicato mediante un prefisso Greco con la parola "**idrato**"

Esempi:

sale di epsom = *solfato di magnesio* ***esaidrato***

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$

gesso = *solfato* di *calcio* ***diidrato***

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Prefissi Numerici per Idrati e Composti Covalenti Binari

Numero	Prefisso
1	mono-
2	di-
3	tri-
4	tetra-
5	penta-
6	esa-
7	epta-
8	octa-
9	nona-
10	deca-

Nomenclatura degli Acidi Inorganici

Gli acidi sono composti contenenti idrogeno formati da anioni legati ad uno o più ioni idrogeno (H^+) in modo da divenire composti neutri (con legami covalenti).

Due tipi comuni di acidi sono gli acidi binari e gli ossiacidi:

Gli **Acidi Binari** si formano quando gli elementi in alto a destra della tabella periodica si combinano con l'idrogeno (per esempio acido cloridrico (HCl)). Il nome si compone delle seguenti parti:

la parola acido + radice del *nonmetallo* + suffisso *idr* + suffisso *–ico*

Così, il composto HCl ha nome:

acido cloridrico (eng: hydrochloric acid)

Notare l'inversione!!

Ossiacidi

Gli Ossiacidi sono simili agli **ossoanioni**, eccezion fatta per due modifiche del suffisso:

-**ato** nell'anione diventa ***–ico*** nell'acido
-ito nell'anione diventa ***–oso*** nell'acido

I prefissi **ipo- e per- sono mantenuti**.

Esempio: BrO_4^- è il *perbromato* , $HBrO_4$ è l'acido *perbromico*
IO_2^- è lo *iodito* , e HIO_2 è l'acido *iodoso*.

Esempio: Assegnare un nome ai seguenti anioni e fornire nomi e formule derivati da queste:

Br^-	IO_3^-	CN^-	SO_4^{2-}	NO_2^-
BROMURO	IODATO	CIANURO	SOFATO	NITRITO
ac. bromidrico	ac. iodico	ac. cianidrico	ac. solforico	ac. nitroso

Composti Covalenti Binari

I composti covalenti binari si formano per combinazione di due elementi, normalmente non-metalli.

- Molti sono così comuni e familiari che vengono indicati solo con i loro nomi comuni (o d'uso.) :

  ammoniaca (NH_3), acqua (H_2O), metano (CH_4)

- Alcuni gruppi di composti binari hanno formule chimiche generali da cui si possono dedurre tanti composti distinti (serie omologhe):

Esempio idrocarburi saturi C_nH_{2n+2}

silani Si_nH_{2n+2}

Nomenclatura Sistematica di Composti Covalenti Binari (IUPAC)

La maggior parte dei composti covalenti binari ha un nome sistematico che segue le seguenti regole:

1. *L'elemento con il numero di gruppo inferiore viene scritto per primo ma viene letto per secondo preceduto da "di".*
2. *Se entrambi gli elementi appartengono allo stesso gruppo, per primo si scrive quello con il numero di periodo superiore (ma si legge per secondo).*
3. *L'elemento con il numero di gruppo superiore viene scritto per secondo ma si legge per primo (come radice) seguito dal suffisso "- uro"*
4. *I composti covalenti usano prefissi Greci per indicare i numeri di atomi di ciascun elemento nel composto.*

La 2ª parola ha un prefisso solo se c'è più di un atomo.

La 1ª parola normalmente ha un prefisso numerico Greco.

Esempi di Attribuzione di Nomi

Assegnare un nome ai seguenti composti

PCl_5

pentacloruro di fosforo

SO_3

triossido di zolfo

SiO_2

diossido di silicio

Scrivere la formula del *monossido di diazoto*

N_2O

Scrivere la formula del *esafluoruro* di *selenio*

SeF_6

Altri Esempi

Spiegare cosa c'è di sbagliato nella 2ª parte di ciascuna affermazione e correggerla:

Affermazione	***Correzione***
S_2Cl_2 è il *dicloruro disolforoso*	Eliminare *disolforoso e sostituire di dizolfo*
il Monossido di Azoto è **N_2O**	Il nome indica NO
$BrCl_3$ è il *bromuro* di *tricloro*	Il bromo deve essere indicato dopo perché di un periodo superiore.

Nomenclatura degli Alcani Lineari

Gli Alcani sono gli **idrocarburi** più semplici cioè molecole contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno.

Gli alcani a catena lineare sono i più semplici idrocarburi fatti di catene lineari di atomi di carbonio. Ciascun atomo di carbonio forma 4 ***legami covalenti*** (N.C. = 4).

La nomenclatura degli alcani usa un prefisso seguito dal suffisso "**-ano**". Il prefisso indica quanti atomi di carbonio costituiscono la catena.

I primi 10 alcani lineari

Nome	Formula
metano	CH_4
etano	C_2H_6
propano	C_3H_8
butano	C_4H_{10}
pentano	C_5H_{12}
esano	C_6H_{14}
eptano	C_7H_{16}
ottano	C_8H_{18}
nonano	C_9H_{20}
decano	$C_{10}H_{22}$

Masse Molecolari (Pesi Molecolari) dalle Formule Chimiche

La **massa molecolare** (**peso molecolare**) di una unità di formula di un composto è la somma delle singole masse (pesi) atomiche :

Massa Molecolare = Somma delle masse atomiche

Esempio:

la massa molecolare di H_2O = (2 × massa atomica di H)
+ (1 × massa atomica di O)

= (2 × 1.008 *amu*) + (1 × 16.00 *amu*)

= 18.02 *amu*

Masse Formula

Siccome non esistono singole molecole nei composti ionici, si usa il termine massa formula per la massa di una unità di formula di un composto ionico.

Esempio: calcolare la massa formula del $Ba(NO_3)_2$

massa formula = (1 × massa atomica di Ba)
+ (2 × massa atomica di N)
+ (6 × massa atomica di O)

= 137.3 + (2 × 14.01 *amu*)
+ (6 × 16.00 *amu*)

= 261.3 *amu*

Esempi di Problemi

Fornire la massa molecolare o la massa formula dei seguenti composti:

Perossido di idrogeno

$$massa = (2 \times 1.008) + (2 \times 16.00)$$

H_2O_2, $= 34.02$

Cloruro di Cesio

$$massa = 132.9 + 35.45$$

CsCl, $= 168.4$

Solfato di Potassio

$$massa = (2 \times 39.10 + 32.07 + 4 \times 16.00\ )$$

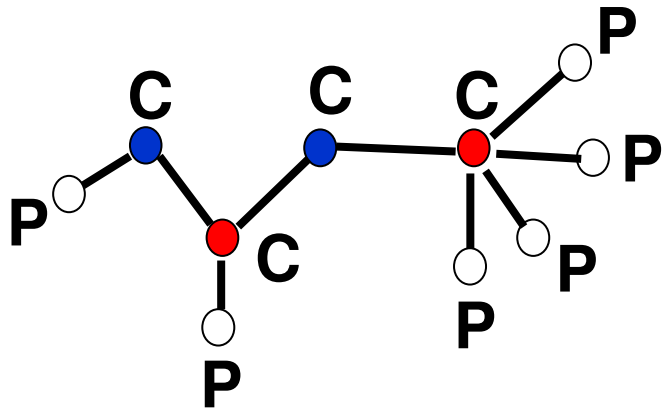
K_2SO_4, $= 174.27$ *uma*

Composti di Coordinazione

Tutte le molecole e gli ioni con un minimo di complessità strutturale hanno atomi legati periferici ("P") e centrali ("C").

Atomi "C" "semplici" (H, C, N, O):

- **atomi del primo periodo**
- **numero limitato di legami**
- **la geometria segue il modello VSEPR**
- **rispettano la regola degli 8 elettroni**



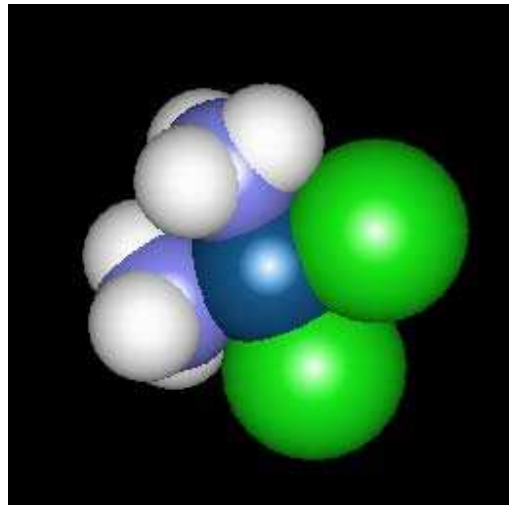
Atomi "C" più "complessi":

- **atomi dei periodi successivi (di transizione in particolare)**
- **numero anche molto alto di legami (da 2 a 12)**
- **geometrie "complesse" con fenomeni di isomeria (ancora utile il modello VSEPR)**
- **rispettano talvolta la regola dei 18 elettroni**

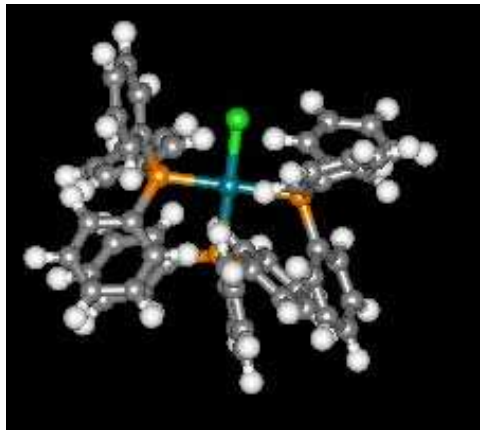
Composti di Coordinazione o Complessi

- La “complessità” di questi sistemi deriva essenzialmente dall’implicazione di orbitali superiori *d* e *f*.

- Per descriverli si parte da una analisi sommaria in termini di:
  - Natura del legame
  - Numero di coordinazione
  - Geometria di coordinazione



Cis-platino



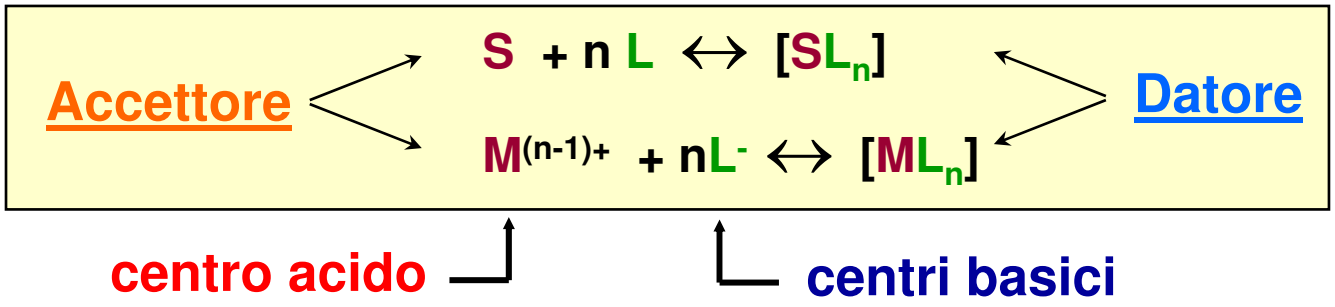
Catalizzatore di Wilkinson

Legami nei Composti di Coordinazione

La natura dei legami chimici è sempre la stessa (interazione tra atomi a seguito della condivisione di elettroni tra più nuclei).

Nel caso dei composti di coordinazione il legame è visto come derivato da una interazione acido-base di Lewis tra un centro acido di un substrato (S) e centri basici di anioni o molecole neutre (*leganti* (L)). Il legame è di tipo dativo (coppia di elettroni forniti dalla base all'acido) e lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). La formazione del complesso è una sequenza di tipici equilibri acido-base (reazioni di scambio di legante)

Nel caso in cui il centro acido sia un metallo si parla di complesso metallico (o *ione complesso* se possiede cariche).



Tipologie di Complessi

Funzione della carica posseduta dall'intero aggregato

- ✓ **nessuna**
- ✓ **positiva**
- ✓ **negativa**

complesso neutro

$$Ni^{2+} + 4\ NH_3 + 2\ Cl^- \overset{K}{\rightleftarrows} [Ni(NH_3)_4Cl_2]$$

complessi cationici

$$Ni^{2+} + 6\ NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

$$Al^{3+} + H_2O \overset{K}{\rightleftarrows} [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

complessi anionici

$$Al(OH)_3 + OH^- \overset{K}{\rightleftarrows} [Al(OH)_4]^-$$

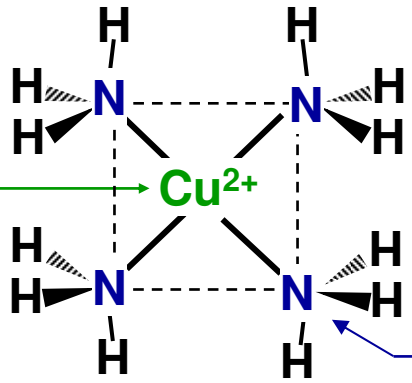
Numero e Geometria di Coordinazione

Si analizza separatamente ogni atomo centrale "complesso" o "semplice", valutandone il numero di atomi a distanza di legame (isolati o, a loro volta, legati con altri atomi) e la loro disposizione spaziale.

- ⇒ ***Numero di coordinazione*** **(numero degli atomi direttamente legati all'atomo centrale)**
- ⇒ ***Geometria di coordinazione*** **(disposizione spaziale degli atomi direttamente legati all'atomo centrale e simmetria dell'intorno)**

N° coord. = 4
(4 atomi N)

Geometria coord.:
Planare quadrata

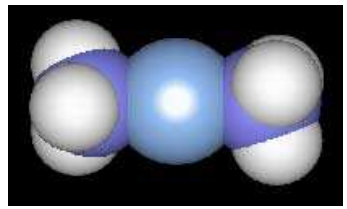
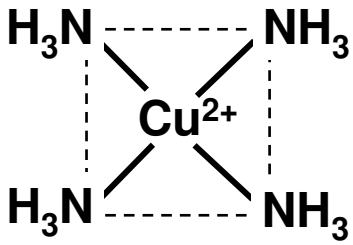
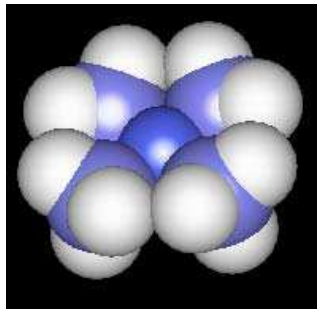
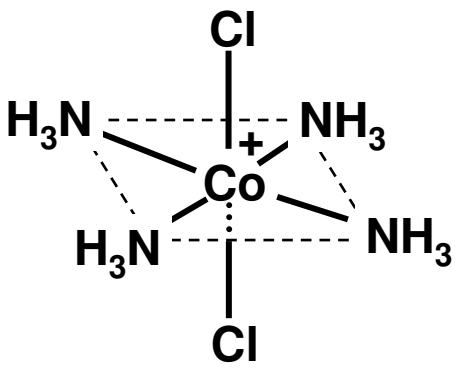
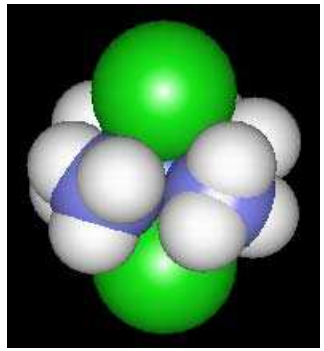


N° coord. = 4
(3 atomi H, 1 atomo Cu)

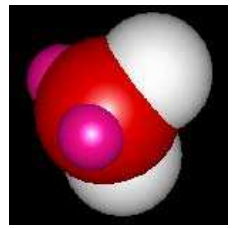
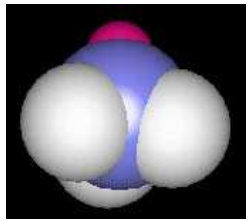
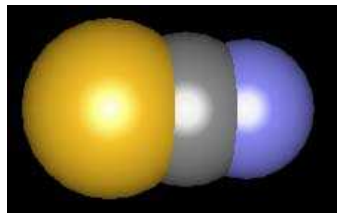
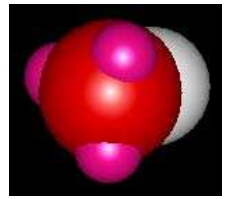
Geometria coord.:
Tetraedrica

Complesso cationico $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Geometrie in Ioni Complessi Metallici

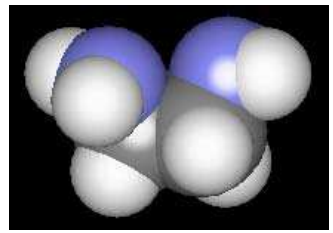
Formula	Geometria	Schema legami	Struttura (CPK)
$[Ag(NH_3)_2]^+$	lineare	$H_3N-\overset{+}{Ag}-NH_3$	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	planare quadrata		
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	ottaedrica		

Leganti Monodentati Comuni

Molecola o ione	Legante	Nome nel complesso	Atomo datore	Struttura
Monodentati				
Acqua	H_2O	Acquo	O	
Ammoniaca	NH_3	Ammino	N	
Ione Bromuro	Br^-	Bromo	Br	
Ione Cianuro	SCN^-	Tiociano	S	
Ione Idrossido	OH^-	Idrosso	O	

Dentatura di un Legante

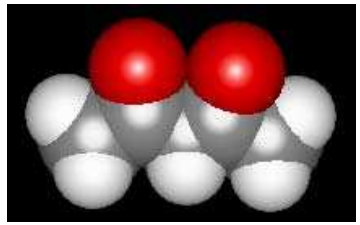
E' il numero di centri basici (atomi con coppie elettroniche non condivise in grado di dare legami sigma) che un legante è in grado di condividere con uno o più centri acidi.



- **Leganti Bidentati**

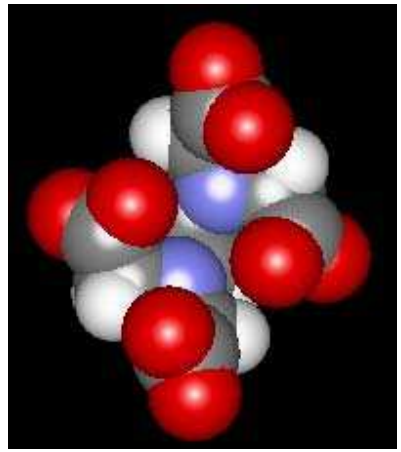
  Etilendiammina [Etilendiammino(en)] (2 N)

  $NH_2CH_2CH_2NH_2$



  Acetilacetonato [Acetilacetonato (acac)] **(2 O)**

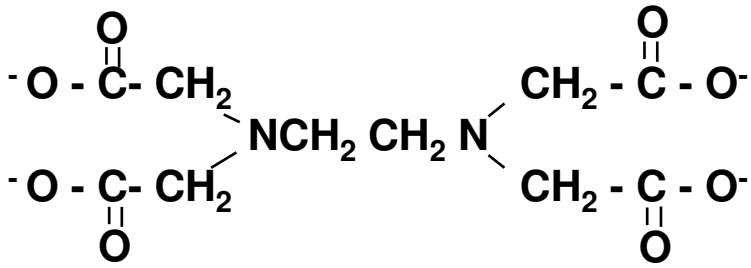
  $CH_3COC^{-}HCOCH_3$



- **Esadentati**

  EDTA

  (2 N e 4 O)

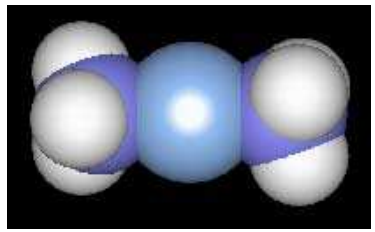


Numeri di Coordinazione 2-3

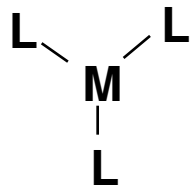
N = 2 Presente solo nei complessi $D_{\infty h}$ **lineari** di Cu(I), Ag(I), Au(I) e Hg(II)

L – M – L

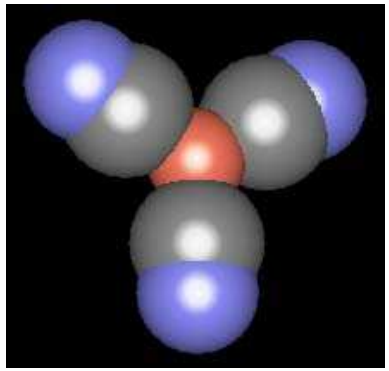
$[Ag(NH_3)_2]^+$



N = 3 Piuttosto raro. Il metallo si trova al centro di un triangolo equilatero. (Hg(II), Fe(III), Cu(II) (**trigonale planare**)



$[Cu(CN)_3]^-$



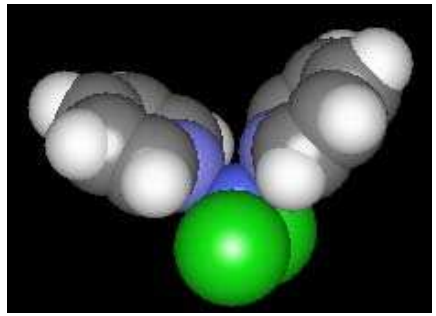
Numero di Coordinazione 4

Due alternative:

a) tetraedrico (T_d) comune nelle config. d^5 e d^{10} (Fe(III), Co(II), ecc.)

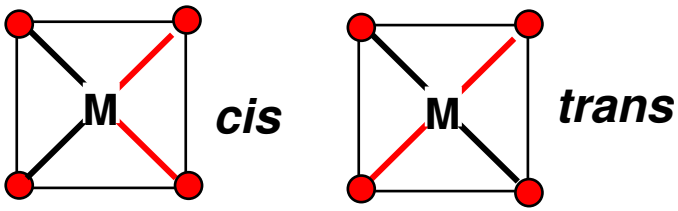
Non presenta isomeri geometrici ma prevede isomeri ottici se 4 leganti diversi

$[Co(py)_2Cl_4]$

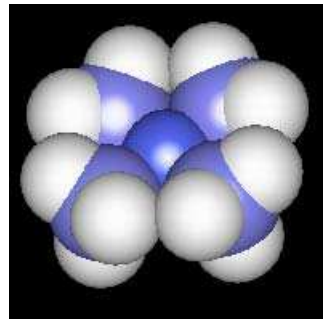


b) planare quadrato (D_{4h}) tipico della config. d^8 (Ni(II), Pt(II), Cu(II)), è soggetto ad isomeria *cis-trans*.

—— isomeri ——



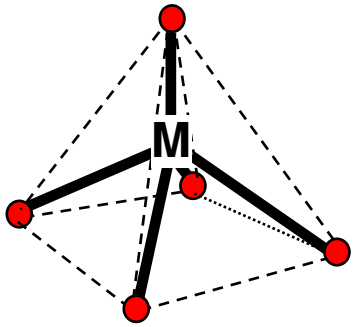
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$



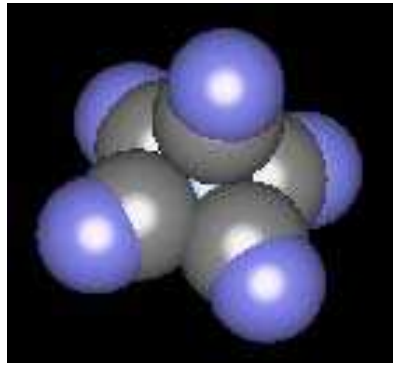
Numeri di Coordinazione 5

Due alternative:

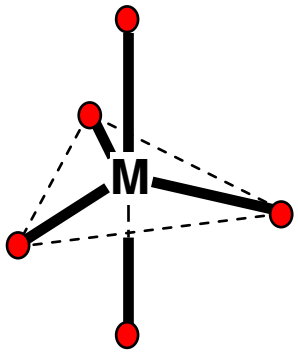
a) piramidale quadrata (C_{4v}):



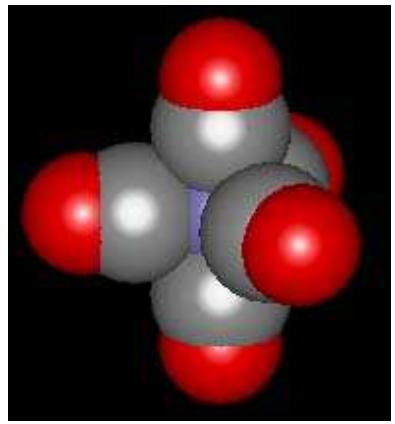
$[Ni(CN)_5]^{3-}$



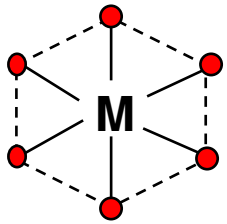
b) bipiramide trigonale (D_{3h})



$Fe(CO)_5$



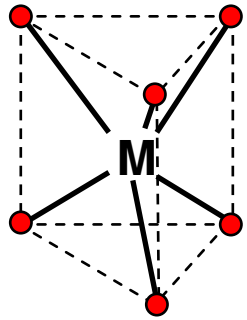
Numero di Coordinazione 6



a) *Planare*

3 isomeri
(orto, meta, para)

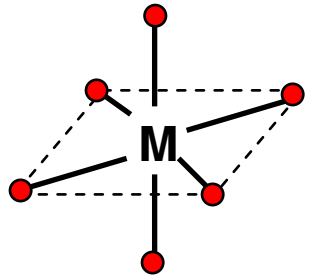
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



trigonale prismatica

3 isomeri
(orto, meta, para)

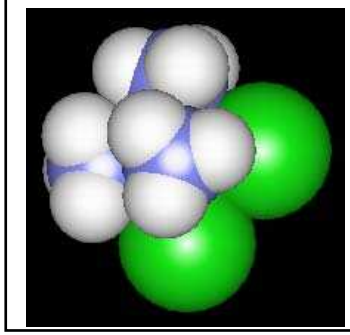
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



Ottaedrica

2 isomeri
cis e trans

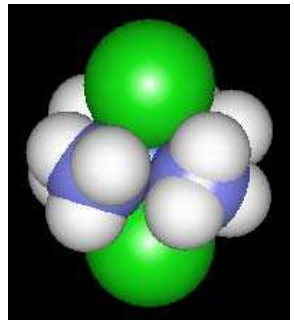
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



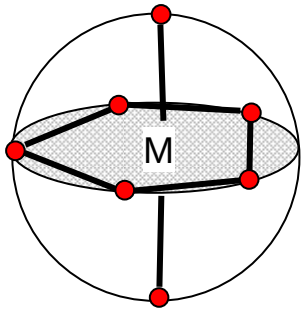
cis
viola

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

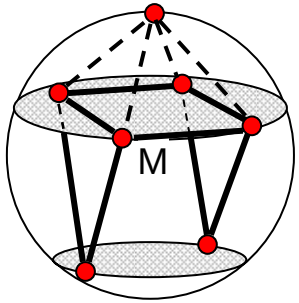
trans
verde



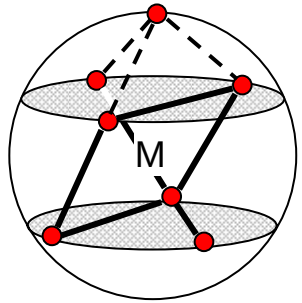
Numero di Coordinazione 7 e 8



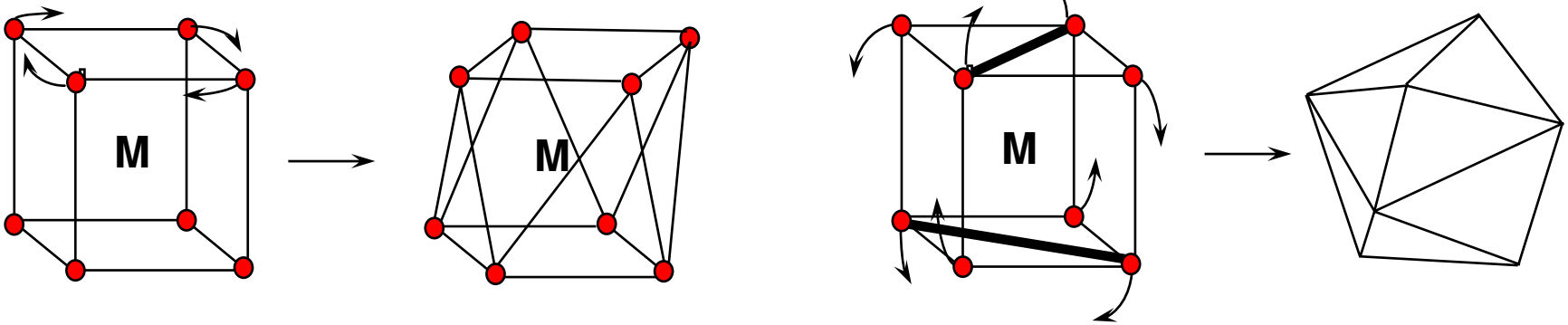
Bipiramide pentagonale



Prismatica trigonale cappata



Ottaedrica cappata



cubica **antiprisma** **cubica** **dodecaedrica**

DENOMINAZIONE DEI LEGANTI

I. I leganti neutri hanno normalmente lo stesso nome delle molecole neutre, con quattro eccezioni: H_2O come legante è noto come acquo, NH_3 è chiamata ammino, CO carbonile, e NO nitrosile.

II. I nomi dei leganti anionici mantengono la -o finale. (Così il carbonato come legante si indica con carbonato).

Gli ioni alogenuro e alcuni pseudoalogenuro o anioni simili che finiscono in "uro" perdono l'intero uro finale: così F^- è fluoro Cl^- è cloro, Br^- è bromo, I^- è iodo, O^{2-} è osso, S^{2-} è tio (eccezione), OH^- è idrosso, CN^- è ciano, e O_2^{2-} è perosso. (Ma N_3^- è azoturo e H^- è idruro, per non fare confusione con gli altri usi del termine azoto e idrogeno).

La -o finale non si usa con gli anioni del carbonio, che mantengono i loro nomi in ile, così CH_3^- come legante è chiamato solo metile, $C_6H_5^-$ fenile, $C_5H_5^-$ (cp) ciclopentadienile, ecc.

$Pb(C_2H_5)_4$ piombo tetraetile;

$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ cloruro di tetramminodiclorocobalto(III)

Nomenclatura Composti di Coordinazione (2)

DENOMINAZIONE DEL METALLO (ATOMO CENTRALE)

III. In un catione complesso o un composto neutro di coordinazione, il nome del metallo (atomo centrale) non viene cambiato. Se lo ione è un anione complesso (anche gli ossoanioni), il nome del metallo cambia nella sua forma latina e viene aggiunto il suffisso -ato.; così un anione complesso contenente manganese è detto manganato, oro - aurato).

IV. Se il metallo (atomo centrale) ha più di un numero di ossidazione, questo viene messo alla fine, in numeri romani tra parentesi (convenzione di Stock). (Convenzione alternativa di Ewens-Bassett : in parentesi viene messa la carica netta dell'intero ione complesso in cifre arabe). Così, FeO_4^{2-} è detto ferrato(VI) (convenzione Stock) oppure ferrato(2-) (Ewens-Bassett). Nell'organometallica dei blocchi -d, i N.O. dell'atomo metallico possono essere insoliti quali zero o anche negativi.

V. Una regola alternativa comune nei composti organometallici dei blocchi -p è che se neutro l'atomo centrale prende il nome del suo idruro; se è cationico, le terminazioni in -ano o -ina finali del suo idruro diventano -onio, se anionico, vale la regola 3). Così il fosforo R_3P si chiama fosfina, mentre R_4P^+ è fosfonio e R_6P^- è fosfato(1-) (Ewens-Bassett).

Nomenclatura Composti di Coordinazione (3)

ORDINE PER LA DENOMINAZIONE

VI. Se il composto complesso è ionico si usa l'ordine "anione di catione", indipendentemente da quale è lo ione complesso. (in inglese ??).

VII. All'interno del nome del complesso di coordinazione, vengono nominati i leganti per primi, poi il metallo (atomo centrale).

VIII. In uno ione complesso i leganti si elencano in ordine alfabetico.

USO DELLE PARENTESI E INDICAZIONE DEI NUMERI DI LEGANTI

IX. I nomi dei leganti neutri sono tra parentesi, tranne che per H_2O, NH_3, CO e NO, che hanno nomi brevi. I nomi dei leganti anionici se lunghi (cinque o più sillabe) si racchiudono in parentesi, se corti no.

X. Il numero di ogni tipo di legante presente viene indicato con prefissi.

- Se il nome del legante è corto si aggiunge al nome i prefissi di-, tri-, tetra-, penta-, esa- per indicare la presenza di 2, 3, 4, 5 e 6 leganti
- Se il nome del legante è lungo, si usano i prefissi bis-, tris-, tetrakis-, esakis-, ecc., prima delle parentesi che racchiudono il nome del legante (se non si usano prefissi, è implicita la presenza di uno solo).

Esempi di Nomenclatura

$Na[B(C_6H_5)_4]$ **Tetrafenilborato(III) di potassio** (o potassio tetrafenilborato(III))

Secondo la regola 2 il legante è il fenile; secondo le regole 5, 3 e 4 l'atomo centrale viene chiamato borato(III) (convenzione di Stock) o borato(1-) (convenzione di Ewens-Bassett). La regola 6, 7 e 10 conducono al nome finale:. (Lo stato di ossidazione si può omettere perché il boro ha solo N.O. = 3).

$[(CH_3)_4P]Cl$ **Cloruro di tetrametilfosfonio**

Secondo la regola 2 il legante è il metile; secondo la regola 5 il fosforo è da indicare con il termine fosfonio.

$K_2[SiF_6]$ **Esafluorosilicato(IV) di potassio**

Secondo la regola 2 il legante dell'anione complesso è il fluoro; secondo le regole 3 e 4 l'atomo centrale è il silicato(IV) o silicato(2-); secondo la regola 6 il catione K^+ si dirà potassio

Esempi di Nomenclatura

$[Pt(S_2O_3)(SCN)_2(H_2O)]$ **Acquobis(tiocianato)(tiosolfato)platino(IV)**

Secondo la regola 2 i leganti anionici $S_2O_3^{2-}$ e SCN^- sono chiamati (tiosolfato) e (tiocianato) con le parentesi (regola 9). Secondo la regola 1 H_2O è acquo. La sequenza è alfabetica e la presenza dei due leganti SCN^- è indicata con bis Il Pt è platino(IV) nella convenzione di Stock (regola 4).

$(NH_4)_3\,[Fe(CN)_6]$ **Esacianoferrato(III) di ammonio**

Secondo la regola 2 i leganti anionici CN^- sono chiamati ciano senza le parentesi (regola 9) e la presenza dei sei leganti CN^- è indicata con esa. Secondo le regole 3 e 4 l'atomo centrale è il ferrato(IV) o ferrato(4-); secondo la regola 5 il catione poliatomico NH_4^+ si dirà ammonio. Non si precisa che nel composto si hanno 3 ioni ammonio perché è una conseguenza della carica -3 del complesso anionico ferrato.

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Stechiometria

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

- La Mole

- Determinazione della Formula di un Composto Sconosciuto

- Scrittura e Bilanciamento di Equazioni Chimiche

- Calcoli sulle Quantità di Reagenti e Prodotti

- Fondamenti della Stechiometria di Soluzioni

Concetto di Mole

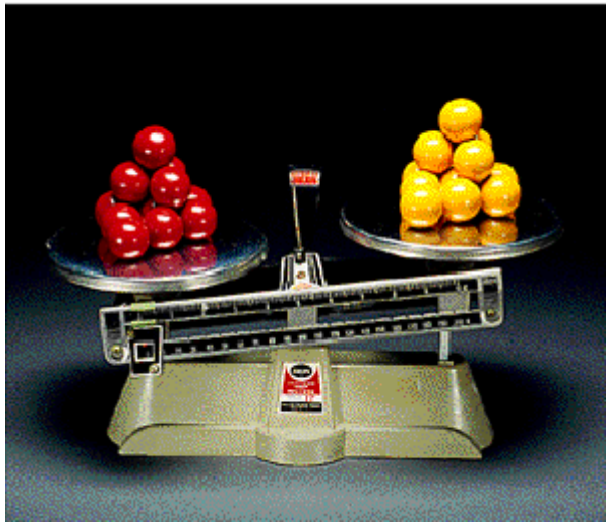
La Mole si basa sulla seguente definizione:

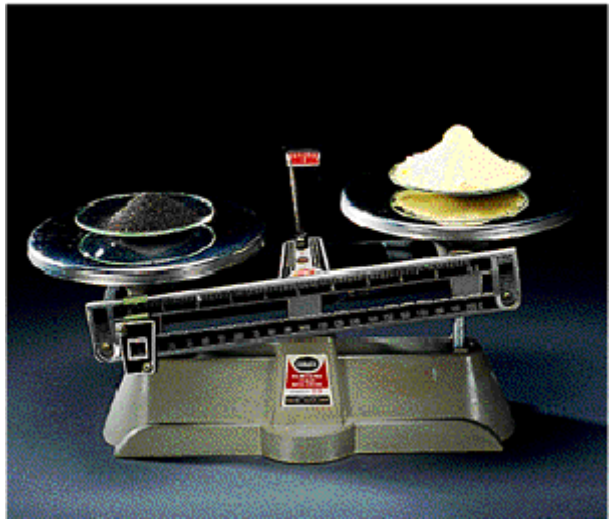
- *La quantità di sostanza che contiene tanti particelle elementari (atomi, molecole, o altro?) quanti atomi ci sono in esattamente 12 grammi di carbonio-12.*

1 Mole = 6.022045 x 10^{23} particelle

N° AVOGADRO = *N* = 6.022045 x 10^{23} particelle

Conteggio di Oggetti di Massa Relativa Fissa





12 oggetti rossi x 7*g* ognuno = 84*g*

12 oggetti arancio x 4*g* ognuno= 48*g*

55.85*g* Fe = 6.022×10^{23} atomi Fe

32.07*g* S = 6.022×10^{23} atomi S

Relazione Mole - Massa di Elementi

Elemento	Atomo/Molecola	Massa Mole	Massa	Numero di Atomi

1 atomo di H = **1.008 *amu*** 1 mole di H = **1.008 *g*** = 6.022 x 10^{23} atomi

1 atomo di Fe = **55.85 *amu*** 1 mole di Fe = **55.85 *g*** = 6.022 x 10^{23} atomi

1 atomo di S = **32.07 *amu*** 1 mole di S = **32.07 *g*** = 6.022 x 10^{23} atomi

1 atomo di O = **16.00 *amu*** 1 mole di O = **16.00 *g*** = 6.022 x 10^{23} atomi

1 molecola di O_2 = **32.00 *amu***

1 mole di O_2 = **32.00 *g*** = 6.022 x 10^{23} molecole

1 molecola di S_8 = **259.52 *amu***

1 mole di S = **259.52 g** = 6.022 x 10^{23} molecole

Massa Molecolare - Massa Molare (P*M*)

La massa molecolare di un composto espressa in ***amu (u)*** è numericamente uguale alla massa di una *mole* del composto espressa in ***grammi.***

Esempio: H_2O

Massa Molecolare = (2 x massa atomica di H) + massa atomica di O
= 2 (1.008 *u*) + 16.00 *u* = **18.02 *u***

Massa di una molecola di acqua = **18.02 *u***

Massa Molare = (2 x massa atomica di H) + massa atomica di O
= 2 (1.008 *g/mol*) + 16.00 *g/mol* = **18.02 *g/mol***

18.02 *g* H_2O = 6.022 x 10^{23} molecole di acqua = 1 *mole* H_2O

Una Mole di Sostanze Comuni

$CaCO_3$

100.09 *g*

Ossigeno

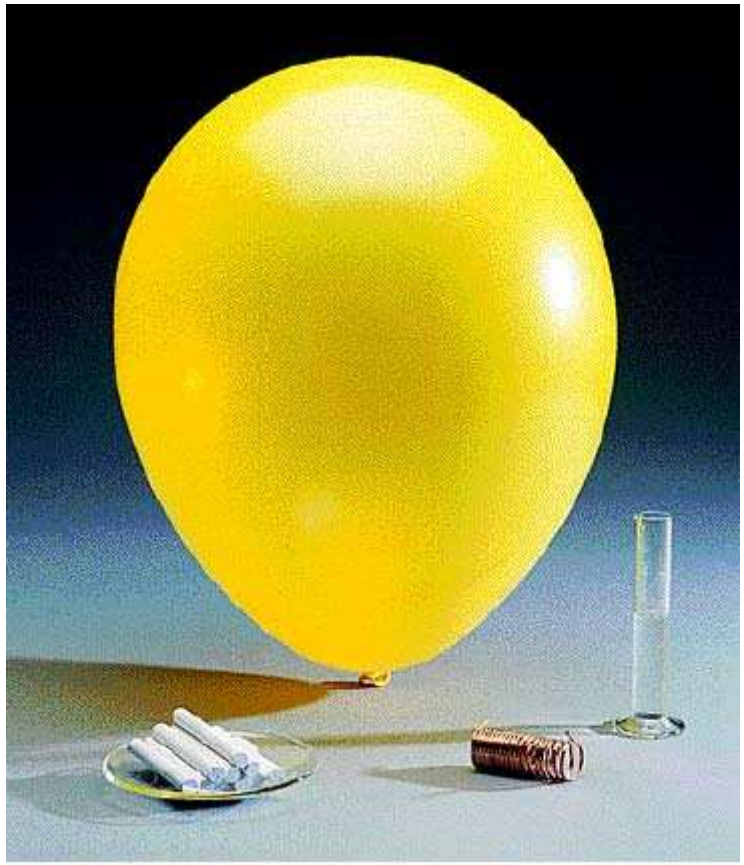
32.00 *g*

Rame

63.55 *g*

Acqua

18.02 *g*



Informazioni Contenute nella Formula Chimica del Glucosio $C_6H_{12}O_6$ (PM = 180.16 *g/mol*)

	Carbonio (C)	Idrogeno (H)	Ossigeno (O)
Atomi/molecole di composto	6 atomi	12 atomi	6 atomi
Moli di atomi/ mole di composto	6 moli di atomi	12 moli di atomi	6 moli di atomi
Atomi/mole di composto	$6(6.022 \times 10^{23})$ atomi	$12(6.022 \times 10^{23})$ atomi	$6(6.022 \times 10^{23})$ atomi
Massa/molecola di composto	6(12.01 *u*) =72.06 *u*	12(1.008 *u*) =12.10 *u*	6(16.00 *u*) =96.00 *u*
Massa/mole di composto	72.06 *g/mol*	12.10 *g/mol*	96.00 *g/mol*

Calcoli del Numero di Moli e Atomi in una Data Massa dell'Elemento

Problema: Il Tungsteno (W) è l'elemento usato come filamento nelle lampadine, e possiede il più alto punto di fusione tra gli elementi 3680 °*C*. Quante moli di tungsteno, e atomi dell'elemento sono contenute in un campione di 35.0 *mg* del metallo?

Piano: *Convertire la massa in moli dividendo la massa per il peso atomico del metallo, quindi calcolare il numero di atomi moltiplicando per il numero di Avogadro!*

Soluzione: Convertendo dalla massa il peso di W in moli:

$$\text{Moli di W} = 35.0\ mg\ \text{W} \times \frac{1\ mol\ \text{W}}{183.9\ g\ \text{W}} = \mathbf{0.00019032\ mol}$$

(1.90 x 10^{-4} *mol*)

$$\text{N° di atomi W} = 1.90 \times 10^{-4}\ mol\ \text{W} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{atomi}}{1\ mol\ \text{W}}$$

= 1.15 x 10^{20} atomi di Tungsteno

Calcoli sulle Moli e Numero di Unità di Formula in una Data Massa di Cpd.

Problema: Il Fosfato Trisodico è un componente di alcuni detergenti. Quante moli e unità di formula ci sono in un campione di 38.6 *g*?

***Piano*:** *Determinare la formula, e la massa molecolare dalle masse atomiche di ciascun elemento moltiplicate per i coefficienti.*

Soluzione: La formula è Na_3PO_4. Calcolando la massa molare :

M = 3 x Sodio + 1 x Fosforo + 4 x Ossigeno =
= 3 x 22.99 *g/mol* + 1 x 30.97 *g/mol* + 4 x 16.00 *g/mol*
= 68.97 *g/mol* + 30.97 *g/mol* + 64.00 *g/mol* = 163.94 *g/mol*
Convertendo la massa in moli:

$$\text{Moli } Na_3PO_4 = 38.6\ g\ Na_3PO_4 \times \frac{(1\ mol\ Na_3PO_4)}{163.94\ g\ Na_3PO_4} = \mathbf{0.23545\ \textit{mol}\ Na_3PO_4}$$

$$\text{Unità di Formula} = 0.23545\ mol\ Na_3PO_4 \times \frac{6.022 \times 10^{23}\ \text{unità di formula}}{(1\ mol\ Na_3PO_4)}$$

$$= \mathbf{1.46 \times 10^{23}\ unità\ di\ formula}$$

Diagramma a flusso sui Calcoli delle Percentuali in Massa (peso)

Moli di X in una mole di Composto

Massa (*g*) di X in una mole di composto

Frazione di Massa di X

% in Massa di X

***PM* (*g* / *mol*) di X**

Dividere per la massa (*g*) di una mole di composto

Moltiplicare per 100

Calcoli sulle Percentuali in Massa e Masse di Elementi in un Campione di un Composto - I

Problema: Il comune zucchero è il saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

(a) Qual è la percentuale in massa degli elementi nel saccarosio?

(b) Quanti grammi di carbonio ci sono in 24.35 g di saccarosio?

(a) Determinando le percentuali in massa di ogni elemento:

massa del C = 12 x 12.01 *g* C/*mol* = 144.12 *g* C/*mol*

massa dell'H = 22 x 1.008 *g* H/*mol* = 22.176 *g* H/*mol*

massa dell'O = 11 x 16.00 *g* O/*mol* = 176.00 *g* O/*mol*

342.296 *g/mol*

Trovando la frazione di massa del C nel Saccarosio e la % C **:**

$$\text{Frazione di Massa di C} = \frac{\text{Massa totale of C}}{\text{massa di 1 mole di saccarosio}} = \frac{144.12\ g\ \text{C}}{342.30\ g\ \text{Cpd}}$$

= **0.421046** ⇒ % massa di C = 0.421046 x 100% = **42.105%**

Calcoli sulle Percentuali in Massa e Masse di Elementi in un Campione di Composto - II

(a) *seguito*

$$\%\ \text{Massa di H} = \frac{\textit{mol}\ \text{H} \times \textit{PM}\ \text{di H}}{\text{massa di 1}\ \textit{mol}\ \text{saccarosio}} \times 100\% = \frac{22 \times 1.008\ g\ \text{H}}{342.30\ g} \times 100\%$$

$$= 6.479\%\ \text{H}$$

$$\%\ \text{Massa di O} = \frac{\textit{mol}\ \text{O} \times \textit{PM}\ \text{of O}}{\text{massa di 1}\ \textit{mol}\ \text{saccarosio}} \times 100\% = \frac{11 \times 16.00\ g\ \text{O}}{342.30\ g} \times 100\%$$

$$= 51.417\%\ \text{O}$$

(b) *Determinazione della massa di carbonio*:

Massa (*g*) C = massa saccarosio x (frazione di massa di C nel saccarosio)

$$\text{Massa (}g\text{) di C} = 24.35\ g\ \text{saccarosio} \times \frac{0.421046\ g\ \text{C}}{1\ \text{g saccarosio}} = 10.25\ g\ \text{di C}$$

Peso Molecolare e Composizione % del NH_4NO_3

- 2 mol N x 14.01*g/mol* = 28.02 *g* N
- 4 mol H x 1.008*g/mol* = 4.032 *g* H
- 3 mol O x 15.999*g/mol* = 48.00 *g* O

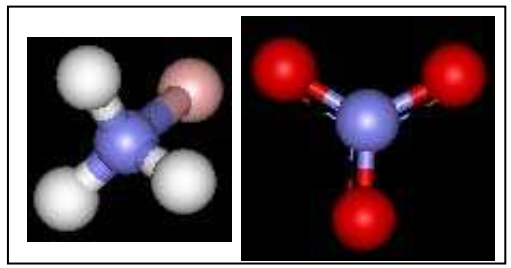
80.05 *g/mol*

$$\% \text{ N} = \frac{28.02g \text{ N}_2}{80.05g} \times 100\% = 35.00\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{4.032g \text{ H}_2}{80.05g} \times 100\% = 5.037\%$$

$$\% \text{ O} = \frac{48.00g \text{ O}_2}{80.05g} \times 100\% = 59.96\%$$

99.997%



Calcolare la Composizione Percentuale dell'Acido Solforico H_2SO_4

Massa Molare dell'Acido Solforico =

$2(1.008g) + 1(32.07g) + 4(16.00g) = 98.09\ g/mol$

$$\%H = \frac{2\ (1.008g\ H)}{98.09g} \times 100\% = \mathbf{2.06\%\ H}$$

$$\%S = \frac{1\ (32.07g\ S)}{98.09g} \times 100\% = \mathbf{32.69\%\ S}$$

$$\%O = \frac{4\ (16.00g\ O)}{98.09g} \times 100\% = \mathbf{62.65\%\ O}$$

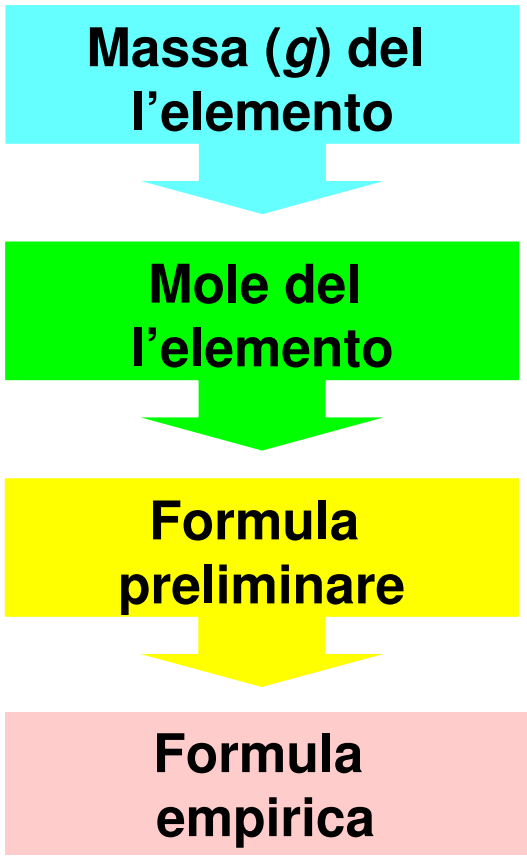
verifica **99.997%**

Formule Empirica e Molecolare

Formula Empirica - La formula più semplice per un composto che soddisfa l'analisi elementare!
L'insieme minimo dei gruppi complessivi di atomi.

Formula Molecolare - La formula del composto come realmente esiste, può essere un multiplo della formula empirica.

Fasi nella Determinazione delle Formule Empiriche



PM **(*g*/*mol*) di X**

Usare il N° di moli come pedici

Portare all'intero i pedici

Esempi di Composti con gli Stessi Rapporti tra gli Elementi

Formula Empirica	Formula Molecolare
CH_2 (idrocarburi insaturi)	C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, polietilene
OH o HO	H_2O_2
S	S_8
P	P_4
Cl	Cl_2
CH_2O (carboidrati)	$C_6H_{12}O_6$ (glucosio)

Determinazione della Formula Empirica dalle Masse degli Elementi - I

Problema: L'analisi elementare di un campione di un composto fornisce i seguenti risultati: 5.677*g* Na, 6.420 *g* Cr, e 7.902 *g* O. Qual è la formula empirica al composto. Assegnarne il nome?

Piano: Prima si deve convertire la massa degli elementi in moli di elementi usando le masse molari. Quindi si costruisce una formula preliminare e si assegna il nome al composto.

Soluzione: Determinazione delle moli dei vari elementi:

$$\text{Moli di Na} = 5.678g\ \text{Na} \times \frac{1\ mol\ \text{Na}}{22.99g\ \text{Na}} = 0.2469\ mol\ \text{di Na}$$

$$\text{Moli di Cr} = 6.420g\ \text{Cr} \times \frac{1\ mol\ \text{Cr}}{52.00g\ \text{Cr}} = 0.12447\ mol\ \text{di Cr}$$

$$\text{Moli di O} = 7.906\ g\ \text{O} \times \frac{1\ mol\ \text{O}}{16.00\ g\ \text{O}} = 0.4939\ mol\ \text{di O}$$

Determinazione della Formula Empirica dalle Masse degli Elementi - II

Predisporre la formula preliminare **:**

$$Na_{\mathbf{0.2469}} \quad Cr_{\mathbf{0.1235}} \quad O_{\mathbf{0.4939}}$$

Convertire i pedici all'intero (dividendo tutto per il pedice minore**):**

$$Na_{\mathbf{1.99}} \quad Cr_{\mathbf{1.00}} \quad O_{\mathbf{4.02}}$$

Arrotondare a numeri interi**:**

Na_2CrO_4 **Cromato di Sodio**

Determinazione della Formula Molecolare dalla Composizione Elementare e Massa Molare - I

Problema: Lo zucchero bruciato per produrre energia nelle cellule del corpo è il Glucosio *(PM* = 180.16 *g/mol*), l cui 'analisi elementare è:

% massa C **40.00**, **% mass** H **6.719**, e **% massa O 53.27.**

(a) Determinare la formula empirica del glucosio. **(b)** la formula molecolare.

Piano: *Si possiede solo la % in massa, e non il peso del composto per cui si assume di prendere 100g del composto, e la % diventa grammi, e si può passare come prima alle masse degli elementi.*

Soluzione:

Massa Carbonio = (40.00% x 100*g*)/100% = 40.00 *g* C

Massa Idrogeno = (6.719% x 100*g*)/100% = 6.719 *g* H

Massa Ossigeno = (53.27% x 100*g*)/100% = 53.27 *g* O

99.989 *g* Composto

Determinazione della Formula Molecolare dalla Composizione Elementare e Massa Molare - I

Convertendo dai Grammi di Elementi a moli:

$$\text{Moli di C} = \text{massa di C} \times \frac{1\ mol\ \text{C}}{12.01 g\ \text{C}} = 3.3306\ mol\ \text{C}$$

$$\text{Moli di H} = \text{massa di H} \times \frac{1\ mol\ \text{H}}{1.008 g\ \text{H}} = 6.6657\ mol\ \text{H}$$

$$\text{Moli di O} = 7.906\ \text{g O} \times \frac{1\ mol\ \text{O}}{16.00\ g\ \text{O}} = 3.3294\ mol\ \text{O}$$

Costruendo la formula preliminare $C_{3.33}\ H_{6.67}\ O_{3.33}$

Convertendo al pedice intero, dividere i pedici per il minimo:

$$C_{3.33\ /\ 3.33}\quad H_{6.667\ /\ 3.33}\quad O_{3.33\ /\ 3.33} = \mathbf{CH_2O}$$

Determinazione della Formula Molecolare dalla Composizione Elementare e Massa Molare - I

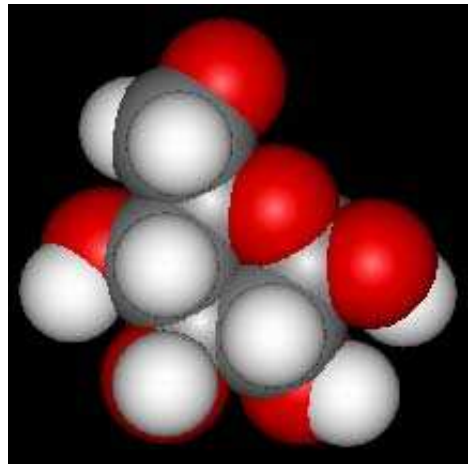
(b) Determinando la Formula Molecolare :

Il peso formula della formula empirica è:

$$1 \times C + 2 \times H + 1 \times O = 1 \times 12.01 + 2 \times 1.008 + 1 \times 16.00 = 30.03$$

$$\text{molteplicità} = \frac{PM\ del\ \text{Glucosio}}{\text{Massa della formula empirica}}$$

$$= \frac{180.16}{30.03} = 6.00 = 6$$



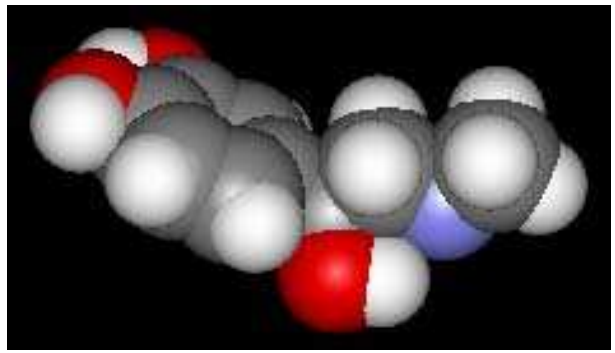
Pertanto la Formula Molecolare è:

$$C_{1 \times 6} H_{2 \times 6} O_{1 \times 6} = C_6H_{12}O_6$$

L'Adrenalina è un Composto Molto Importante nell'Uomo - I

L'Analisi da :

- C = 56.8 %
- H = 6.50 %
- O = 28.4 %
- N = 8.28 %



- **Calcolare la Formula Empirica**

Adrenalina - II

Assumere 100g!

- C = 56.8 g C/(12.01*g* C/ *mol* C) = 4.73 *mol* C
- H = 6.50 g H/(1.008*g* H / *mol* H) = 6.45 *mol* H
- O = 28.4 g O/(16.00*g* O/ *mol* O) = 1.78 *mol* O
- N = 8.28 g N/(14.01*g* N/ *mol* N) = 0.591 *mol* N

Dividere per 0.591

- C = 8.00*mol* C = 8.0 *mol* C
- H = 10.9 *mol* H = 11.0 *mol* H
- O = 3.01*mol* O = 3.0 *mol* O
- N = 1.00*mol* N = 1.0 *mol* N

o

$C_8H_{11}O_3N$

(a) Scrittura e Bilanciamento di Equazioni Chimiche

(b) Calcoli sulle quantità di Reagenti e Prodotti

Combustione per la Determinazione della Composizione Chimica di un Composto Organico.

$$C_nH_m + (n + \frac{m}{2})\, O_2 = n\, CO\ (g) + \frac{m}{2}\, H_2O\ (g)$$

La Massa del campione è nota.
La Massa della CO_2 si determina per pesata dell'assorbitore di CO_2.
La Massa dell'H_2O si determina per pesata dell'assorbitore di H_2O.
La Massa del C si determina dalla massa della CO_2 .
La Massa dell'H si determina dalla massa dell'H_2O.
La massa restante è dovuta all'Ossigeno.

L'Acido Ascorbico (Vitamina C) - I
Contiene C , H , e O

Per combustione in un eccesso di ossigeno, un campione di 6.49 *mg* fornisce 9.74 *mg* di CO_2 e 2.64 *mg* di H_2O. Calcolare la sua formula empirica!

- C: 9.74 x10^3 *g* CO_2 x(12.01 *g* C/44.01 *g* CO_2)
  = **2.65 x 10^{-3} *g* C**
- H: 2.64 x10^3 *g* H_2O x (2.016 *g* H_2 /18.02 *g* H_2O)
  = **2.92 x 10^{-4} *g* H**
- Massa di Ossigeno = 6.49*mg* - 2.64 *mg* - 0.30 *mg*
  = **3.55 *mg* O**

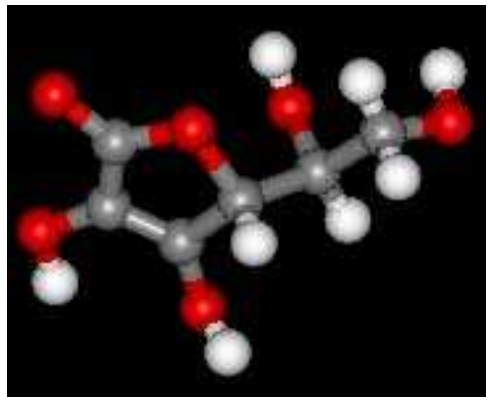
Conteggio di Oggetti a Massa Relativa Fissa

- C = 2.65 x 10^3 *g* C / (12.01 *g* C / *mol* C) = **2.21 x 10^{-4} *mol* C**
- H = 0.295 x 10^3 *g* H / (1.008 *g* H / *mol* H) = **2.92 x 10^{-4} *mol* H**
- O = 3.54 x 10^3 *g* O / (16.00 g O / *mol* O) = **2.21 x 10^{-4} *mol* O**

Dividendo ciascuno per 2.21 x 10^{-4}

- C = 1.00 Moltiplicando ciascuno per 3 = 3.00 = 3.0
- H = 1.32 = 3.96 = 4.0
- O = 1.00 = 3.00 = 3.0

$C_3H_4O_3$



Determinazione di una Formula Chimica dall'Analisi di Combustione - I

Problema: L'eritrosio *(PM = 120 g/mol)* è un importante composto chimico come materiale di partenza nelle sintesi chimiche, e contiene Carbonio, Idrogeno, e Ossigeno. L'analisi per combustione di un campione di 700.0 *mg* ha dato 1.027 *g* CO_2 e 0.4194 *g* di H_2O.

Piano: Trovare le masse di Idrogeno e Carbonio usando le frazioni di massa di H in H_2O, e di C in CO_2. Si sottraggono quindi le masse del Carbonio e dell'Idrogeno dalla massa totale del campione per recuperare la massa dell'Ossigeno. Si passa al calcolo delle moli, e si costruisce la formula empirica, e, nota la massa molare (*PM*) si calcola la formula molecolare.

Determinazione della Formula Chimica dall'Analisi di Combustione - II

Calcolo della frazione di massa degli elementi:

$$\text{Frazione di massa di C in } CO_2 = \frac{mol \text{ C x } PM \text{ di C}}{\text{massa di 1 } mol \ CO_2}$$

$$\frac{1 \ mol \text{ C } x \text{ } 12.01 \ g \text{ C}/ 1 \ mol \text{ C}}{44.01 \ g \ CO_2} = 0.2729 \ g \text{ C} / 1 \ g \ CO_2$$

$$\text{Frazione di massa di H in } H_2O = \frac{mol \text{ H x } PM \text{ of H}}{\text{massa di 1 } mol \ H_2O}$$

$$\frac{2 \ mol \text{ H } x \text{ } 1.008 \ g \text{ H}/ 1 \ mol \text{ H}}{18.02 \ g \ H_2O} = 0.1119 \ g \text{ H} / 1 \ g \ H_2O$$

Calcolo delle masse di C e H

Massa dell'Elemento = massa del composto
x frazione di massa dell'elemento

Analisi per Combustione - II

Metodo più Semplice per Calcolare le frazioni di massa di C e H:

$$\text{frazione di C in } CO_2 = \frac{\text{massa di C}}{\text{Massa di } CO_2}$$

$$\frac{12.01}{12.01 + 2 \times (16.00)} = 0.2729$$

$$\text{frazione di H in } H_2O = \frac{\text{massa di H}}{\text{massa di } H_2O}$$

$$\frac{2 \times 1.008}{16.00 + 2 \times (1.008)} = 0.1119$$

Determinazione di una Formula Chimica da Analisi di Combustione - III

Massa (*g*) di C = (massa di CO_2) x (frazione di massa di C in CO_2)

= (1.027 *g* CO_2) x (0.2729)

= 0.2803 *g* C

Massa (*g*) di H = (massa di H_2O) x (frazione di massa di H in H_2O)

= (0.4194 *g* H) x (0.1119)

= 0.04693 *g* H

Si calcola quindi la massa di O:

Massa (*g*) di O = massa campione - massa di C - massa di H

= 0.700 *g* - 0.2803 *g* C - 0.04693 *g* H

= 0.37277 *g* O

Determinazione della Formula Empirica e Molecolare

Calcolo delle moli di ciascun elemento:

C = 0.2803 *g* C / (12.01 *g* C/ *mol* C) = 0.02334 *mol* C

H = 0.04693 *g* H / (1.008 *g* H / *mol* H) = 0.04656 *mol* H

O = 0.37277 *g* O / (16.00 g O / *mol* O) = 0.02330 *mol* O

$C_{\mathbf{0.02334}}$ $H_{\mathbf{0.04656}}$ $O_{\mathbf{0.02330}}$ = CH_2O peso formula = 30 *g/formula*

120 (*g/mol*) / 30 (*g/formula*) = 4 unità di formula / cpd = $\mathbf{C_4H_8O_4}$

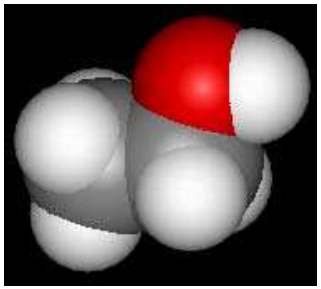
Alcuni Composti con Formula Empirica CH_2O

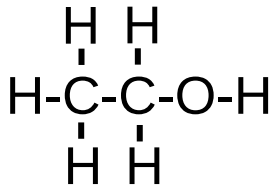
(Composizione in Massa 40.0% C, 6.71% H, 53.3%O)

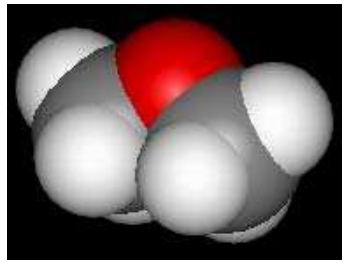
Formula Molecolare	*PM* (*g/mol*)	Nome	Uso o Funzione
CH_2O	30.03	Formaldeide	Disinfettante; Conservante Biologico; resine bakelite
$C_2H_4O_2$	60.05	Acido Acetico	Polimeri Acetati; aceto (soluzione al 5%)
$C_3H_6O_3$	90.08	Acido Lattico	Provoca il caglio del latte; si forma nei muscoli
$C_4H_8O_4$	120.10	Eritrosio	Si forma nel corso del metabolismo degli zuccheri
$C_5H_{10}O_5$	150.13	Ribosio	Componente di molti acidi nucleici e della vitamina B_2
$C_6H_{12}O_6$	180.16	Glucosio	Maggior nutriente per la produz. di energia nelle cellule

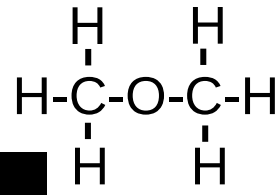
Due Composti con Formula Molecolare C_2H_6O

Proprietà	Etanolo	Dimetil Etere
PM (*g/mol*)	46.07	46.07
Colore	Incolore	Incolore
Punto fusione	- 117 °*C*	- 138.5 °*C*
Punto ebollizione	78.5 °*C*	- 25 °*C*
Densità (a 20 °C)	0.789 *g/mL*	0.00195 *g/mL*

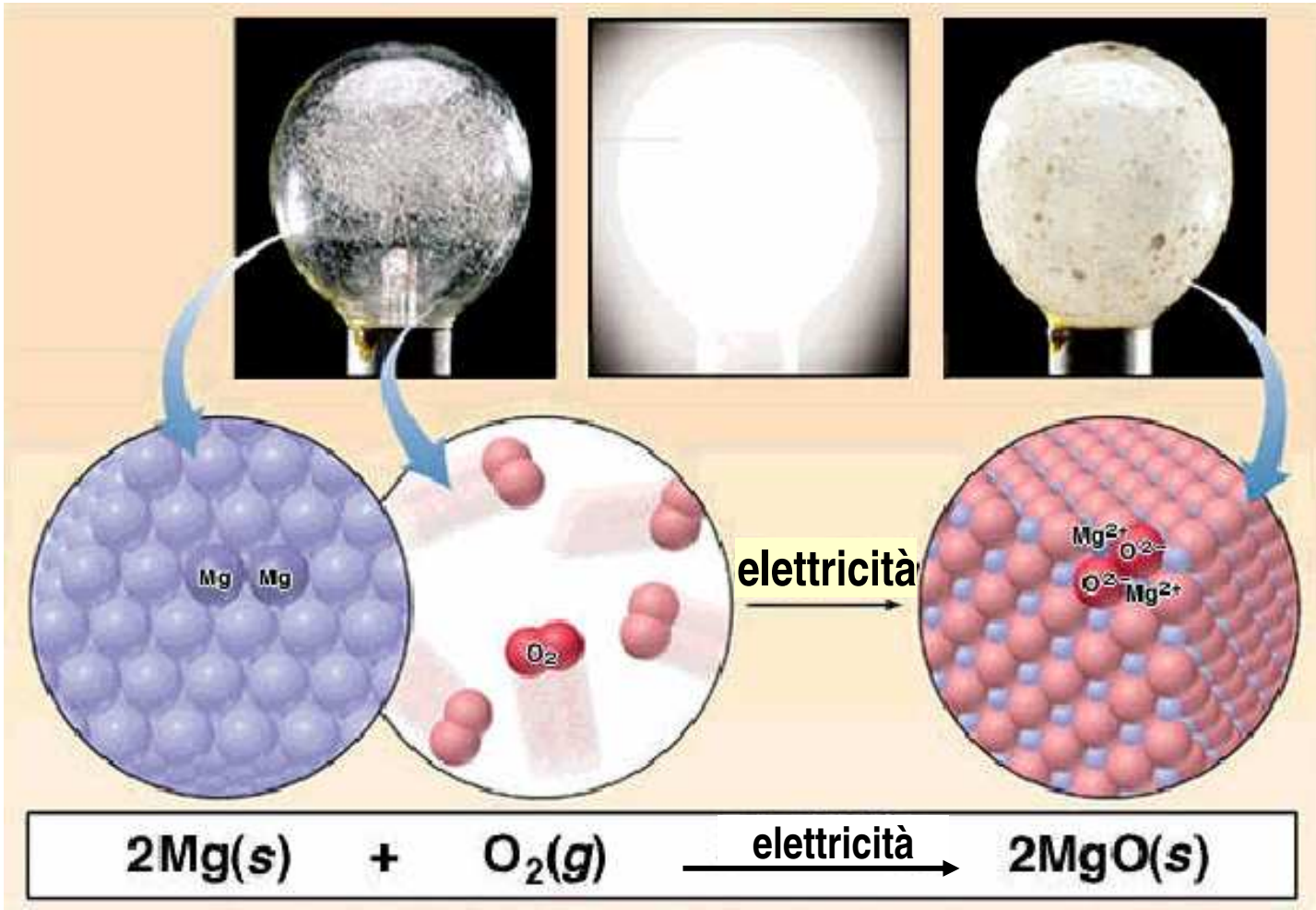






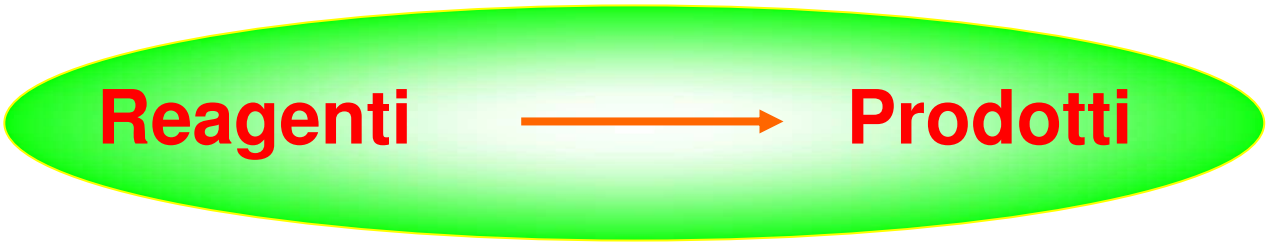


Tre Stadi della Reazione Chimica che Avviene nel Flash



Equazioni Chimiche

Informazioni Qualitative



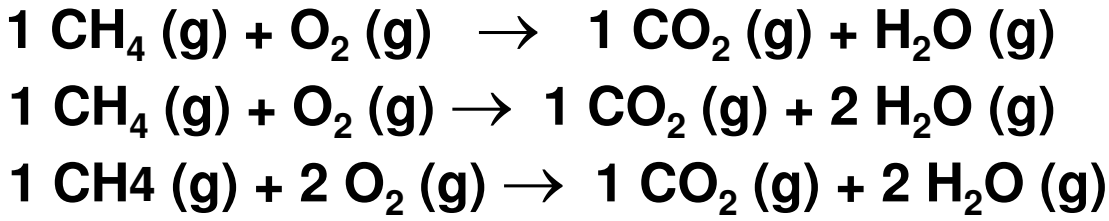
Stati della Materia: (s) solido
(l) liquido
(g) gassoso
(aq) acquoso

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (g)$$

Equazioni Bilanciate

bilanci di massa (bilanci di atomi) - stesso numero di ciascun elemento

(1) partire con l'elemento più semplice
(2) passare agli altri elementi
(3) portare tutti i numeri all'intero
(4) ri-verificare il bilancio degli atomi



- bilancio delle cariche (nessun ione "spettatore")

Bilancio di Equazioni Chimiche - I

Problema: L'idrocarburo esano è un componente della Benzina che brucia nel motore delle auto con produzione di biossido di carbonio e acqua ma anche di energia. Scrivere l'equazione chimica bilanciata per la combustione dell'esano (C_6H_{14}).

Piano: Predisporre l'equazione passando dai nomi dei composti alle relative formule chimiche con spazi bianchi prima di ogni formula. Iniziare il bilancio dal composto più complesso e lasciare l'O per ultimo!

Soluzione:

$$\_\_\_C_6H_{14}\,(l) + \_\_\_O_2\,(g) \rightarrow \_\_\_CO_2\,(g) + \_\_\_H_2O\,(g) + \text{Energia}$$

Iniziare con la molecola di esano che genera 6 CO_2!

$$\_1\_C_6H_{14}\,(l) + \_\_\_O_2\,(g) \rightarrow \_6\_CO_2\,(g) + \_\_\_H_2O\,(g) + \text{Energia}$$

Bilancio di Equazioni Chimiche - II

Gli atomi di H nell'esano si trasformano in H_2O, e si hanno 14 atomi di H, e poiché ogni molecola d'acqua ha due atomi di H, si otterranno un totale di 7 molecole d'acqua.

$$\_1\_\ C_6H_{14}\ (l) + \_\_\_\ O_2\ (g) \rightarrow \_6\_\ CO_2\ (g) + \_7\_\ H_2O\ (g) + \text{Energia}$$

Siccome gli atomi di ossigeno provengono solo da molecole biatomiche (due atomi di O, O_2), si dovrebbe ottenere un numero pari di atomi di ossigeno a destra. Invece si hanno 7 molecole d'acqua! Si deve perciò moltiplicare l'esano per 2, ottenendo un totale di 12 molecole di CO_2, e 14 molecole di H_2O.

$$\_2\_\ C_6H_{14}\ (l) + \_\_\_\ O_2\ (g) \rightarrow \_12\_\ CO_2\ (g) + \_14\_\ H_2O\ (g) + \text{Energia}$$

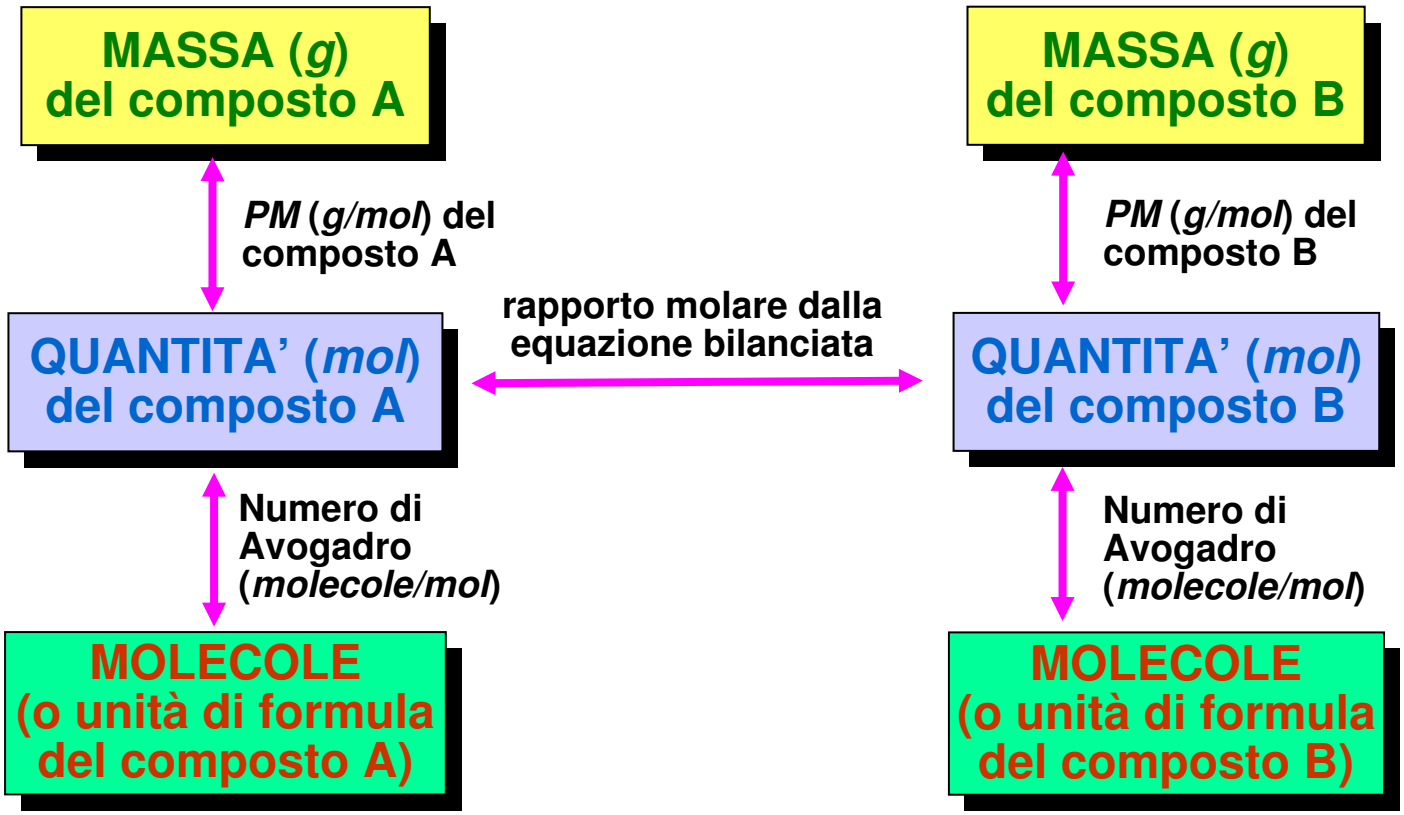
Ciò produce 12 O_2 dal biossido di carbonio, e 14 atomi di O dall'acqua, che richiede altre 7 molecole di O_2 per un totale di 19 O_2!

$$\mathbf{\_2\_\ C_6H_{14}\ (l) + \_19\_\ O_2\ (g) \rightarrow \_12\_\ CO_2\ (g) + \_14\_\ H_2O\ (g) + Energia}$$

Informazioni Contenute in una Equazione Bilanciata

Vista in termini di:	Reagenti		Prodotti
	$2\ C_2H_6\ (g) + 7\ O_2\ (g)$	$\rightarrow$	$4\ CO_2\ (g) + 6\ H_2O\ (g) + \text{Energia}$
Molecole	2 molecole di C_2H_6 + 7 molecole di O_2	=	4 molecole di CO_2 + 6 molecole di H_2O
Quantità (mol)	2 *mol* C_2H_6 + 7 *mol* O_2	=	4 *mol* CO_2 + 6 *mol* H_2O
Massa (amu)	60.14 *u* C_2H_6 + 224.00 *u* O_2	=	176.04 *u* CO_2 + 108.10 *u* H_2O
Massa (g)	60.14 *g* C_2H_6 + 224.00 *g* O_2	=	176.04 *g* CO_2 + 108.10 *g* H_2O
Massa Totale (g)	284.14*g*	=	284.14*g*

Riassunto delle Relazioni Massa-Mole-Coefficienti in una Reazione Chimica



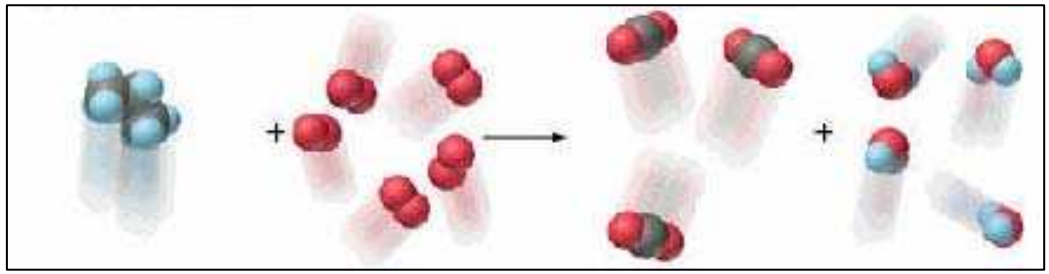
Informazioni contenute in una Equazione Bilanciata

Se si conosce il numero di moli di una sostanza in una reazione chimica, allora la reazione chimica bilanciata fornisce il numero di moli di tutti gli altri reagenti e prodotti.

Informazioni in una Equazione Bilanciata

Vista in	Reagenti	→	Prodotti
termini di	$C_3H_{8(g)} + 5\ O_{2(g)}$	→	$3\ CO_{2(g)} + 4\ H_2O$

Molecole 1 molecola C_3H_8 + 5 molecole O_2 → 3 molecole CO_2 + 4 molecole H_2O



Quantità (*mol*) 1 *mol* C_3H_8 + 5 *mol* O_2 → 3 *mol* CO_2 + 4 *mol* H_2O

Massa (*u*) 44.09 *u* $C_3H_{8(g)}$ + 160.00 *u* $O_{2(g)}$ → 132.03 *u* $CO_{2(g)}$ + 72.06 *u* H_2O

Massa (*g*) 44.09 *g* $C_3H_{8(g)}$ + 160.00 *g* $O_{2(g)}$ → 132.03 *g* $CO_{2(g)}$ + 72.06 *g* H_2O

Massa totale (*g*) 204.09 *g* → 204.09 *g*

Problema: Data la seguente reazione chimica tra il solfuro di Alluminio e l'acqua, se si prendono 65.80 g di Al_2S_3:
a) quante moli di acqua sono necessarie per la reazione?
b) quanta massa di H_2S e di $Al(OH)_3$ si sarà formata?

$$\mathbf{Al_2S_3\,(s) + 6\,H_2O(l) \rightarrow 2\,Al(OH)_3\,(s) + 3\,H_2S(g)}$$

***Piano*:** Calcolare le moli di Solfuro di Alluminio usando la sua massa molare, quindi dall'equazione, calcolare le moli di acqua, e quindi le moli di acido solfidrico, e infine la massa dell'acido solfidrico usando il suo peso molecolare.

***Soluzione*:**

a) massa molare del Solfuro di Alluminio = 150.17 g / mol.

$$\text{moli } Al_2S_3 = 65.80\ g\ Al_2S_3 \times \frac{1\ mol\ Al_2S_3}{150.17\ g\ Al_2S_3}$$

$$= 0.4382\ mol$$

b) Determinare il rapporto in moli tra **Al_2S_3 e H_2O:** 6 moli di H_2O si consumano per 1 mole di **Al_2S_3**

$$\text{rapporto in moli} = \frac{6\ mol\ H_2O}{1\ mol\ Al_2S_3}$$

c) Usare il rapporto in moli per determinare il numero di moli di H_2O consumata.

$$\text{moli } H_2O = 0.4382\ mol\ Al_2S_3 \times \frac{6\ mol\ H_2O}{1 mol\ Al_2S_3}$$

Calcolo di Reagenti e Prodotti in una Reazione Chimica - III

b) 0.4382 *mol* Al_2S_3 x $\frac{3\ mol\ H_2S}{1\ mol\ Al_2S_3}$ = 1.314 *mol* H_2S

massa molare di H_2S = 34.09 *g/mol*

massa H_2S = 1.314 *mol* H_2S x $\frac{34.09\ g\ H_2S}{1\ mol\ H_2S}$ = **44.81 *g* H_2S**

0.4382 *mol* Al_2S_3 x $\frac{2\ mol\ Al(OH)_3}{1\ mol\ Al_2S_3}$ = 0.4764 *mol* $Al(OH)_3$

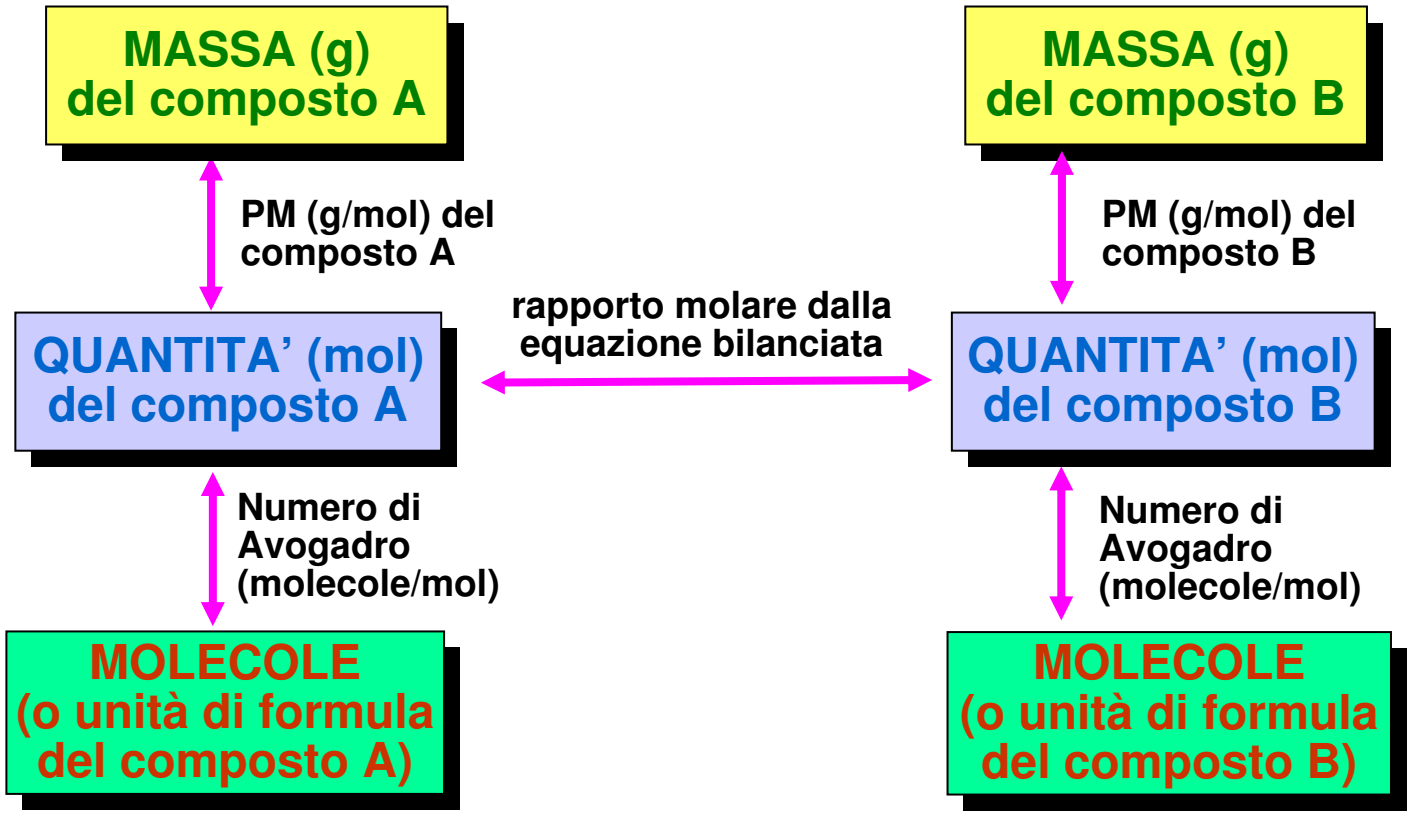
massa molare di $Al(OH)_3$ = 78.00 *g/mol*

massa $Al(OH)_3$ = 0.4764 *mol* $Al(OH)_3$ x $\frac{78.00\ g\ Al(OH)_3}{1\ mol\ Al(OH)_3}$

= **37.16 *g* $Al(OH)_3$**

Uso del Rapporto Molare

Riassunto delle Relazioni Massa-Mole-Coefficienti in una Reazione Chimica



Calcolo delle Quantità di Reagenti e Prodotti in una Sequenza di Reazioni - I

Problema: E' possibile preparare il Fosfato di Calcio tramite la seguente sequenza di reazioni:

$$4\ P_4\ (s) + 10\ KClO_3\ (s) \rightarrow 4\ P_4O_{10}\ (s) + 10\ KCl\ (s)$$

$$P_4O_{10}\ (s) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H_3PO_4\ (aq)$$

$$2\ H_3PO_4\ (aq) + 3\ Ca(OH)_2\ (aq) \rightarrow 6\ H_2O(aq) + Ca_3(PO_4)_2\ (s)$$

Dati 15.5 *g* P_4 e sufficienti $KClO_3$, H_2O e $Ca(OH)_2$. Che massa di Fosfato di Calcio si può formare?

***Piano*:** (1) Calcolare le moli di P_4.
(2) Usare i rapporti molari per recuperare le moli di $Ca_3(PO_4)_2$.
(3) Riconvertire le moli di prodotto in massa usando la massa molare del Fosfato di Calcio.

Calcolo delle Quantità di Reagenti e Prodotti in una Sequenza di Reazioni - II

***Soluzione*:**

$$\text{moli di Fosforo} = 15.50\ g\ P_4 \times \frac{1\ mol\ P_4}{123.88\ g\ P_4} = 0.1251\ mol\ P_4$$

Per la reazione #1 [$4\ P_4\ (s) + 10\ KClO_4\ (s) \rightarrow 4\ P_4O_{10}\ (s) + 10\ KCl\ (s)$]

Per la reazione #2 [$1\ P_4O_{10}\ (s) + 6\ H_2O\ (l) \rightarrow 4\ H_3PO_4\ (aq)$]

Per la reazione #3 [$2\ H_3PO_4 + 3\ Ca(OH)_2 \rightarrow 1\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ H_2O$]

$$0.1251\ mol\ P_4 \times \frac{4\ mol\ P_4O_{10}}{4\ mol\ P_4} \times \frac{4\ mol\ H_3PO_4}{1\ mol\ P_4O_{10}} \times \frac{1\ mol\ Ca_3(PO_4)_2}{2\ mol\ H_3PO_4}$$

$$= 0.2502\ mol \text{ di } Ca_3(PO_4)_2$$

$$PM\ Ca_3(PO_4)_2 = 310.18\ g/mol$$

$$\text{massa } Ca_3(PO_4)_2 = 0.2502\ mol\ Ca_3(PO_4)_2 \times \frac{310.18\ g\ Ca_3(PO_4)_2}{1\ mol\ Ca_3(PO_4)_2} = \underline{77.61\ g\ Ca_3(PO_4)_2}$$

Reagenti Limitanti

$$a\,A + b\,B + c\,C \rightarrow d\,D + e\,E + f\,F$$

Operazioni per risolve i problemi con agenti limitanti

1) Identificare il problema - Recuperare informazioni: massa, numero di moli, numero di molecole, volume e molarità della soluzione sono noti per più di un reagente!
2) Calcolare le moli di ciascun reagente!
3) Dividere le moli di ciascun reagente per il coefficiente (a,b,c, ecc...)!
4) Il reagente che presenta il valore inferiore è l'agente limitante!
5) Usare il reagente limitante per calcolare le moli del prodotto desiderato, quindi convertire alle unità richieste (moli, masse, volume, N° atomi,ecc)

Problemi sui Reagenti Limitanti

Problema: Una miscela combustibile agli albori dei lanci di razzi era composta da due liquidi, l'idrazina (N_2H_4) e il tetraossido di diazoto (N_2O_4). Questi composti si infiammano al contatto (ipergolici) per formare azoto e vapore acqueo. Quanti grammi di azoto si formano per mescolamento esattamente di 1.00×10^2 *g* di N_2H_4 e 2.00×10^2 *g* di N_2O_4?

Piano: Prima scrivere l'equazione bilanciata. *Poiché sono date le quantità di entrambi i reagenti, si tratta di un problema di reagente limitante.* Calcolare le moli di ciascun reagente, e quindi dividere per i coefficienti dell'equazione per trovare qual è la specie limitante ed usare questa per calcolare le moli di azoto, quindi calcolare la massa usando il peso molecolare dell'azoto.

Soluzione:

$$\mathbf{2\ N_2H_4\ (l) + N_2O_4\ (l) \rightarrow 3\ N_2\ (g) + 4\ H_2O\ (g) + Energia}$$

Problemi sui Reagenti Limitanti - cont.

massa molare N_2H_4 = (2 x 14.01 + 4 x 1.008) = 32.05 *g/mol*

massa molare N_2O_4 = (2 x 14.01 + 4 x 16.00) = 92.02 *g/mol*

$$\text{Moli di } N_2H_4 = 1.00 \times 10^2\ g \times \frac{mol}{32.05\ g} = 3.12\ mol\ N_2H_4$$

$$\text{Moli di } N_2O_4 = 2.00 \times 10^2\ g \times \frac{mol}{92.02\ g} = 2.17\ mol\ N_2O_4$$

Dividendo per i coefficienti 3.12 *mol* / 2 = 1.56 *mol* N_2H_4 ⇐ **Limitante !**

2.17 *mol* / 1 = 2.17 *mol* N_2O_4

$$N_2 \text{ prodotto} = 3.12\ mol\ N_2H_4 \times \frac{3\ mol\ N_2}{2\ mol\ N_2H_4} = 4.68\ mol \text{ di } N_2$$

Massa dell'azoto = 4.68 *mol* N_2 x 28.02 *g* N_2 / *mol* = **131 *g* di N_2**

Reagente Limitante Acido / Metallo - I

$$2Al\ (s) + 6HCl\ (g) \rightarrow 2AlCl_3\ (s) + 3H_2\ (g)$$

- Dati 30.0*g* di Al e 20.0 *g* di HCl, quante moli di Cloruro di Alluminio si formeranno?

$$mol\ Al = 30.0\ g\ Al \times \frac{1\ mol\ Al}{26.98\ g\ Al} = 1.11\ mol\ Al$$

1.11 *mol* Al / 2 = 0.555

$$mol\ HCl = 20.0\ g\ HCl \times \frac{1\ mol\ HCl}{36.5\ g\ HCl} = 0.548\ mol\ HCl$$

0.548 *mol* HCl / 6 = 0.0913

- **C'è meno HCl, perciò è il reagente limitante!**

Reagente Limitante Acido / Metallo - II

- poiché 6*mol* di HCl formano 2 *mol* di $AlCl_3$, 0.548 *mol* di HCl daranno:

$$mol\ \text{HCl} = 0.548\ mol\ \text{HCl} \times \frac{2\ mol\ AlCl_3}{6\ mol\ \text{HCl}}$$

$$= 0.138\ mol\ AlCl_3$$

Processo Ostwald : Problema di Reagente Limitante

- Che massa di NO si può formare per reazione in fase gas di 30.0 *g* di Ammoniaca e 40.0 *g* di Ossigeno?

$$\mathbf{4\ NH_3\ (g) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 4\ NO\ (g) + 6\ H_2O(g)}$$

30.0*g* NH_3 / (17.0*g* NH_3 */mol* NH_3) = 1.76 *mol* NH_3

1.76 *mol* NH_3 / 4 = 0.44 *mol* NH_3

40.0*g* O_2 /(32.0*g* O_2 */mol* O_2) = 1.25 *mol* O_2

1.25 *mol* O_2 / 5 = 0.25 *mol* O_2 ⟵ **Limitante !**

$$1.25\ mol\ O_2 \times \frac{4\ mol\ NO}{5\ mol\ O_2} = 1.00\ mol\ NO$$

$$\text{massa NO} = 1.00\ mol\ NO \times \frac{30\ g\ NO}{1\ mol\ NO} = \mathbf{30.0\ g\ NO}$$

Resa Percentuale / Problema di Reagente Limitante - I

Problema: L'Ammoniaca si produce con il Processo Haber usando Azoto ed Idrogeno gas. Se 85.90 *g* di azoto vengono fatti reagire con 21.66 *g* di Idrogeno e la reazione forma 98.67 *g* di ammoniaca, qual è la resa percentuale della reazione?

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightarrow 2\,NH_3\,(g)$$

Piano: Siccome sono state date le masse di entrambi i reagenti, si tratta di un problema di reagente limitante.

a) Come prima cosa determinare qual è l'agente limitante

b) quindi calcolare la resa teorica,

c) quindi la resa percentuale.

Resa Percentuale / Problema di Reagente Limitante - II

Soluzione: Moli di Azoto e Idrogeno:

$$\text{moli } N_2 = \frac{85.90\ g\ N_2}{\left(\frac{28.02\ g\ N_2}{1\ mol\ N_2}\right)} = 3.066\ mol\ N_2$$

$$\text{moli } H_2 = \frac{21.66\ g\ H_2}{\left(\frac{2.016\ g\ H_2}{1\ mol\ H_2}\right)} = 10.74\ mol\ H_2$$

Dividere per il coefficiente per ottenere l'agente limitante:

$$\frac{3.066\ g\ N_2}{1} = \mathbf{3.066}$$

Limitante !

$$\frac{10.74\ g\ N_2}{3} = \mathbf{3.582}$$

Resa Percentuale / Problema di Reagente Limitante - III

Soluzione Cont. $\mathbf{N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightarrow 2\,NH_3\,(g)}$

Si hanno 3.066 moli di Azoto, ed è limitante, pertanto la resa teorica di ammoniaca è:

$$3.066\ mol\ N_2 \times \frac{2\ mol\ NH_3}{1\ mol\ N_2} = 6.132\ mol\ NH_3 \text{ (Resa Teorica)}$$

$$6.132\ mol\ NH_3 \times \frac{17.03\ g\ NH_3}{1\ mol\ NH_3} = 104.427\ g\ NH_3 \text{ (Resa Teorica)}$$

$$\text{Resa Percentuale} = \frac{\text{Resa Reale}}{\text{Resa Teorica}} \times 100\%$$

$$\mathbf{Resa\ \% = \frac{98.67\ g\ NH_3}{104.427\ g\ NH_3} \times 100\% = 94.49\ \%}$$

Molarità (Concentrazione di Soluzioni)= M

$$M = \frac{\text{Moli di Soluto}}{\text{Litri di Soluzione}} = \frac{mol}{L}$$

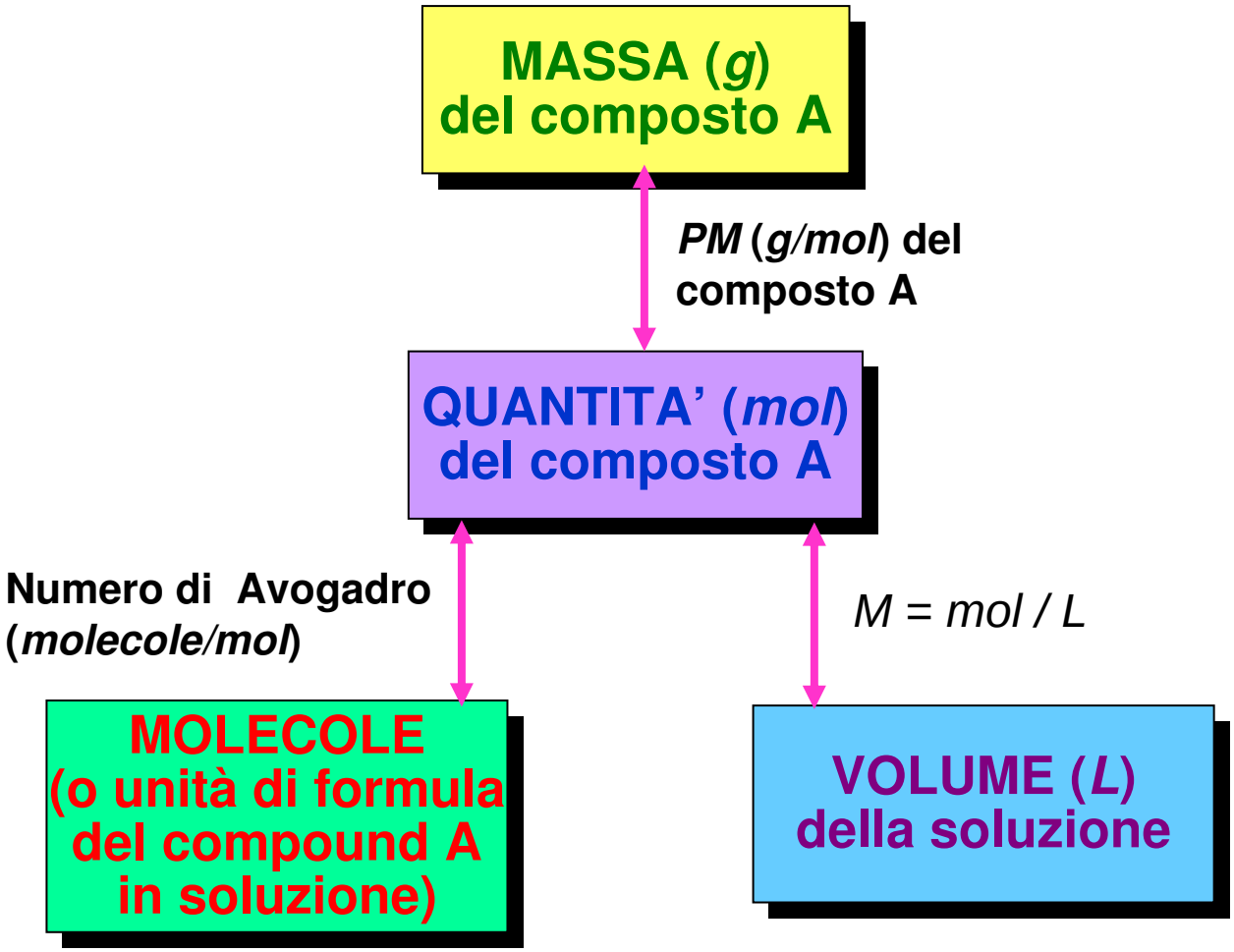
soluto = materiale sciolto nel solvente

Nell'aria, l'azoto è il solvente e l'ossigeno, il biossido di carbonio, ecc. Sono i soluti.

Nell'acqua di mare, l'acqua è il solvente, e il sale, il cloruro di magnesio, ecc. sono i soluti.

Nell'ottone, il Rame è il solvente (90%), e lo Zinco è il soluto (10%)

Riassunto delle Relazioni Massa-Mole-Coefficienti in una Reazione Chimica



Preparazione di una Soluzione - I

- Preparare una soluzione di Fosfato di Sodio sciogliendo 3.95 *g* di Fosfato di Sodio in acqua e diluendo poi a 300.0 *ml* (o 0.300 *L*).
- Qual è la Molarità (*M*) del sale e quella di ciascun ione?

$$Na_3PO_4\ (s) \xrightarrow{H_2O} 3\ Na^+\ (aq) + PO_4^{-3}\ (aq)$$

Molti composti ionici si dissociano in soluzioni acquose in cationi ed anioni idratati.

Preparazione di una Soluzione - II

Massa molare di Na_3PO_4 = 163.94 *g/mol*

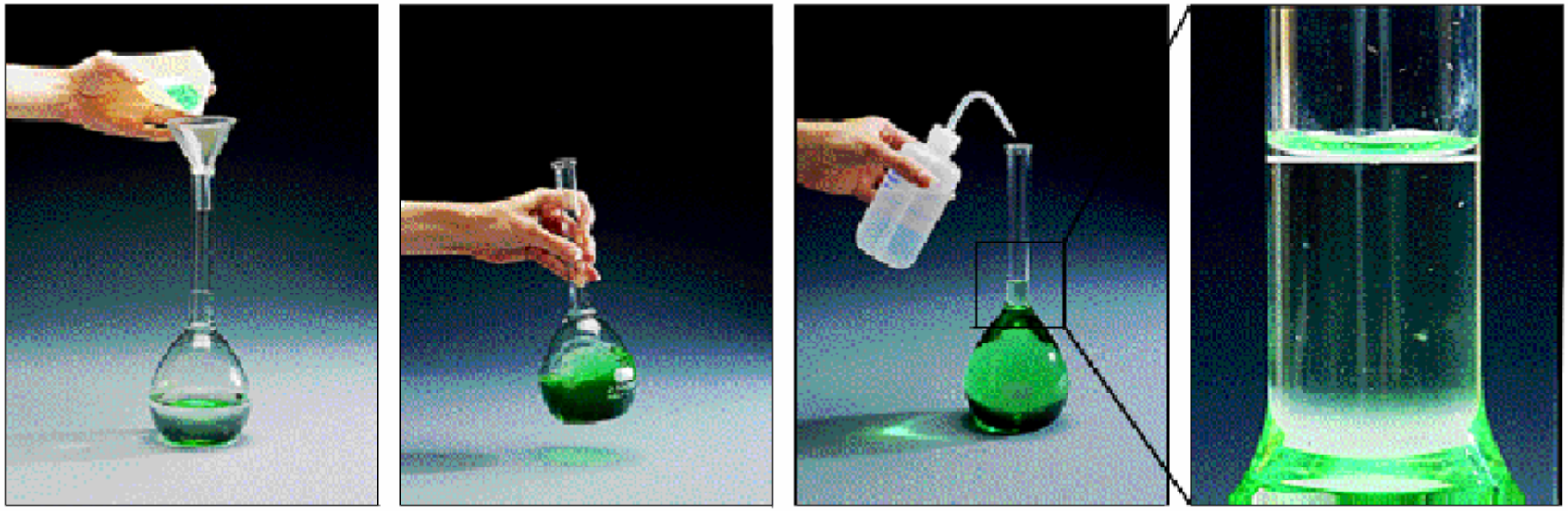
3.95 *g* / (163.94 *g/mol*) = 0.0241 *mol* Na_3PO_4

sciogliere e diluire a 300.0 *ml*

M = 0.0241 mol Na_3PO_4 / 0.300 L = 0.0803 *M* Na_3PO_4

- per gli ioni PO_4^{-3} = **0.0803 *M***
- per gli ioni Na^+ = 3 x 0.0803 M = **0.241 *M***

Preparazione di Laboratorio di Soluzioni Molari



A B C D

Preparazione una Soluzione di Permanganato di Potassio

Il Permanganato di Potassio è $KMnO_4$ e ha massa molecolare 158.04 *g / mol*

Problema: Preparare una soluzione sciogliendo 1.58 *g* di $KMnO_4$ in sufficiente acqua per fare 250.00 *ml* di soluzione.

$$1.58 \text{ g } KMnO_4 \times \frac{1 \textit{ mol } KMnO_4}{158.04 \textit{ g } KMnO_4} = 0.0100 \textit{ mol } KMnO_4$$

$$\text{Molarità} = \frac{0.0100 \textit{ mol } KMnO_4}{0.250 \textit{ litri}} = 0.0400 \textit{ M}$$

Molarità dello ione $K^+ = [K^+] = [MnO_4^-] = 0.0400 \textit{ M}$

Diluizione di Soluzioni

- Prendere 25.00*ml* della soluzione 0.0400 Molare di $KMnO_4$

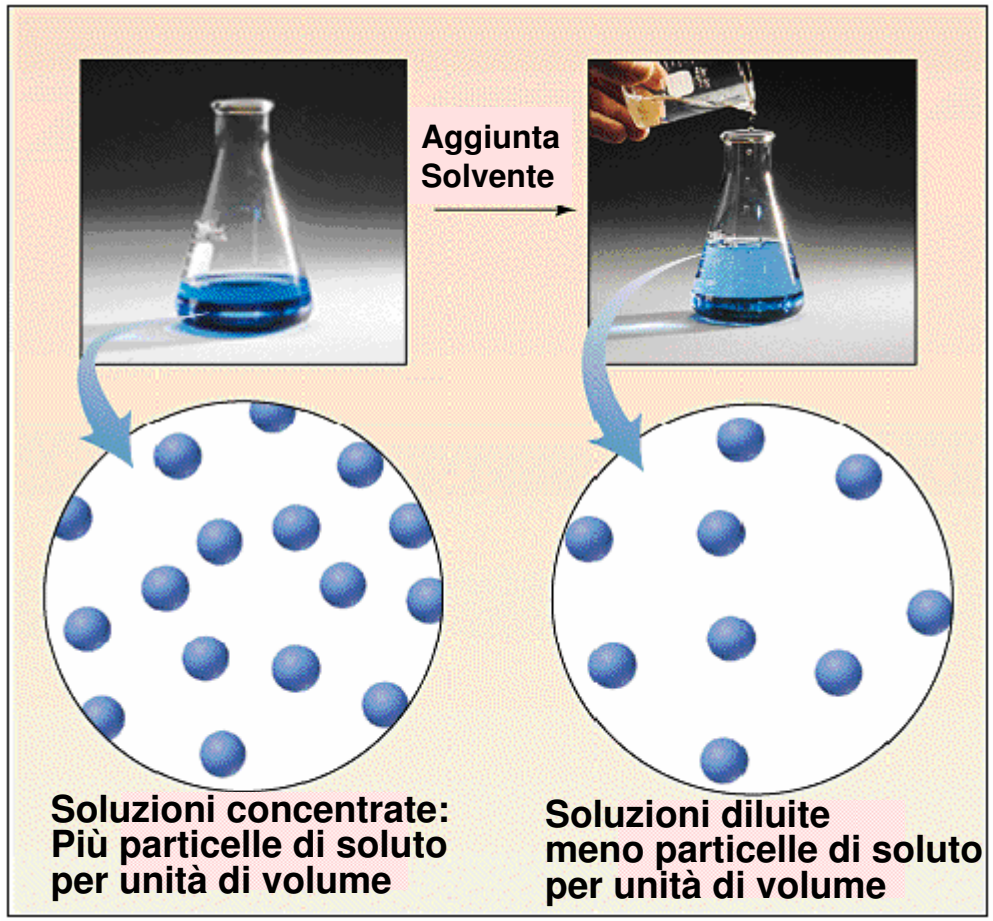
- Diluire i 25.00*ml* ad 1.000 *L* - Quale sarà la Molarità (*M*) risultante della sol. diluita

N°di moli = Vol x Molarità

$$0.0250\ \cancel{L} \times 0.0400\ \frac{mol}{\cancel{L}} = 0.00100\ mol$$

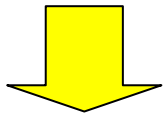
0.00100 *mol* / 1.00 *L* = **0.00100 *M***

Conversione delle Soluzioni Concentrate a Soluzioni Diluite



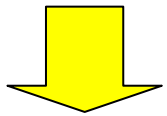
Calcoli sulla Massa di Soluto da un Certo Volume di Soluzione

Volume (*L*) di Soluzione



x Molarità M = (mol soluto / *Litri* di soluzione) = *mol/l*

Massa (*g*) di Soluto



x Massa Molare*(PM)* = (massa / mole) = *g/mol*

Moli di Soluto

Calcoli sulle Quantità di Reagenti e Prodotti per una Reazione in Soluzione

$$Al(OH)_3\ (s) + 3\ HCl\ (aq) \rightarrow 3\ H_2O\ (l) + AlCl_3\ (aq)$$

Massa (g) di $Al(OH)_3$

↓ *PM* (*g/mol*)

Moli di $Al(OH)_3$

↓ Rapporto Molare

Moli di HCl

↓ M (*mol/V*)

Volume (*L*) di HCl

Dati 10.0 *g* $Al(OH)_3$, quale volume di HCl 1.50 *M* occorre per neutralizzare la base?

$$\frac{10.0\ g\ Al(OH)_3}{78.00\ g/mol} = 0.128\ mol\ Al(OH)_3$$

$$0.128\ mol\ Al(OH)_3 \times \frac{3\ mol\ HCl}{mol\ Al(OH)_3} = 0.385\ mol\ HCl$$

$$Vol\ HCl = \frac{1.00\ L\ HCl}{1.50\ mol\ HCl} \times 0.385\ mol\ HCl$$

$$= 0.256\ L = 256\ ml$$

Risoluzione di Problemi sul Reagente Limitante in Soluzione - Precipitazione

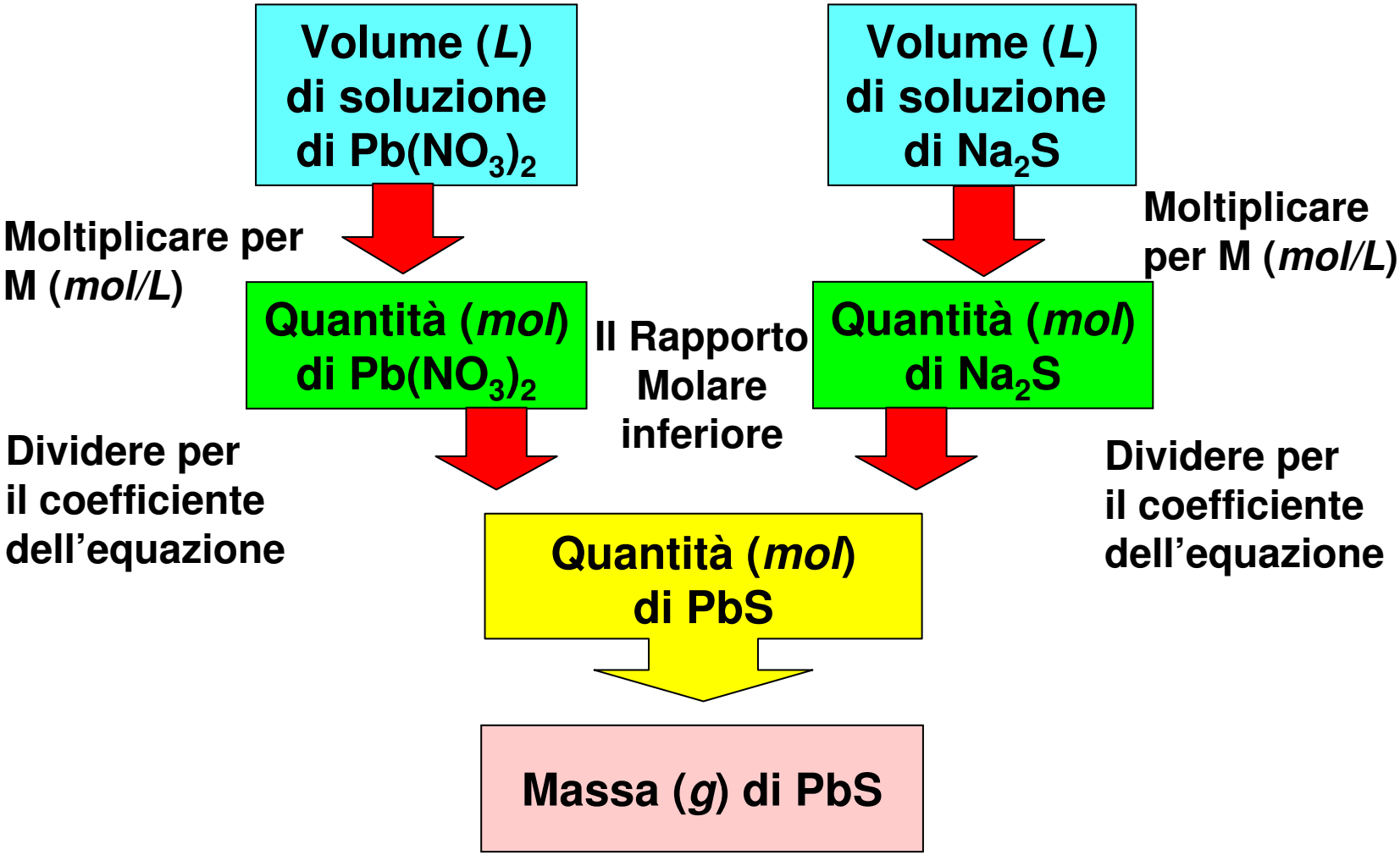
Problema: Il piombo è stato usato per anni per smaltare le porcellane, e può essere un problema se non le si cuociono bene nel forno, risultando asportabile dalla porcellana. L'aceto viene usato nelle verifiche di asportazione, procedendo poi alla precipitazione del Piombo come solfuro. Se si aggiungono 257.8 *ml* di una soluzione 0.0468 *M* di nitrato di Piombo a 156.00 *ml* di una soluzione 0.095 *M* di Na_2S, qual è la massa del PbS solido formato?

***Piano*:** Si tratta di un problema di agente limitante perché sono fornite le *quantità dei due reagenti*. Dopo aver scritto l'equazione bilanciata, si determini il reagente limitante, quindi si calcoli le moli di prodotto. Passare alla massa di prodotto via peso molecolare.

***Soluzione*:** L'equazione bilanciata è :

$$\mathbf{Pb(NO_3)_2\ (aq) + Na_2S\ (aq) \rightarrow 2\ NaNO_3\ (aq) + PbS\ (s)}$$

Schema per il Calcolo della Percentuale in Massa



Risoluzione di Problemi sull'Agente Limitante in Soluzione - Precipitazione

moli di $Pb(NO_3)_2 = V \times M = 0.2578\ L \times (0.0468\ mol/L) =$
$= 0.012065\ mol\ Pb^{2+}$

moli di $Na_2S = V \times M = 0.156\ L \times (0.095\ mol/L) = 0.01482\ mol\ S^{2-}$

Pertanto il Nitrato di Piombo è il Reagente Limitante!

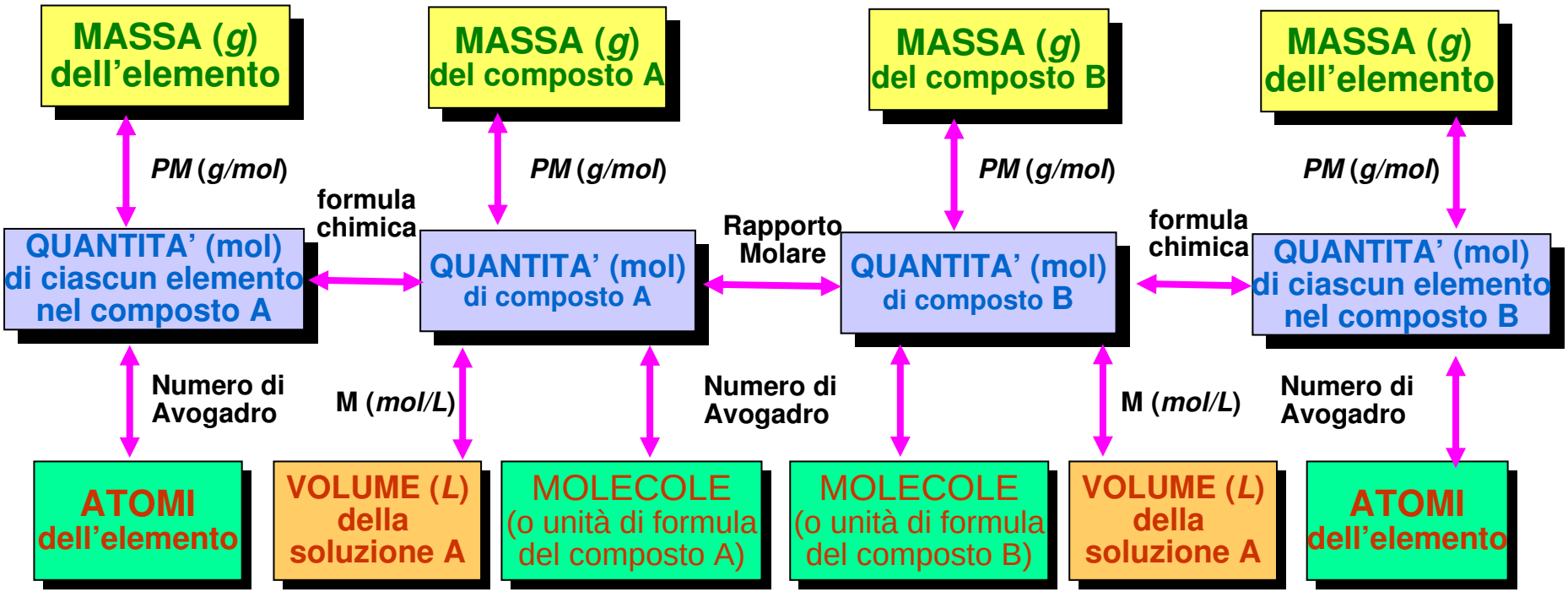
Il calcolo del prodotto fornisce:

$$\text{Moli di PbS} = 0.012065\ mol\ Pb^{2+} \times \frac{1\ mol\ PbS}{1\ mol\ Pb^{2+}} = 0.012065\ mol$$

$$0.012065\ mol\ Pb^{2+} = 0.012065\ mol\ PbS$$

$$0.012065\ mol\ PbS \times \frac{239.3\ g\ PbS}{1\ mol\ PbS} = \mathbf{2.89\ g\ di\ PbS}$$

Relazioni Stechiometriche Fondamentali tra Mole-Massa-Coefficienti



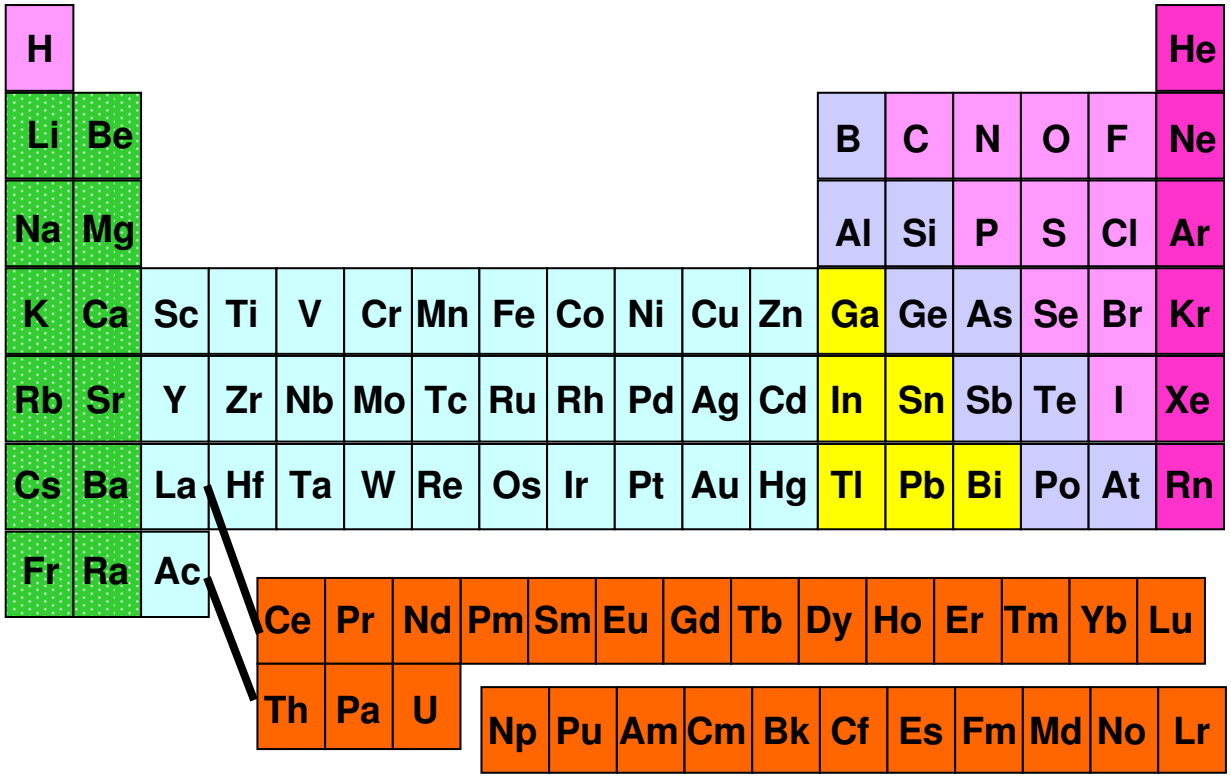
POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Elementi e Tabella Periodica

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

La Moderna Tabella Periodica



- Metalli Alcaline/a.t.
- Metalli di Transizione
- Metalli Post-trans.
- Anfoteri (metalloidi)
- Non metalli
- Gas inerti
- Metalli Trans. interna Lantanidi e Attinidi

Disposizione degli Elementi

La moderna tabella periodica si basa sulla tabella originale di Dimitri Mendeleev's e organizza gli elementi in base alle masse crescenti e secondo gruppi con proprietà chimiche simili.

La tabella consiste di riquadri per ogni elemento, in cui compare numero atomico, il simbolo atomico, e la massa atomica dell'elemento (ed altre proprietà fisiche).

I riquadri sono disposti in ordine di numeri atomici crescenti in una griglia di colonne verticali (gruppi) e righe orizzontali (periodi).

Ogni periodo è numerato da 1 a 7.

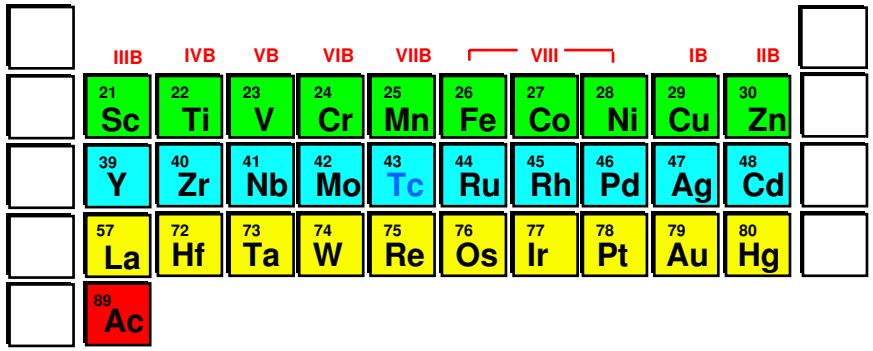
Ogni gruppo è numerato da 1 a 8 seguito dalle lettere A o B.
In una nuova notazione, i gruppi si indicano da 1 a 18 senza lettere.

PERIODI E GRUPPI
Righe Orizzontali e Verticali

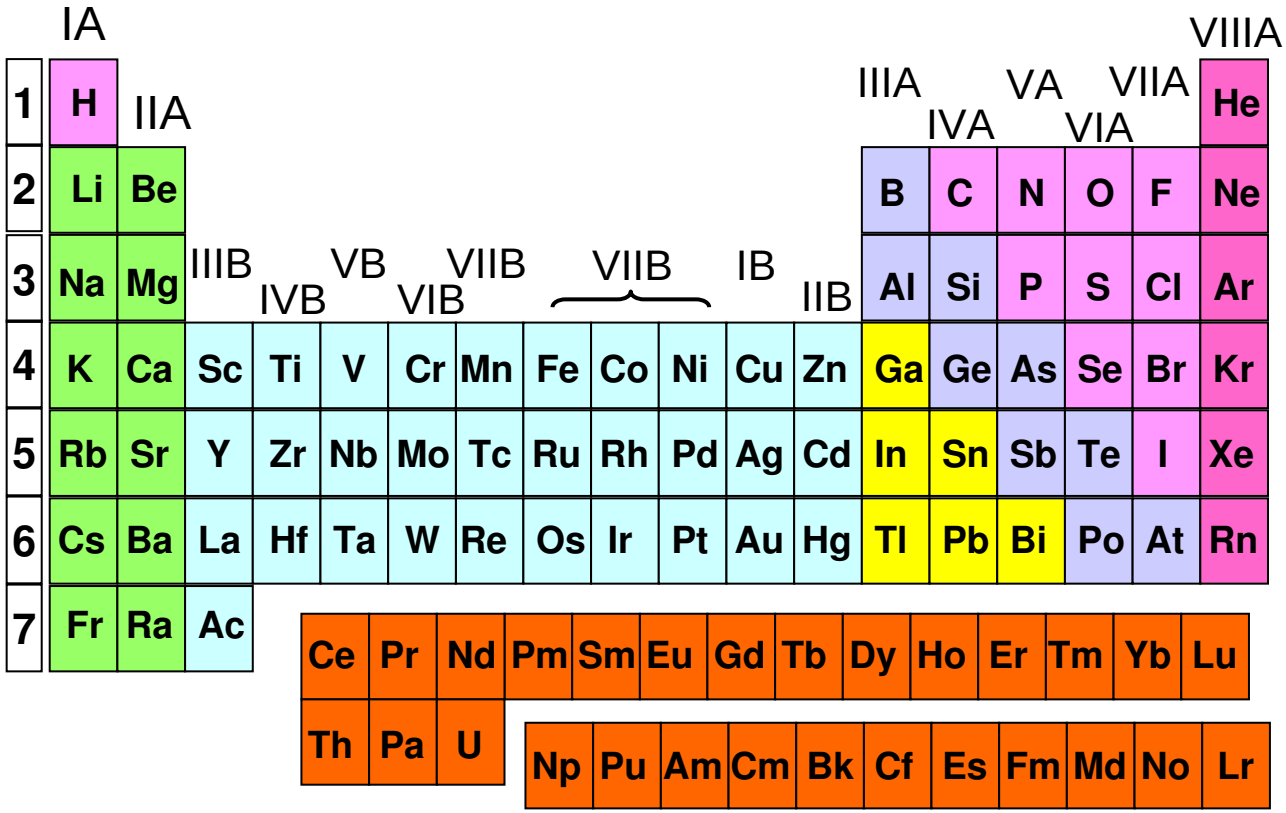
GRUPPI – PROPRIETA' CHIMICHE SIMILI

PERIODI – PROPRIETA' VARIABILI PROGRESSIVAMENTE

G
R
U
P**PERIODI**
P
I



Numerazione nella Tabella Periodica



N.B. Una alternativa, molto adottata recentemente, numera i gruppi in sequenza da 1 a 18, senza distinzione tra gruppo A e gruppo B.

Classificazione degli Elementi

8 elementi del gruppo A : elementi del *gruppo principale*, o *rappresentativi*.

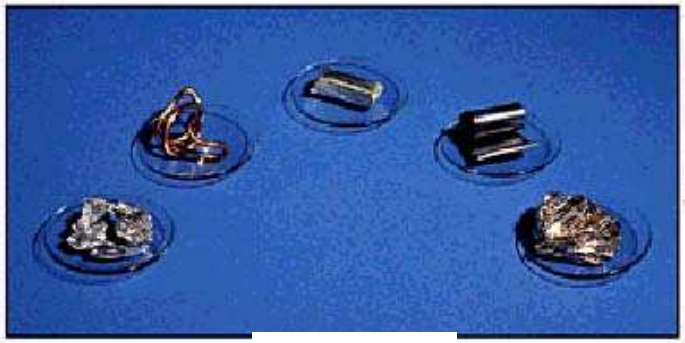
10 elementi del gruppo B : *elementi* di *transizione d*.

14 elementi di transizione interna : *lantanidi e attinidi f* - inseriti tra il gruppo 3B e il gruppo 4B e posti sotto gli altri elementi.

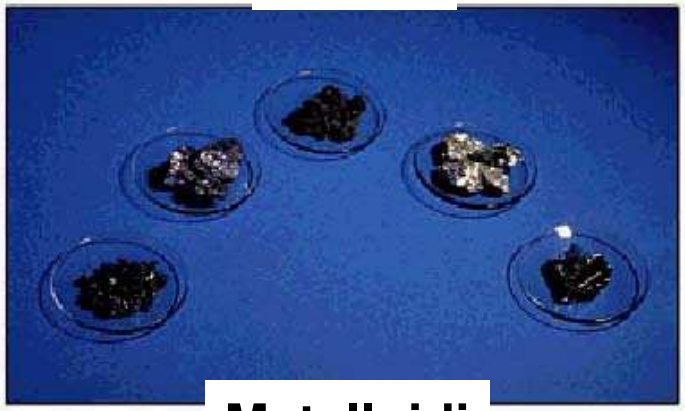
Metalli, Non-metalli, Semimetalli (Metalloidi)

Metalli	La maggior parte degli elementi del gruppo principale, di transizione e di transizione interna. I metalli sono lucenti, conducono il calore e l'elettricità, sono malleabili
Non-metalli	Si trovano all'estremità in alto a destra. I non-metalli sono solidi opachi fragili o gas che conducono male il calore e l'elettricità.
Semimetalli	Si trovano sulla linea diagonale a zig-zag. Hanno proprietà intermedie tra i metalli e gli isolanti e sono importanti nella moderna elettronica.

Metalli, Metalloidi, e Non-metalli



Metalli



Metalloidi

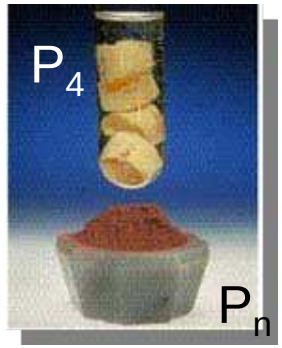
Non-Metalli

Introduzione al Legame Chimico

Relativamente pochi elementi esistono in natura allo stato elementare.

I gas nobili (gruppo 8A), esistono come atomi separati.

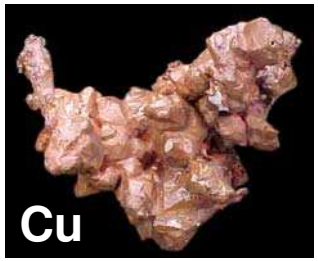
He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

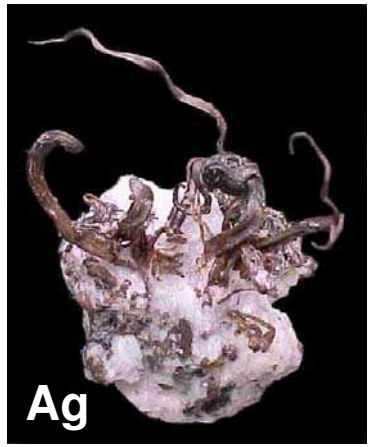


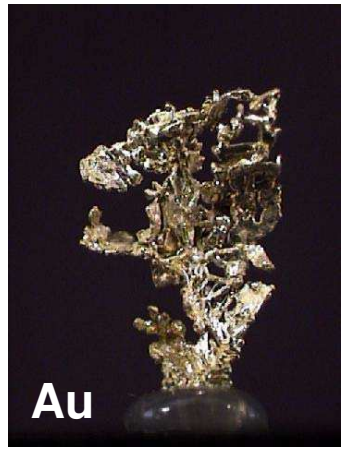
Gli elementi C, O, N, S, P formano molecole o polimeri.

Per es. O_2, N_2 e P_4

I metalli come Cu, Ag e Au si possono trovare come elementi non combinati. 20 elementi, tutti poco abbondanti.







La maggior parte degli elementi si trovano in composti associati ad altri elementi.

Composti Ionici e Covalenti

I Composti si formano quando si instaurano legami chimici tra gli atomi.

Sono gli elettroni degli atomi che interagiscono per formare i legami chimici in un composto.

Esistono due modi generali in cui gli elettroni interagiscono:

1. Nei composti ionici, gli elettroni vengono *trasferiti* dagli atomi di un elemento agli atomi di un altro elemento.

2. Nei composti covalenti, gli elettroni sono *condivisi tra* gli atomi di elementi uguali o differenti.

Composti Ionici

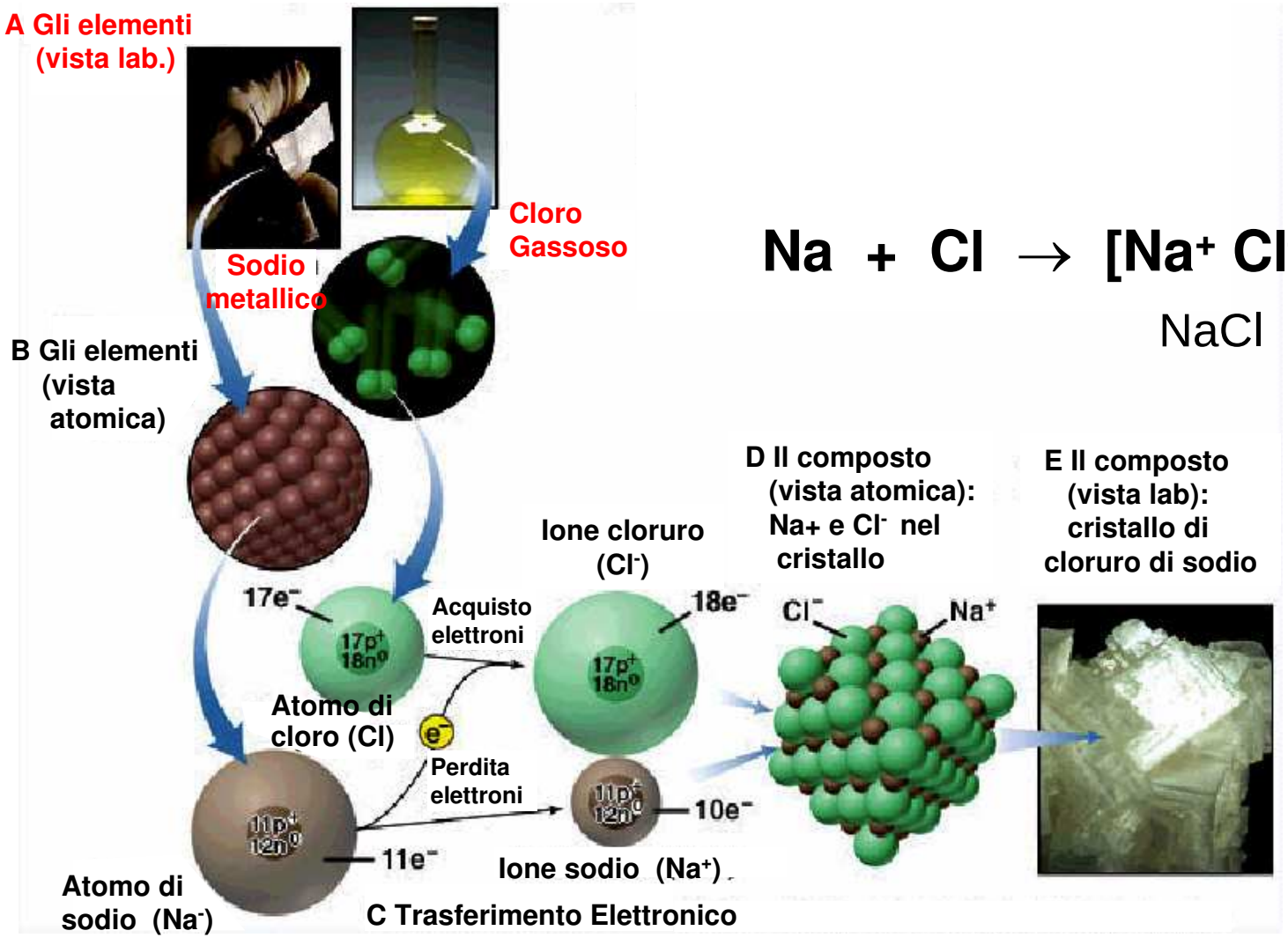
I Composti ionici sono formati da ioni, *particelle cariche che si formano quando un atomo acquista o perde uno o più elettroni*.

I Composti ionici si dormano tipicamente quando un *metallo reagisce con un non-metallo*.

Il metallo perde uno o più elettroni, diventando uno ione carico positivamente, mentre simultaneamente il non-metallo acquista gli elettroni persi dal metallo, trasformandosi in uno ione carico negativamente.

Uno ione carico positivamente è detto un catione.
Uno ione carico negativamente è detto un anione.

Formazione di un Composto Ionico



$$Na + Cl \rightarrow [Na^+ Cl^-]_n$$

NaCl

Formazione di Composti Ionici

Come si fa a stabilire quanti elettroni perde il metallo (e acquista il non-metallo) in una reazione ionica.

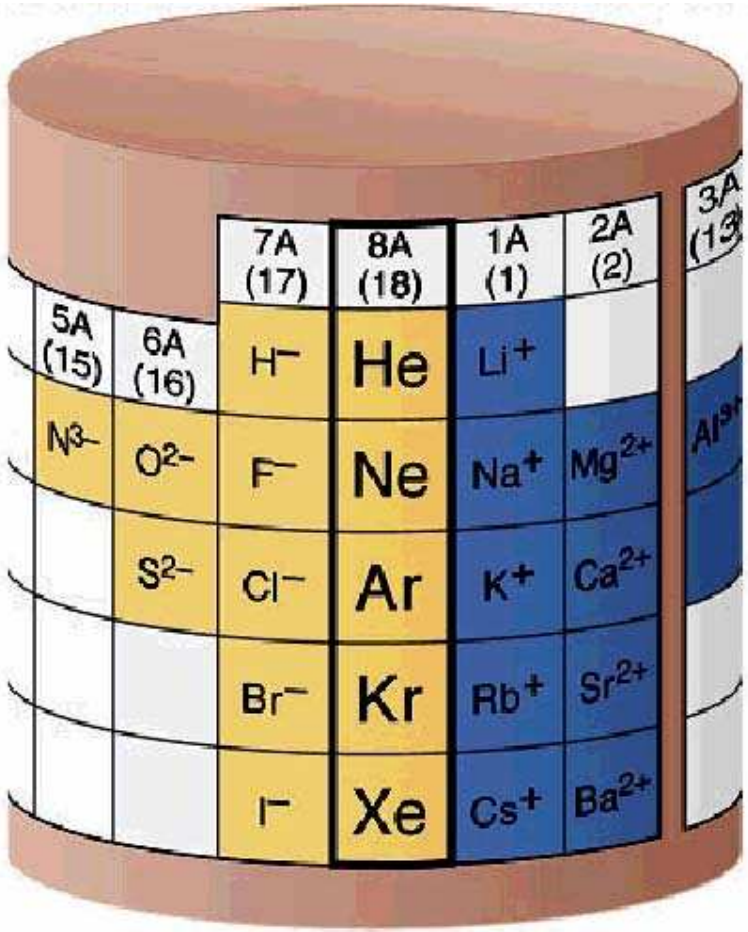
Generalmente, *il metallo perderà elettroni e il non-metallo acquisterà elettroni per formare ioni con lo stesso numero di elettroni dell'elemento gas nobile più vicino.*

Gli elementi gas nobili hanno una speciale stabilità (bassa reattività) che è associata al loro particolare numero di elettroni.

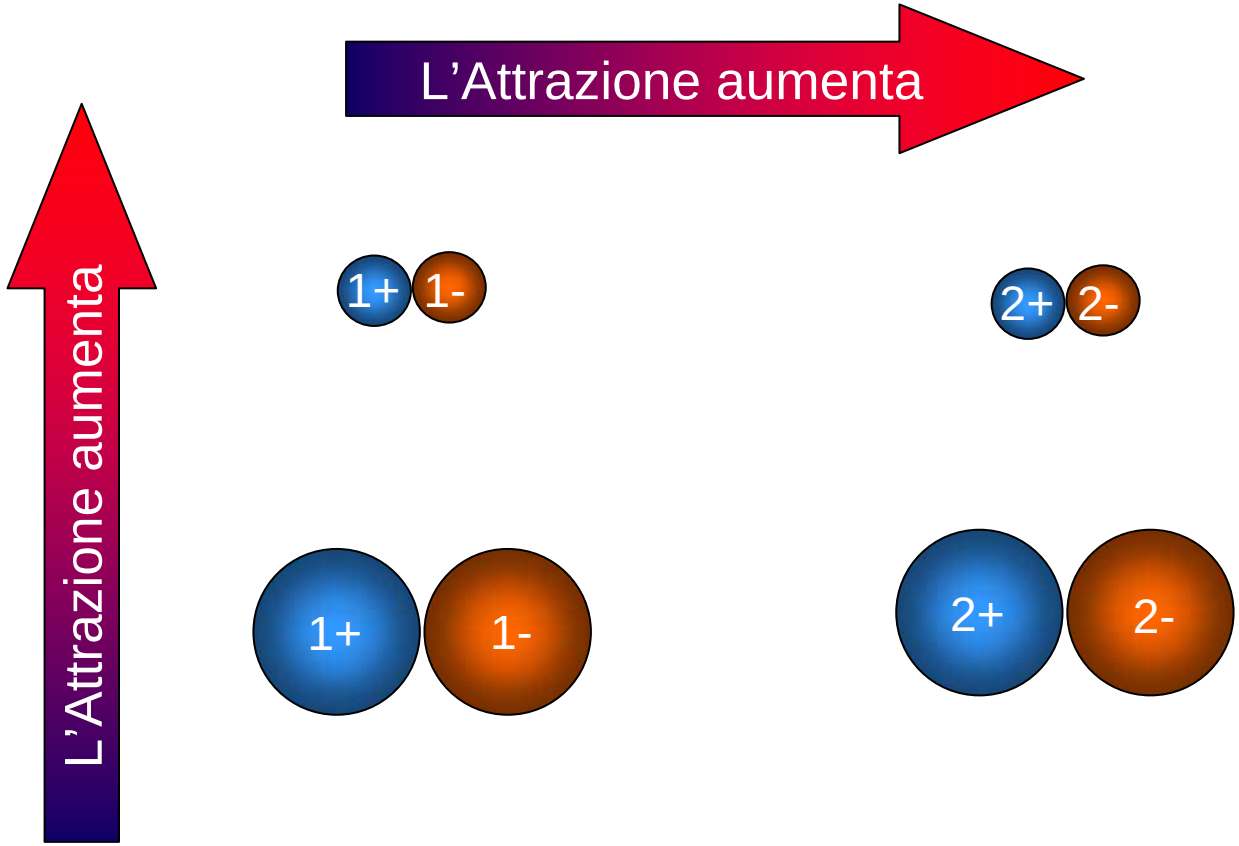
Così, Na, con 11 e^-, perde un elettrone per avere lo stesso numero di elettroni del neon (Ne, 10 e^-).

Il Cl (17 e^-) acquista 1 elettrone per raggiungere lo stesso numero di e^- dell'Argon (Ar, 18 e^-).

Relazione tra Ioni Formati e il Gas Nobile più Vicino



Fattori che Influenzano la Forza dei Legami Ionici



Previsione degli Ioni Formati da un Elemento

Quali ioni monatomici formano i seguenti elementi?

(a) $_{16}S$

Se S acquista 2 elettroni, avrà lo stesso numero di e^- di $_{18}Ar$. Acquistando $2e^-$, l'atomo S ha un eccesso di 2 cariche negative.
Possiede $18e^-$ e solo 16 p^+ . Per cui, $_{16}S$ diventa l'anione $_{16}S^{2-}$.

(b) $_{37}Rb$

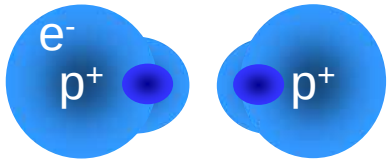
Se Rb perde un elettrone, avrà lo stesso numero di e^- dell'elemento gas nobile $_{36}Kr$.
Perciò, si otterrà il catione $_{37}Rb^+$.

(c) $_{56}Ba$

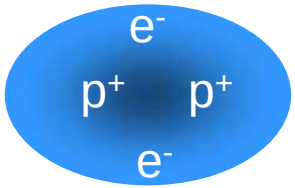
Il gas nobile più vicino al bario-56 è lo xeno-54. L'atomo neutro Ba deve perdere $2e^-$ per raggiungere lo stesso numero di e^- dello $_{54}Xe$. Perciò, $_{56}Ba^{2+}$.

Composti Covalenti

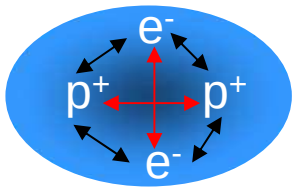
A. Nessuna interazione



B. Inizia l'Attrazione



C. Legame Covalente



D. Combinazione di forze

I composti covalenti si formano quando gli elementi condividono degli elettroni.

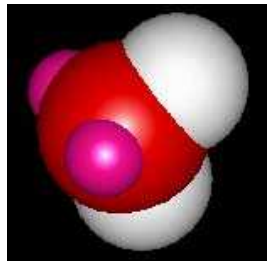
Questo tipo di legame di norma avviene tra non-metalli.

Lo schema di sinistra mostra lo sviluppo del legame covalente nel diidrogeno (H_2) quando due atomi di idrogeno si avvicinano.
La molecola è tenuta assieme dall'attrazione Coulombiana tra gli elettroni e i protoni. L'attrazione complessivamente supera la repulsione.

Sostanze Ioniche vs. Molecolari

La maggior parte di sostanze covalenti esistono come molecole. Per esempio, una tazza d'acqua (H_2O) contiene singole molecole di H_2O.

La molecola di H_2O è formata da un atomo O legato con legame covalente a due atomi di H.



Generalmente, *un composto ionico non è costituito da singole molecole*.

Per esempio, un pezzo di cloruro di sodio è una sequenza continua di ioni di carica opposta sodio e cloro, non un insieme di singole molecole di NaCl.

Ioni Poliatomici

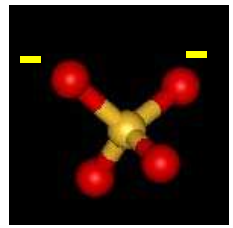
Molti composti ionici contengono ioni poliatomici.

Uno ione poliatomico consiste di due o più atomi legati covalentemente con una carica totale positiva o negativa.

Per esempio, il composto solfato di calcio è un insieme di ioni Ca^{2+} e SO_4^{2-} che si alternano in un reticolo.

Lo ione solfato è costituito da un atomo di zolfo legato covalentemente a quattro atomi di ossigeno.

Due ulteriori e^- forniscono la carica 2- dello ione.



SO_4^{2-}

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

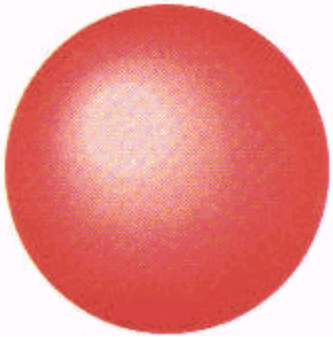
Struttura dell'Atomo

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

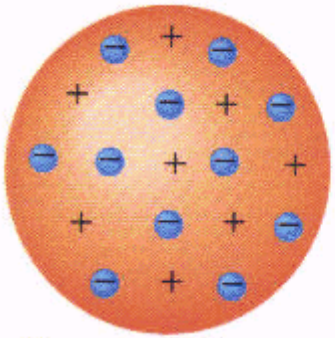
Teoria Quantistica e Struttura Atomica

- **Spettri Atomici**
- **Dualità Onda - Particella della Materia ed Energia**
- **Struttura dell'Atomo**

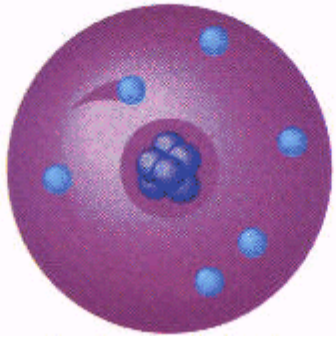
Evoluzione delle Teorie sull'Atomo



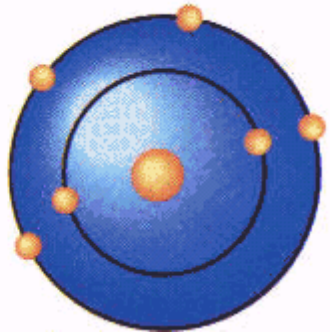
Dalton, 1807
(modello palla da biliardo)



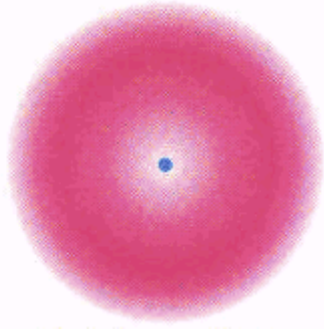
Thomson, 1903
(modello a panettone)



Rutherford, 1911
(modello nucleare)



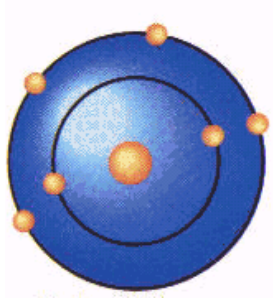
Bohr, 1913
(modello planetario)



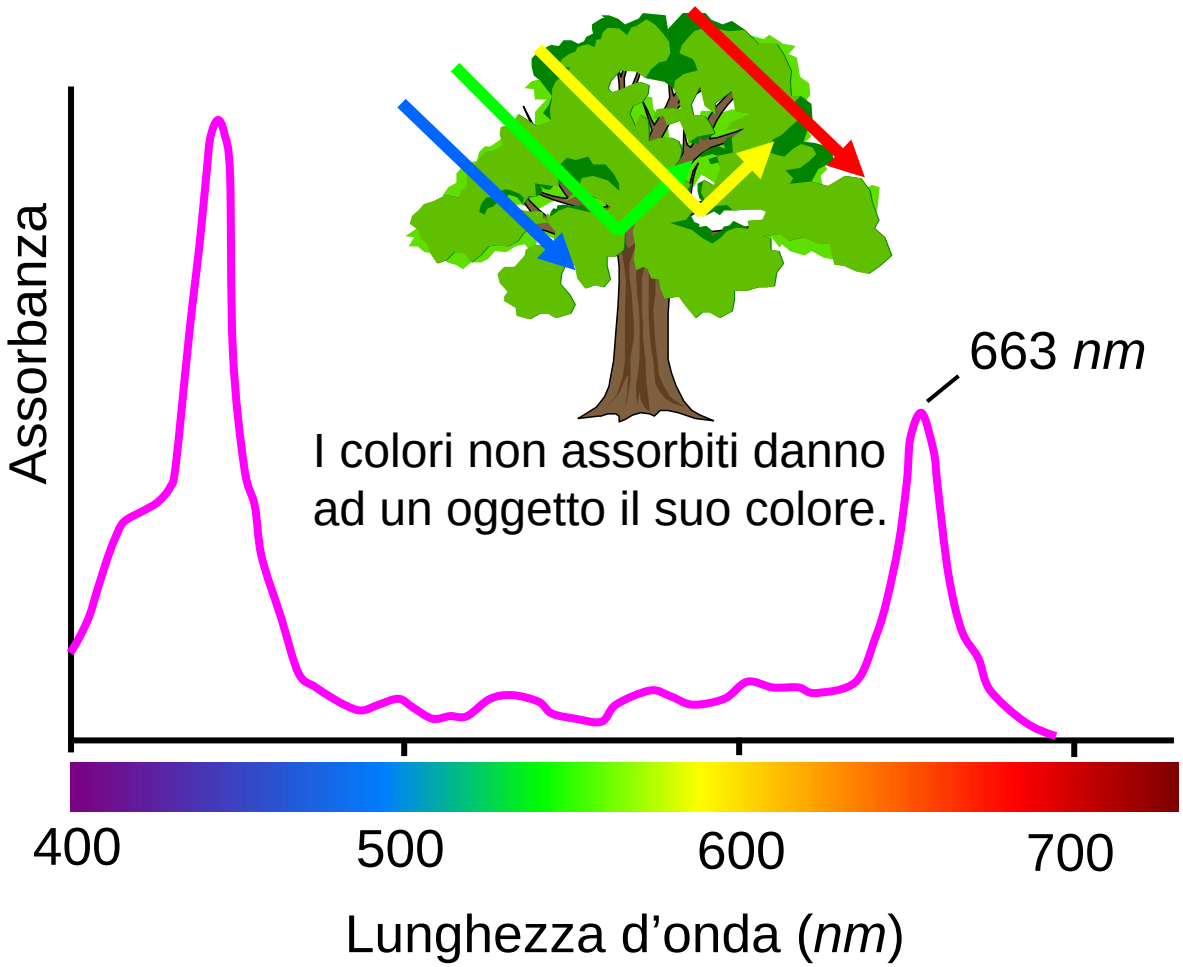
Schrödinger, 1926
(modello a nuvola elettronica)

Modello Atomico Planetario

- Le sperimentazioni di Rutherford portarono a ritenere che gli elettroni orbitassero in qualche modo attorno al nucleo positivo. Ma la fisica classica aveva scoperto che un oggetto *carico* non può avere un'orbita stabile attorno ad una carica di segno opposto. La carica orbitante cadrebbe a spirale sul centro, irraggiando energia.
- Per cui, cosa impedisce agli elettroni di essere "catturati" dal nucleo?
- Niels Bohr propose una nuova folgorante idea! Applicò la teoria dei quanti di energia recentemente sviluppata all'atomo di idrogeno.
- In base alla teoria quantistica, l'energia, come la materia, si presenta in quantità discrete. Gli elettroni sono stabili in certe orbite, ma non possono esistere tra le orbite.

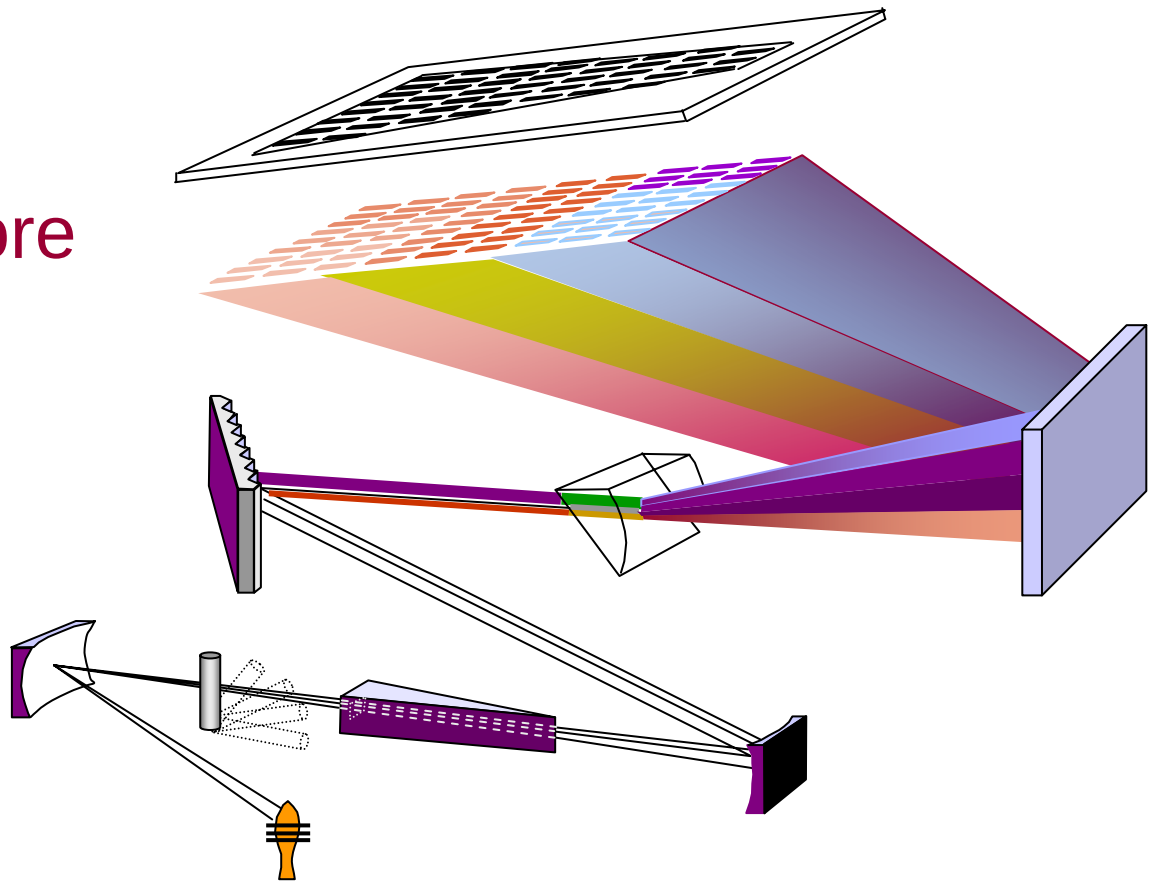


Lo Spettro di Assorbimento della Clorofilla α



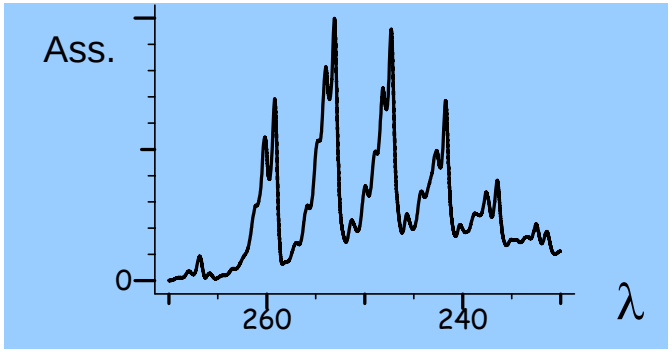
I Componenti Principali di un Tipico Spettrofotometro

- sorgente
- monocromatore (selettore di frequenza)
- campione
- rivelatore



Fotoni e Quanti di Luce

Atomi e molecole assorbono solo alcune frequenza, ma non altre.

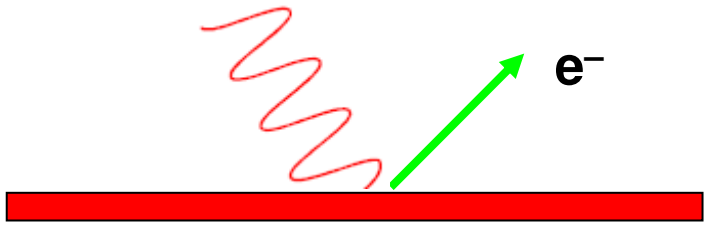


Ci sono due ragioni per questa osservazione.

L'energia assorbita o emessa è proporzionale alla frequenza, ν.

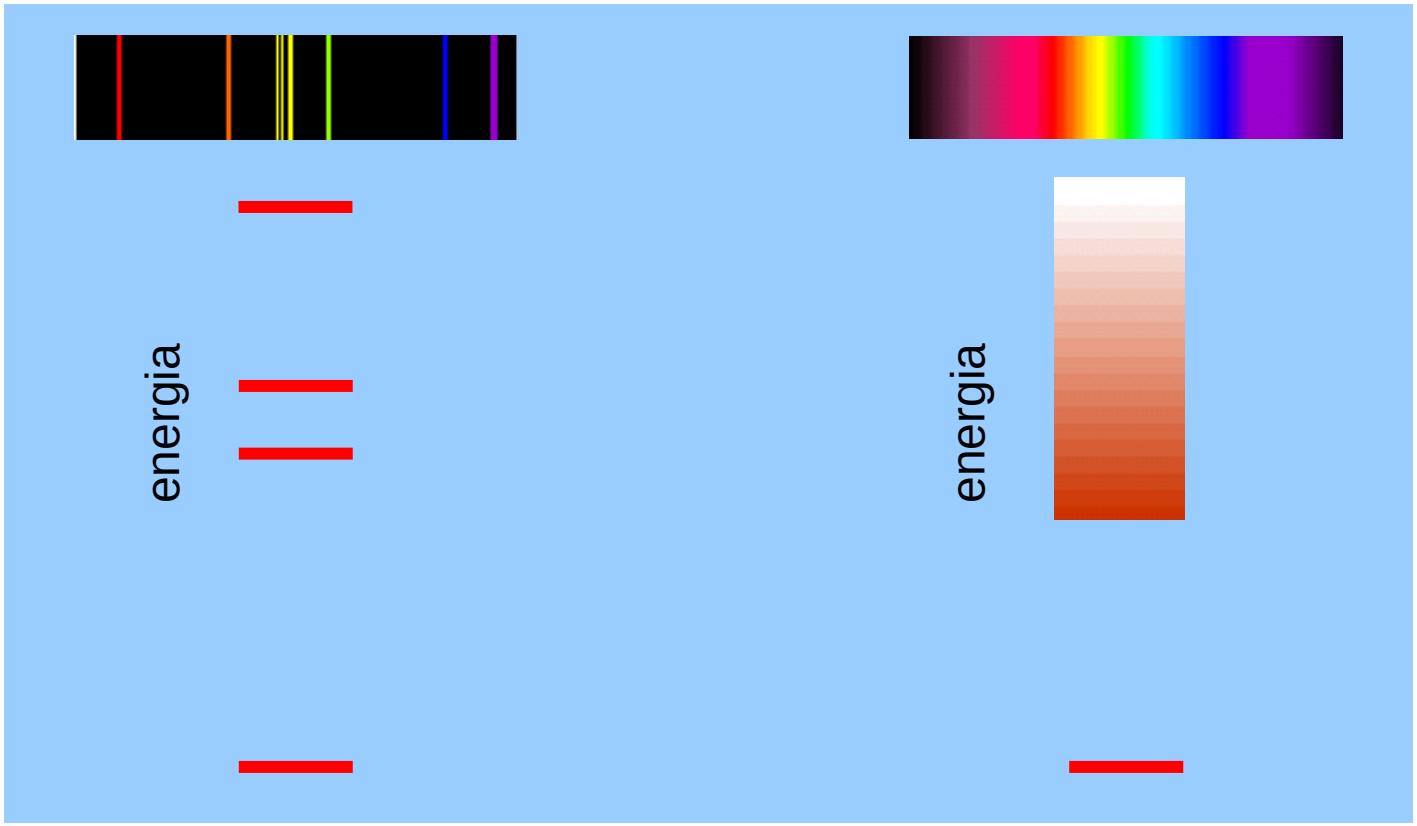
Energia di un fotone = $h\nu$

Costante di Plank



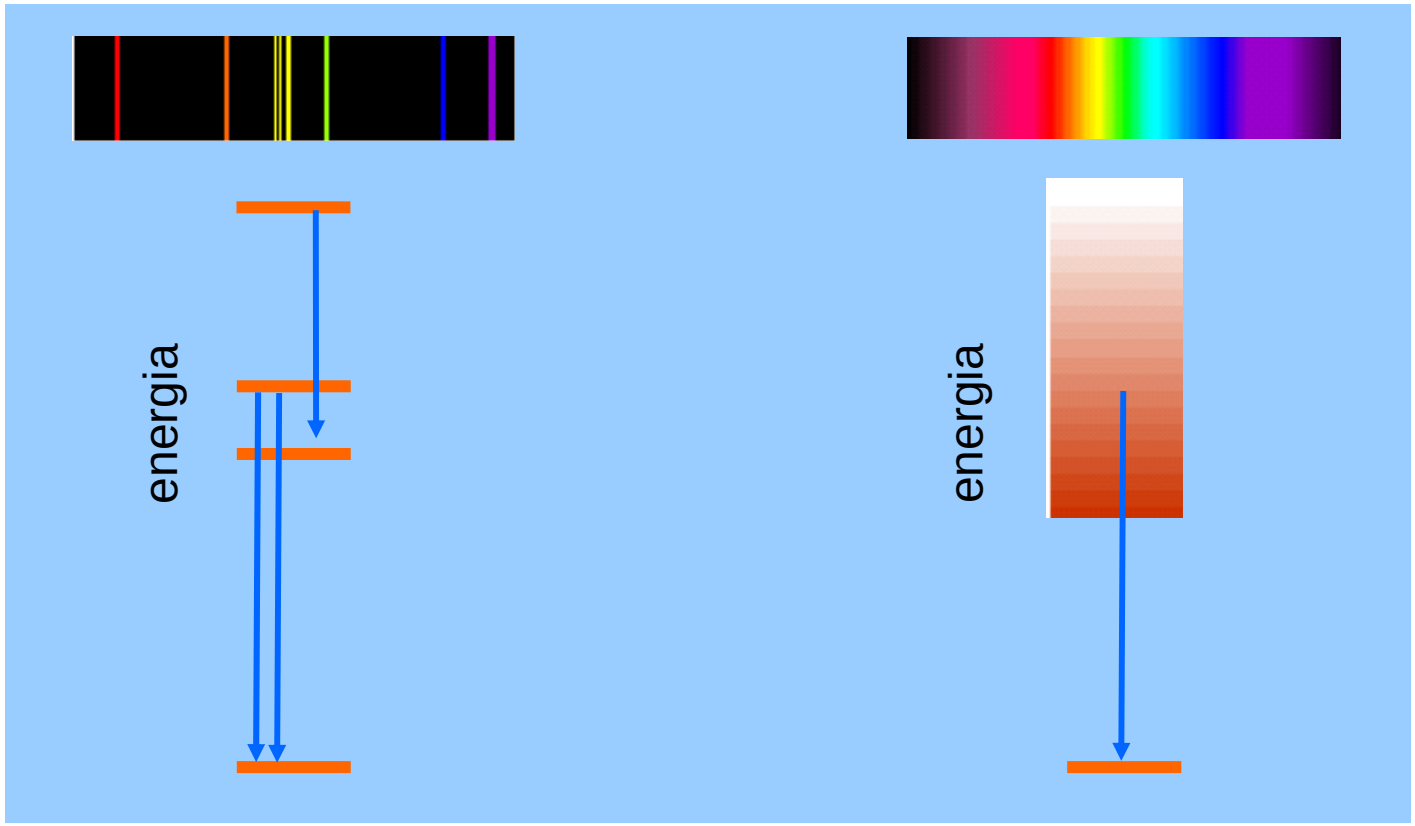
Le energie molecolari sono quantizzate

Se solo certe frequenze sono assorbite, solo certe energie sono permesse



Le energie molecolari sono quantizzate

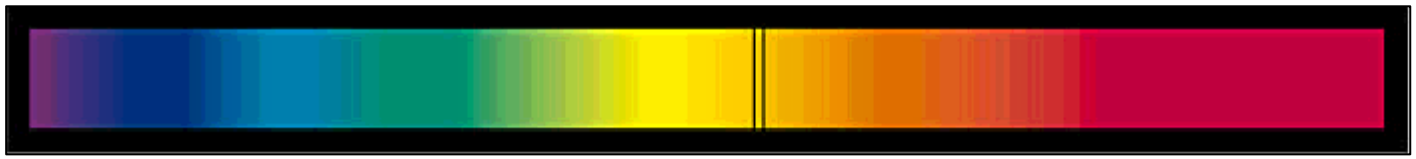
Se solo certe frequenze sono assorbite, solo certe energie sono permesse



Spettro di Emissione ed Assorbimento di Atomi di Sodio

Doppietto (doppie righe vicine)

400 Spettro di Emissione del Sodio 750



400 Spettro di Assorbimento di Sodio 750

Energetica dell'Emissione - I

Problema: Le lampade a vapori di sodio illuminano le strade con una tipica luce gialla di lunghezza d'onda λ = 589 *nm*. Quale è la variazione di energia per un atomo di sodio implicato in questa emissione? Quanta energia è emessa per mole di atomi di sodio?

***Piano*:** Calcolare l'energia del fotone dalla lunghezza d'onda, quindi calcolare l'energia per mole di fotoni.

Energetica dell'Emissione di Na - II

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ Js)\ (3.00 \times 10^{8}\ m/s)}{589 \times 10^{-9}\ m}$$

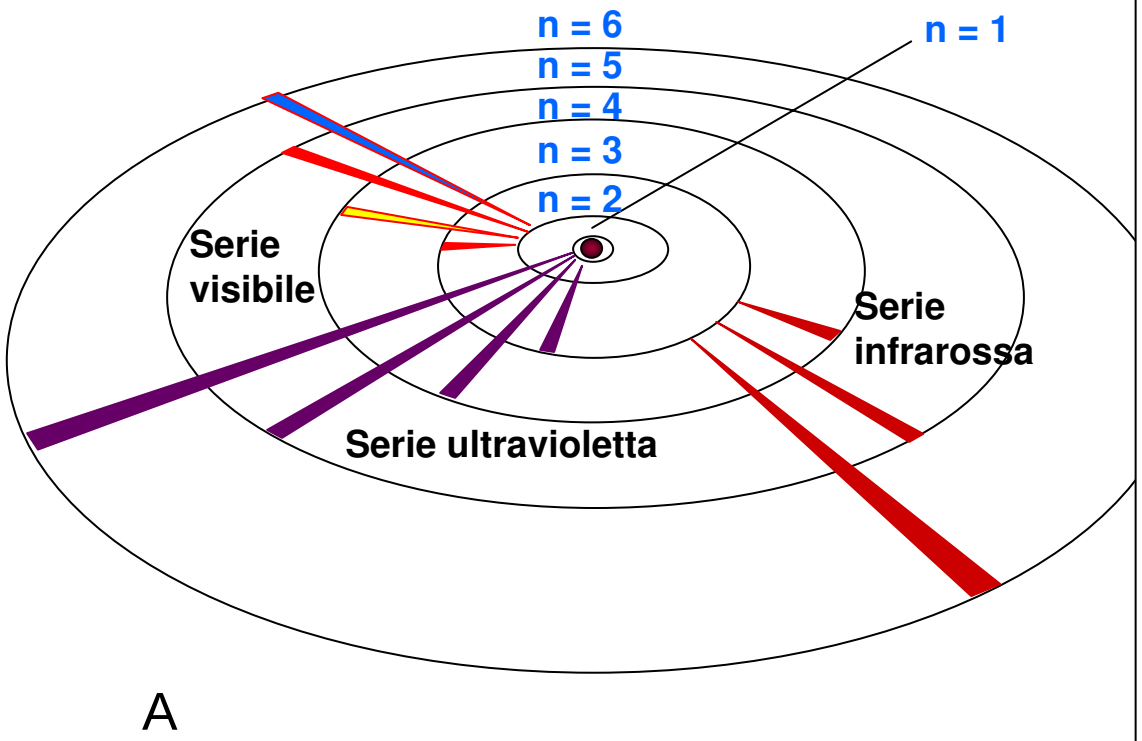
$$= 3.37 \times 10^{-19}\ J$$

$$\frac{energia}{mole} = (3.37\ 10^{-19})\ \frac{J}{atomo} \times (6.02\ 10^{23})\ \frac{atomi}{mole}$$

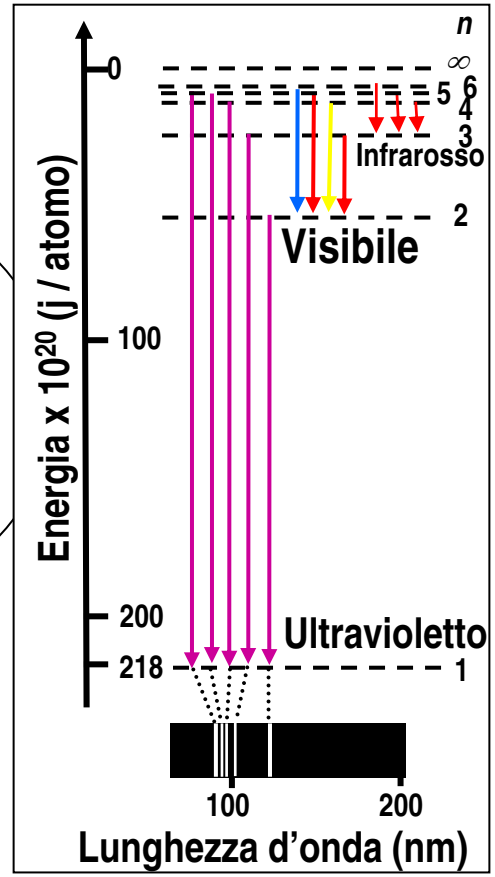
$$= 2.03 \times 10^{5}\ J / \text{mol}$$

$$= 203\ kJ / mol$$

Spiegazione delle Tre Serie di Linee Spettrali con il Modello di Bohr



A



Modello di Bohr dell'Atomo

1. L'atomo H possiede solo certi livelli energetici permessi. Questi sono gli stati stazionari – orbite circolari fisse dell'elettrone attorno al nucleo.

$$E_n = - 2.18 \times 10^{-18}\ J\ (Z^2 / n^2)$$

Dove Z = carica nucleare, n = numero quantico orbitale. n=1 è il livello energetico inferiore, cioè lo stato fondamentale.

2. L'atomo non irradia energia luminosa mentre si trova in uno degli stati stazionari.
3. L'atomo passa da uno stato stazionario all'altro emettendo un fotone con energia uguale alla differenza energetica tra i due stati stazionari.

Uso dell'Equazione di Rydberg

Problema: Trovare la variazione energetica quando un elettrone nell'atomo di idrogeno passa dal livello n = 4 al livello n = 2. Qual è la lunghezza d'onda di questo fotone?

Piano: Usare l'equazione di Rydberg per calcolare la variazione energetica, quindi calcolare λ usando $E = hc / \lambda$.

$$E_{fotone} = -2.18 \times 10^{-18}\ J \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\}$$

Uso dell'Equazione di Rydberg (II)

$$E_{fotone} = -2.18\times10^{-18}\,J\left\{\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right\}$$

$$E_{fotone} = -2.18\times10^{-18}\,J\left\{\frac{1}{2^2}-\frac{1}{4^2}\right\} = -4.09\times10^{-19}\,J$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6.626\times10^{-34}\,Js)(3.00\times10^{8}\,m/s)}{4.09\times10^{-19}\,J}$$

$$= 4.87\times10^{-7}\,m = 487\,nm$$

Limiti del Modello di Bohr

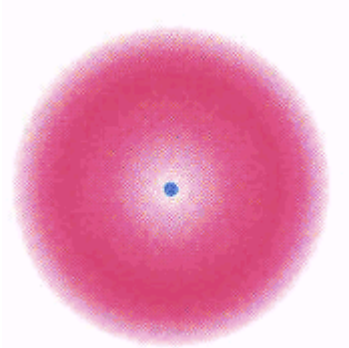
1. Gli elettroni in realtà non si muovono su orbite circolari.
2. Il modello funzione solo per atomi a 1 elettrone,

$$H,\ He^{+}\ ,\ Li^{2+}\ ,\ldots$$

Il modello di Bohr anticipò il moderno modello della quanto-meccanica dell'atomo.

Il Modello della Nuvola Elettronica

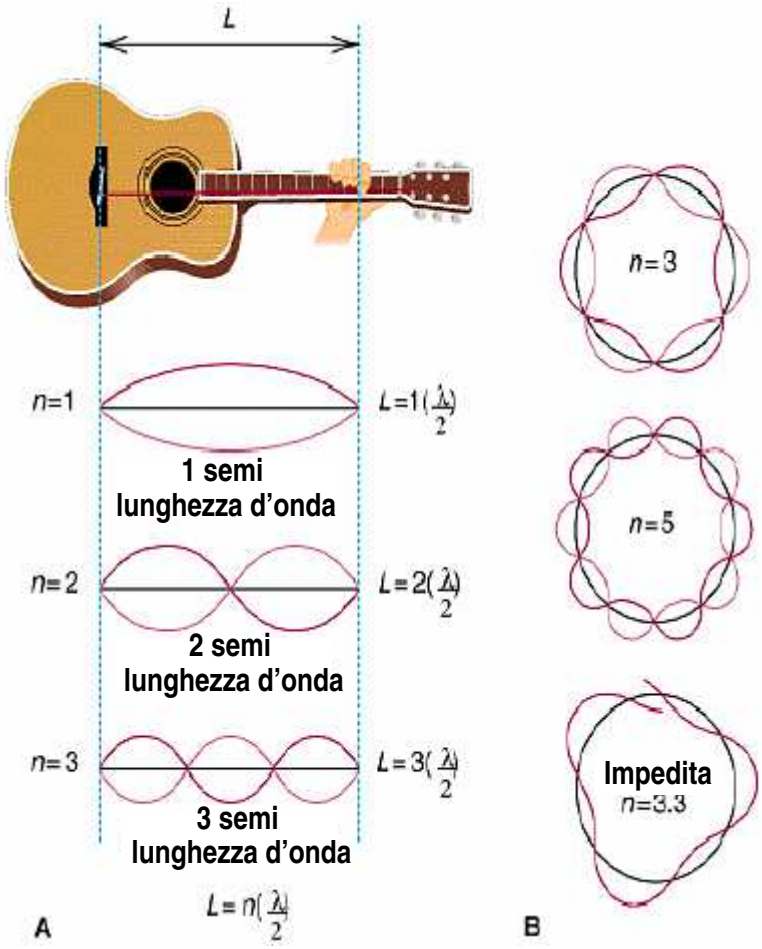
- Il modello di Bohr fornì buoni risultati per l'atomo H ma non per i cosiddetti atomi plurielettronici.
- Nel 1926 Erwin Schrödinger sostituì le orbite di Bohr con un modello quanto meccanico in cui gli elettroni continuano ad avere energie definite, ma non distanze definite dal nucleo.
- Un elettrone con una energia particolare (livello energetico) ha una maggiore probabilità di trovarsi ad una certa distanza dal nucleo, ma può trovarsi anche ad altre distanze. In effetti, non si ha modo di determinare esattamente dove è o quanto velocemente si muove!
- L'orbita definita della piccola particella definita (l'elettrone) venne così sostituita da una regione tipo nuvola in cui un elettrone con una particolare energia può stare.
- La nube è più densa dove l'elettrone è *più probabile* che si trovi.



Dualità Onda-Particella

- Indagini successive hanno evidenziato che su scala atomica, la materia ha proprietà ondulatorie, e che l'energia ha comportamenti da particella.
- Bohr aveva assunto che per gli elettroni in un atomo esistessero solo livelli energetici discreti.
- De Broglie mostrò che la natura ondulatoria degli elettroni era responsabile delle energie discrete in un atomo e dei valori discreti dei raggi elettronici degli atomi.
- Per analogia, le onde in una corda vibrante di una chitarra possono esistere solo in multipli interi di $\lambda/2$. Così, l'orbita di un elettrone implica solo multipli interi della lunghezza d'onda, altrimenti si distruggerebbe rapidamente per interferenza distruttiva

Movimento di Onde in Sistemi Confinati



Natura Corpuscolare/Ondulatoria della Materia

$$\lambda = \frac{h}{m\,c}$$

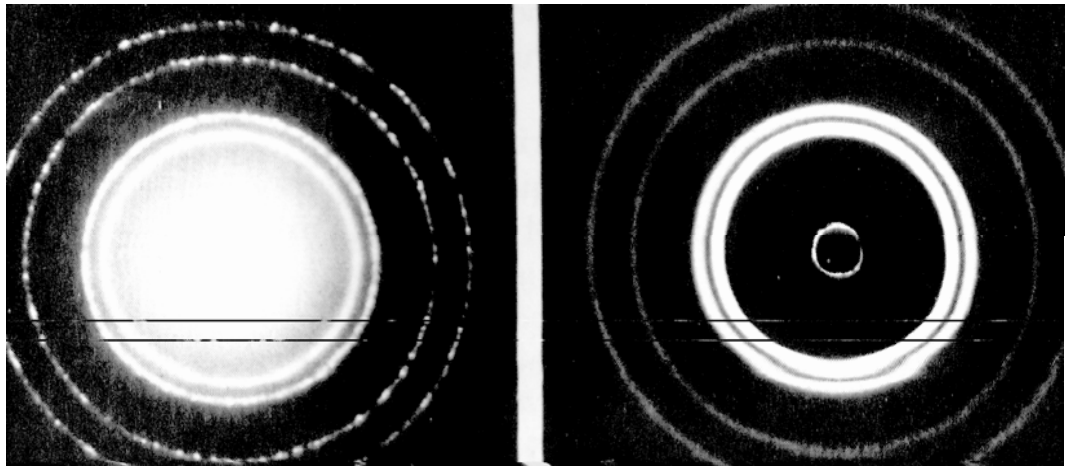
fotoni

De Broglie (1924)

$$\lambda = \frac{h}{m\,u}$$

materia in genere

A verifica dell'ipotesi di De Broglie, diffrazioni molto simili sono ottenibili su oggetti metallici sia con radiazioni elettromagnetiche che con elettroni o con neutroni di pari energia.



La Natura Ondulatoria degli Elettroni

$$\lambda = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{mv}} = \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{p}}$$

λ = lunghezza d'onda della particella
h = constante di Planck, 6.626×10^{-34} $J\ s$ ($1J = 1kg\ m^2\ s^{-2}$)
p = momento della particella, = massa x velocità = m x v = p
m = massa della particella (kg)
v = velocità della particella (m/s)

La relazione di de Broglie assegna una lunghezza d'onda ad una particella di massa m che si sposta con velocità = u !!

La Lunghezza d'Onda di de Broglie di Vari Oggetti

Sostanze	Massa (*g*)	Velocità (*m/s*)	λ (*m*)
Elettrone lento	9×10^{-28}	1.0	7×10^{-4}
Elettrone veloce	9×10^{-28}	5.9×10^{6}	1×10^{-10}
Particella Alfa	6.6×10^{-24}	1.5×10^{7}	7×10^{-15}
Massa di 1 *g*	1.0	0.01	7×10^{-29}
Palla da Baseball	142	25.0	2×10^{-34}
Terra	6.0×10^{27}	3.0×10^{4}	4×10^{-63}

Calcolo della Lunghezza d'Onda di de Broglie - I

Problema: Calcolare la lunghezza d'onda di un elettrone che si sposta ad una velocità pari all'1% della velocità della luce (3.00×10^8 *m/s*).

Piano: Usare la relazione di de Broglie con la massa dell'elettrone, e la sua velocità. Esprimere la lunghezza d'onda in metri e nanometri.

Soluzione:

$$\text{Massa dell'elettrone} = 9.11 \times 10^{-31}\ kg$$

$$\text{velocità} = 0.01 \times 3.00 \times 10^8\ m/s = 3.00 \times 10^6\ m/s$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = \frac{h}{m \times u} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\ Js}{(\ 9.11 \times 10^{-31}\ kg\ )(\ 3.00 \times 10^6\ m/s\ )} =$$

$$J = \frac{kg\ m^2}{s^2} \qquad \text{pertanto :}$$

$$\text{Lunghezza d'onda} = 0.24244420 \times 10^{-9}\ m = \mathbf{2.42 \times 10^{-10}\ m = 0.242\ nm}$$

Osservazioni e Teorie

TEORIA CLASSICA
Materia particelle massiva — **Energia continua ondulatoria**

TEORIA QUANTISTICA
Energia *analoga* alla Materia particella, massiva, ondulatoria

Poiché la materia è discontinua e a particelle forse l'energia è discon. e part.

Radiazione corpo nero — Planck: l'energia è quantizzata: solo certi valori permessi
Effetto fotoelettrico — Einstein: la luce ha comportamento di particella (fotoni)
Spettri atomici a linee — Bohr: l'energia degli atomi è quantizzata: il fotone è emesso quando l'elettrone cambia orbita

Poiché l'energia è ondulatoria forse la materia è ondulatoria

Davisson/Germer: diffrazione di elettroni da parte di cristalli metallici — deBroglie: Tutta la materia si sposta in onde: l'energia degli atomi è quantizzata per le proprietà ondulatorie

Poiché la materia ha massa forse l'energia ha massa

Compton: la lunghezza d'onda dei fotoni aumenta (il momento diminuisce) dopo collisione con elettroni — Einstein/deBroglie: La massa e l'energia sono equivalenti: le particelle hanno lunghezze d'onda e i fotoni hanno un momento

Osservazione

Teoria

Uso degli Elettroni per Vedere Oggetti

La risoluzione nella microscopia ottica è limitata dalla lunghezza d'onda della luce Visibile - ~400 *nm*

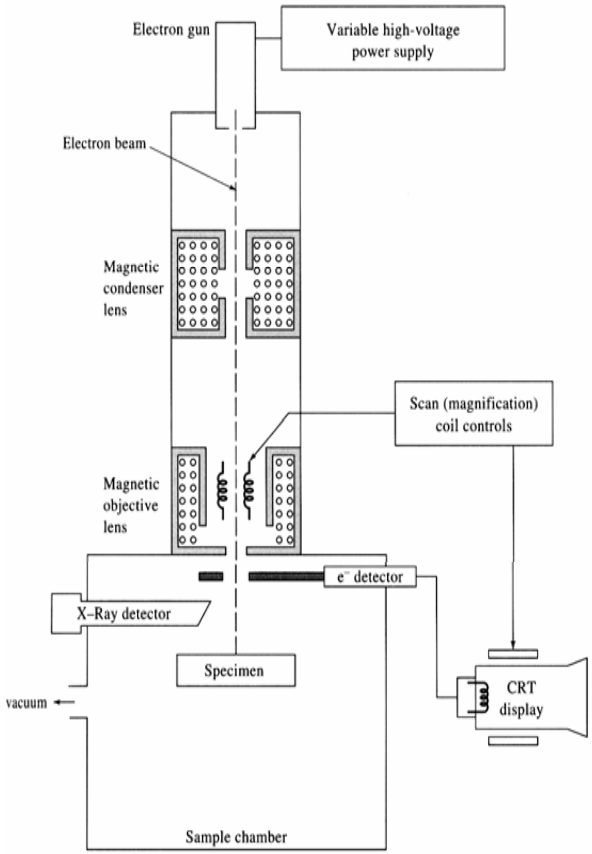
Ma per gli elettroni λ può anche essere < 1 *nm*

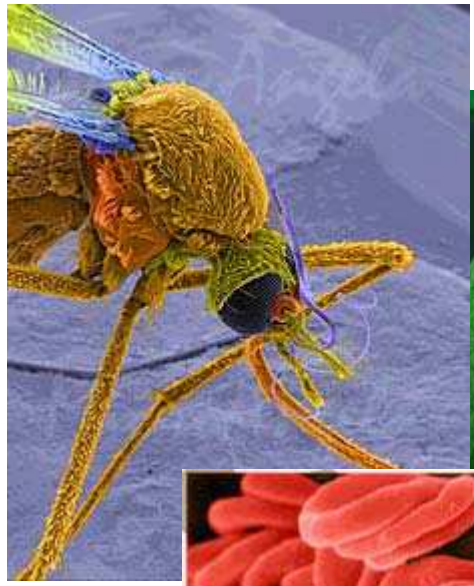
Si possono usare gli elettroni come "sorgenti luminose" per microscopia

Implicazioni:

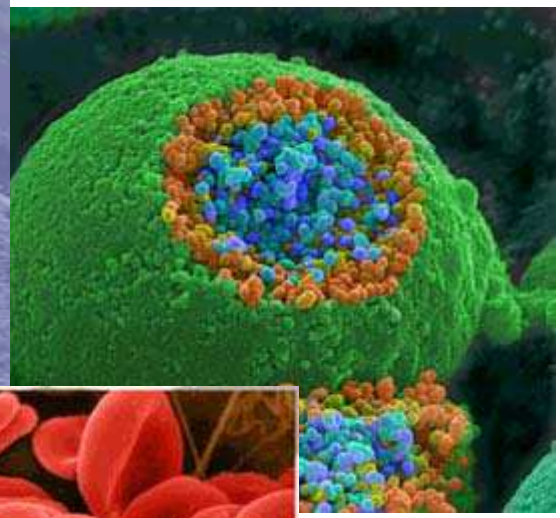
- Microscopia Elettronica
- Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)
- Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)

Microscopio a Scansione Elettronica (SEM)





Terminale Neurosecretorio



Globuli rossi

Principio di Incertezza di Heisenberg

- E' impossibile conoscere simultaneamente sia la posizione che il momento (massa · velocità) e con assoluta certezza la posizione di una particella!

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

Δx = Incertezza nella posizione

Δp = Incertezza nel momento

Non si può conoscere l'esatta traiettoria dell'elettrone attorno al nucleo.

- ***Per cui non esistono orbite ben-definite come nel modello di Bohr.***
- ***Al meglio possiamo conoscere la probabilità di trovare un elettrone in un certo punto dello spazio.***

Principio di Incertezza di Heisenberg
Esempio

Un elettrone che si muove vicino al nucleo atomico ha una velocità di 6 x 10^6 ($\pm$ 1%) *m /s.* Qual è l'incertezza nella sua posizione?

Soluzione: L'incertezza nella velocità è

$$\Delta u = (6\text{x}10^6\ m/s\ )\ (0.01) = 6\text{x}10^4\ m\ /s$$

$$\Delta x = \frac{h}{4\pi \cdot m\ \Delta u}$$

$$= \frac{6.626\ 10^{-34}\ kg\ m^2\ /\ s}{4\ \pi\ (9.1110^{-31}\ kg)(6\ 10^4\ m\ /\ s)} = 1\ 10^{-9}\ m$$

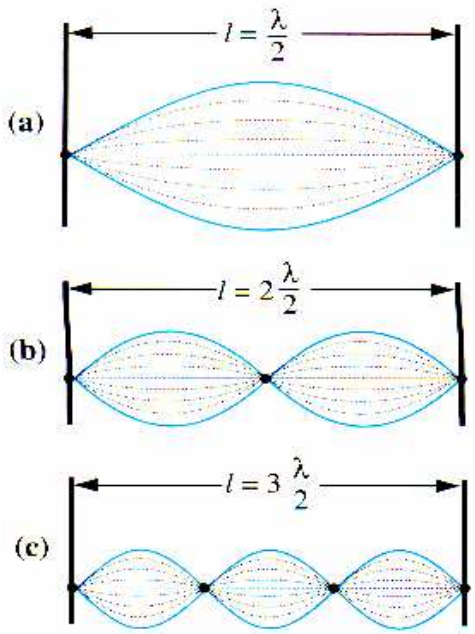
L'incertezza è circa 10 volte superiore alla dimensione dell'atomo. Così, non si ha un'idea precisa di dov'è l'elettrone nell'atomo.

- Modello Quanto Meccanico dell'Atomo

L'elettrone confinato in un atomo assomiglia più ad una *onda stazionaria*

Onde Stazionarie

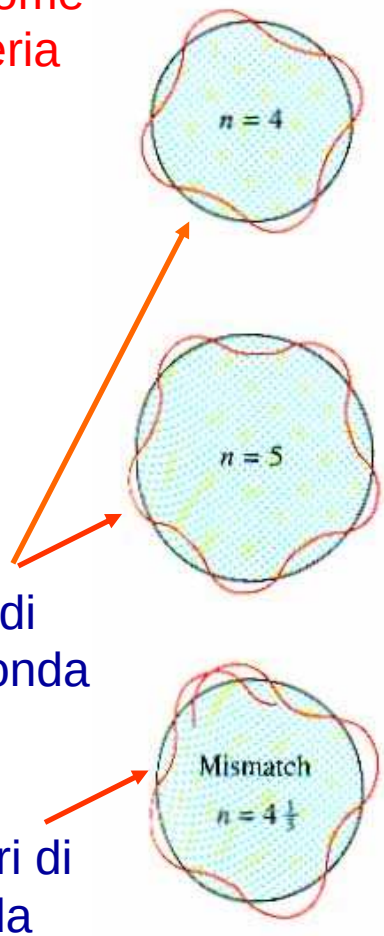
Corda di chitarra pizzicata



- segmenti della corda vibrano tra certi limiti
- le ampiezze di oscillazione variano da punto a punto
- certi punti non oscillano - *nodi*
- N° totale di nodi = n+1

- lunghezze d'onda permesse $l = n(\lambda/2)$
  l = lunghezza della corda, n = intero

L'elettrone come onda di materia stazionaria



Numeri interi di lunghezze d'onda

Numeri non interi di lunghezze d'onda

L'Equazione di Shrödinger - I

Verifiche sulla natura duale della materia e dell'energia e del principio di incertezza di Heisenberg portarono all'introduzione della teoria quantistica della materia.
Nel 1926, Erwin Shrödinger propose una equazione differenziale per valutare l'energia e la distribuzione dell'elettrone onda-materia nell'atomo.

$$H\ \psi = E\ \psi$$

Dove E = energia dell'atomo
H = *operatore* Hamiltoniano agente sulla funzione ψ
ψ = ***funzione d'onda***, una descrizione matematica dell'elettrone onda-materia in funzione del tempo e della posizione (***orbitale***).

Determinazione delle Funzioni d'Onda

1. **Scrittura dell'equazione generale per la particella. Per l'elettrone nell'atomo :**

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi \qquad (H\,\psi = E\,\psi)$$

$$[\psi(x_1, y_1, z_1)]^2 = P_1$$

2. **Risoluzione dell'equazione di Schrödinger per ottenere l'espressione generale di ψ(x, y, z) o ψ(r, φ, ϕ).**

3. **Applicazione delle restrizioni legate al sistema. Per l'elettrone in un atomo, la funzione ψ deve essere continua, a singolo valore e finita ovunque (esistenza).**

$$\int_0^\infty |\psi|^2 = 1 \quad \text{(condizione di esistenza)}$$

L'Equazione di Shrödinger - II

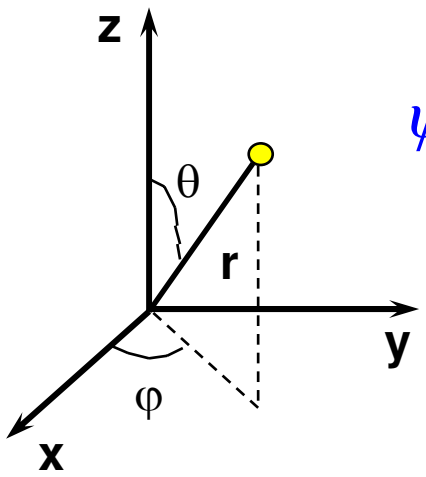
A seguito del principio di incertezza di Heisenberg, non si può conoscere precisamente dove è l'elettrone.

Dalla funzione d'onda ψ è possibile calcolare dove è più probabile trovare l'elettrone.

- ψ^2 fornisce la probabilità di trovare l'elettrone in un specifico punto dello spazio.
- Il grafico di ψ^2 è chiamato diagramma di densità elettronica. Esso rappresenta la ***densità di probabilità*** di trovare l'elettrone nei diversi punti dello spazio.
- La densità di probabilità diffusa talvolta è detta ***nuvola elettronica***.

Numeri Quantici per l'Atomo di Idrogeno

Le restrizioni alla soluzione generale dell'eq. di Schrödinger per l'atomo H forniscono un numero infinito di soluzioni aventi espressioni generali contenenti dei parametri numerici (numeri quantici), da cui le soluzioni particolari possono essere dedotte assegnando particolari valori vincolati.



$$\psi = R(r)\,Y(\theta,\phi)\,S(B)$$

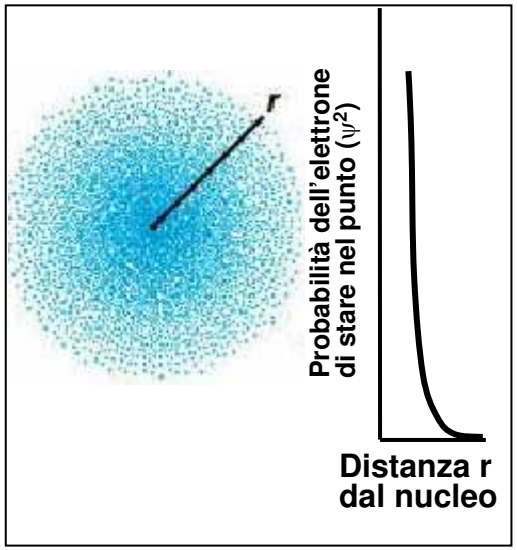
$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{(4\pi\varepsilon)^2 h^2 n^2}$$

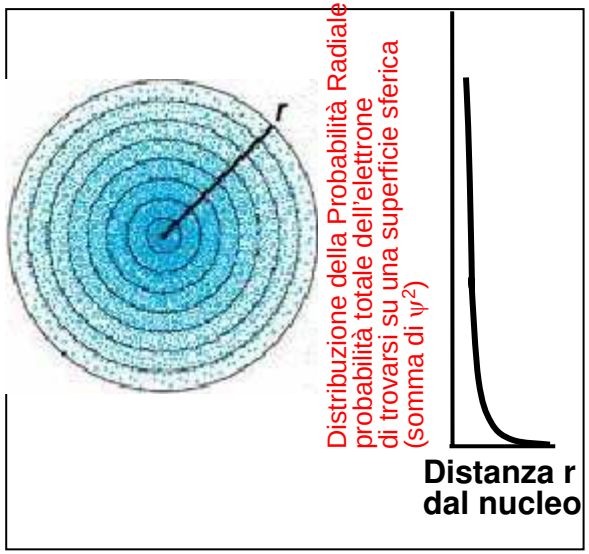
$R(r) \longrightarrow n$

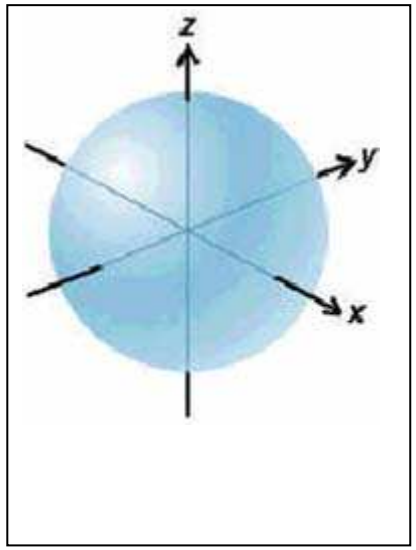
$Y(\theta,\phi) \longrightarrow \ell, m_\ell$

$S(B) \longrightarrow m_s$

Probabilità Elettronica nell'Atomo di H - Stato Fondamentale







A B C D E

Densità di Probabilità

Densità di Probabilità Radiale (integrata su tutti gli angoli)

$$D(r) = 4\pi r^2 R_{n,l}^2(r)$$

Contorno del 95% della probabilità

$$\int_0^r |\psi|^2 = 0.95$$

Numeri Quantici
La Gerarchia dei QN degli Orbitali Atomici

Un orbitale atomico ψ è individuato da tre numeri quantici

Nome, Simbolo (Proprietà)	Valori permessi	---------- Numeri Quantici ----------
Principale, ***n*** (dim., energia)	intero positivo (1, 2, 3, …)	1 2 3
Momento angolare, ***l*** (forma)	da 0 a n-1	0 0 1 0 1 2
Magnetico, m_l (orientazione)	-l, …, 0, …, +l	0 0 -1 0 +1 0 -1 0 +1 -2 -1 0 +1 +2

Livelli, Sottolivelli e Orbitali

Strato (***shell***): detto anche **livello**, è individuato dal valore n. Più n è piccolo, minore è l'energia e più l'elettrone si trova vicino al nucleo.

Sottostrato (subshell): detto anche **sottolivello**, designa la forma dell'orbitale.

l = 0 è un sottolivello ***s***

l = 1 è un sottolivello ***p***

l = 2 è un sottolivello ***d***

l = 3 è un sottolivello ***f***

I sottostrati si indicano anche mediante il numero n davanti alla lettera corrispondente al valore l. Esempio: n=2, l=0 dà 2*s*.

Orbitale: ogni combinazione di n, l, m individua un orbitale atomico.

Numero Quantico Principale = *n*

- anche detto numero quantico ***energetico***, indica la distanza approssimata dell'elettrone dal nucleo.
- Denota gli strati dell'energia dell'elettrone attorno all'atomo, ed è direttamente derivato dall'equazione di Schrödinger.
- Maggiore è il valore di *n*, maggiore è l'energia dell'orbitale, cioè l'energia dell'elettrone in quell'orbitale.
- **Assume valori interi positivi *n = 1, 2, 3,* ecc**.

Numeri Quantici Azimutali (*L*)

Denotano i sottolivelli di energia differente all'interno del livello principale n.

Indica anche la forma dell'orbitale attorno al nucleo.

Assume valori positivi interi $L = 0 \ldots\ldots\longrightarrow (n-1)$

- ***n** = 1, **L = 0***
- ***n** = 2, **L = 0, 1***
- ***n** = 3, **L = 0, 1, 2***

Numero Quantico Magnetico - m_L

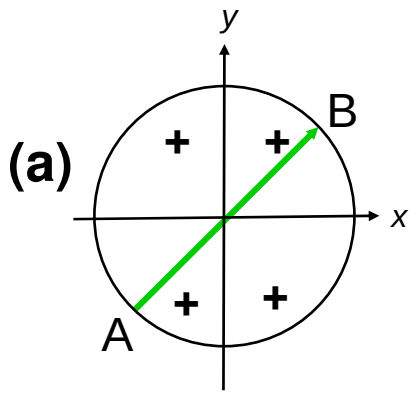
Denota l'orientazione dell'orbitale nello spazio tridimensionale.

- può assumere valori sia positivi che negativi

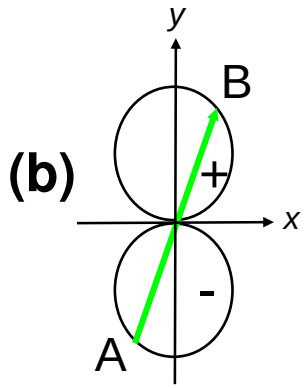
  (-L ….. 0 ……. +L)

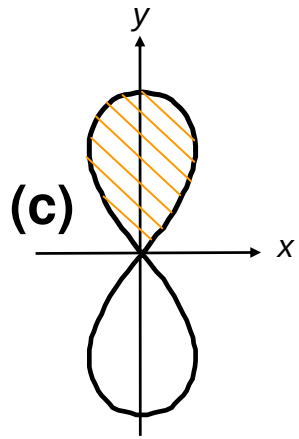
  - ***L = 0, m_L = 0***
  - ***L = 1, m_L = -1, 0, +1***
  - ***L = 2, m_L = -2, -1, 0, 1, 2***

Funzione Angolare e Simmetria di Orbitali



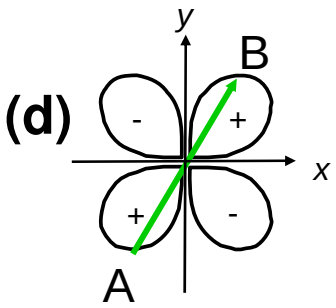
orbitale *s*, gerade

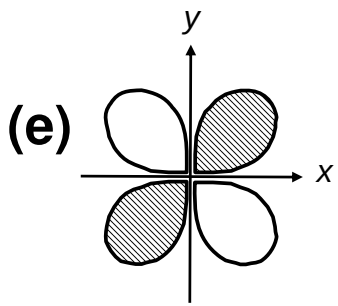


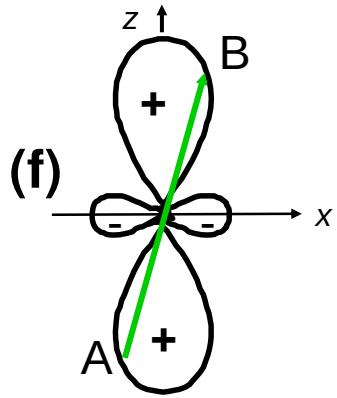


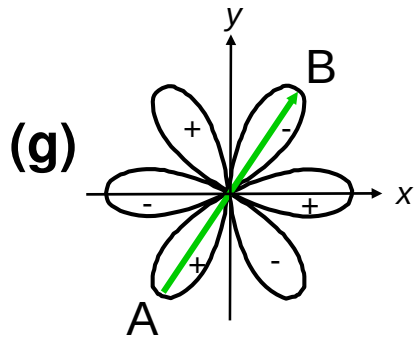
(b) orbitale *p*, ungerade

(c) rap. pittorica della simmetria









(d) orbitale d_{xy}, gerade; (e) rap. pittorica della simmetria dello orbitale d_{xy}; (f) orbitale d_{x2}, gerade (g) orbitale f_{x3} ungerade.

Determinazione dei Numeri Quantici per un Livello Energetico

Problema: Quali valori dei numeri quantici azimutale (L) e magnetico (m) sono permessi per il numero quantico principale n = 4? Quanti orbitali sono permessi per n = 4?

Soluzione: I valori di L vanno da 0 a (n-1), e per n = 3 sono: L = 0,1,2,3. I valori per m vanno da -L a zero a +L

Per $L = 0$, $\boldsymbol{m_L = 0}$

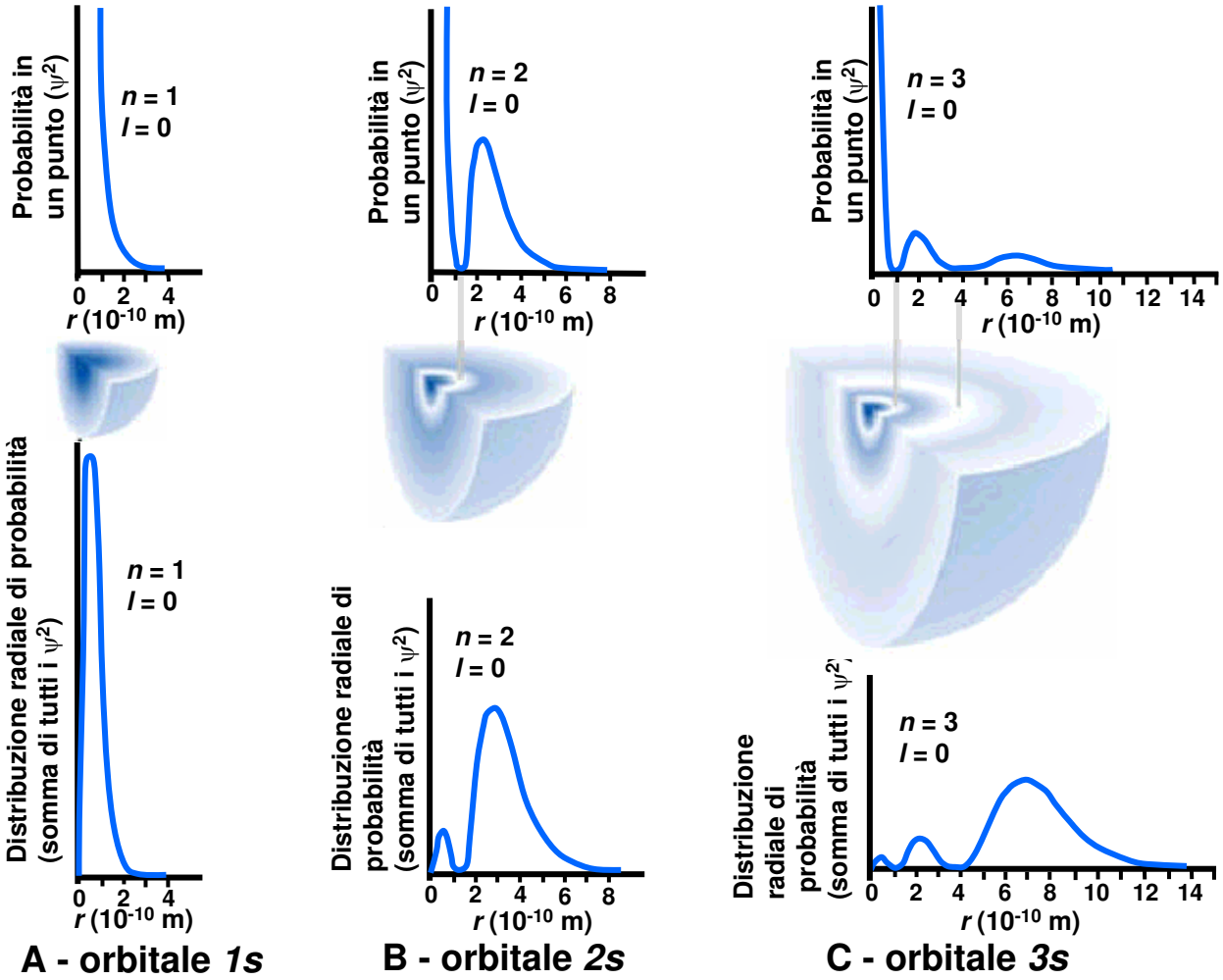
$L = 1$, $\boldsymbol{m_L = -1, 0, +1}$

$L = 2$, $\boldsymbol{m_L = -2, -1, 0, +1, +2}$

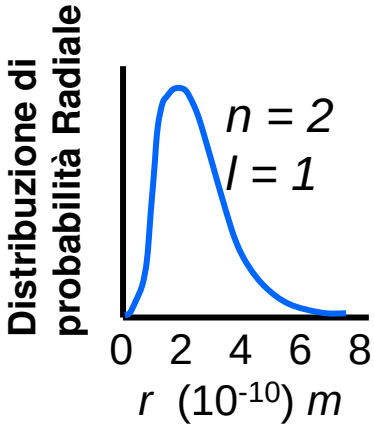
$L = 3$, $\boldsymbol{m_L = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3}$

Ci sono 16 valori di m_L. Come riprova, il numero totale di orbitali per un certo valore di n è pari a n^2, per cui **per $n = 4$ esisteranno $n^2 = 16$ orbitali!**

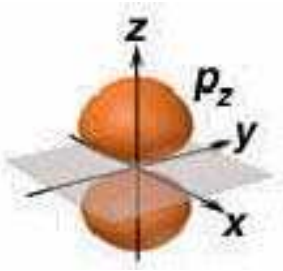
Gli Orbitali 1s, 2s, 3s



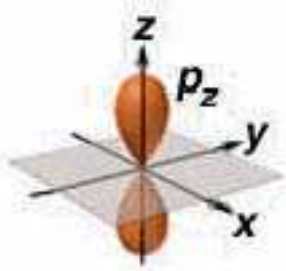
Gli Orbitali 2p



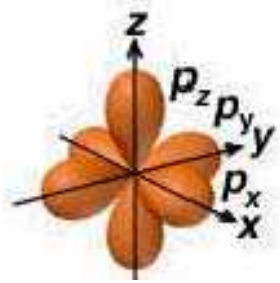
A



B



C



D

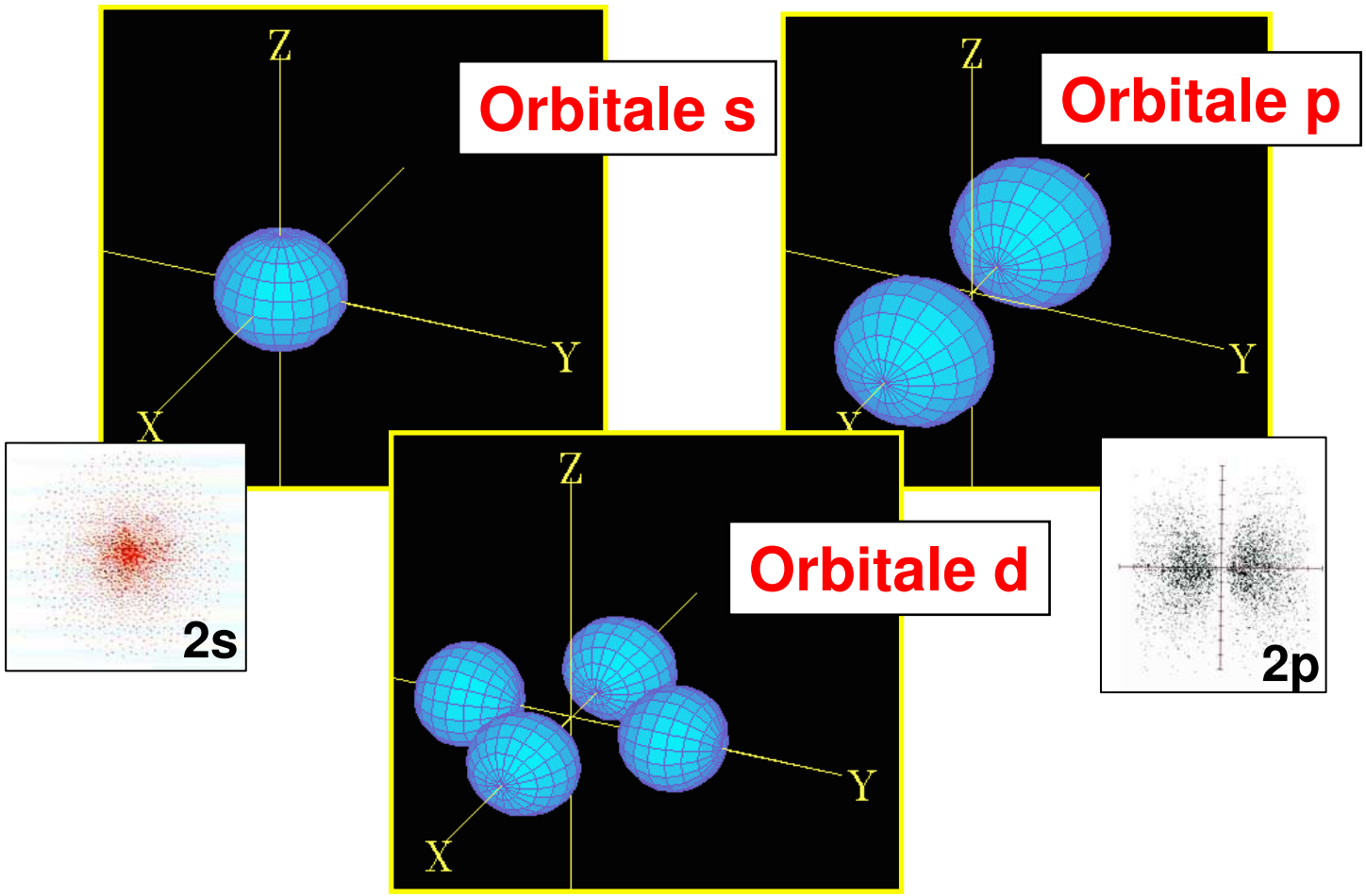
Distribuzione di Probabilità Radiale

Rappresentazione "Accurata" della distribuzione 2*p*

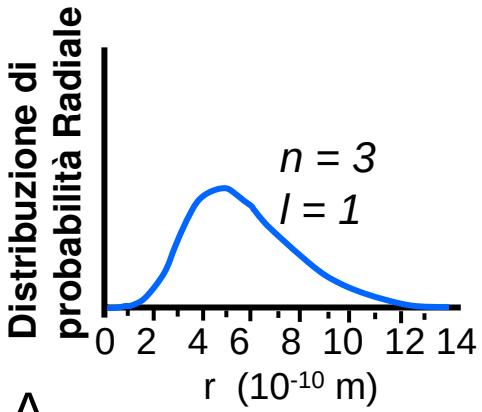
Rappres. "Stilizzata" della distrib. 2*p*

Aree combinate dei tre orbitali 2*p* : $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$

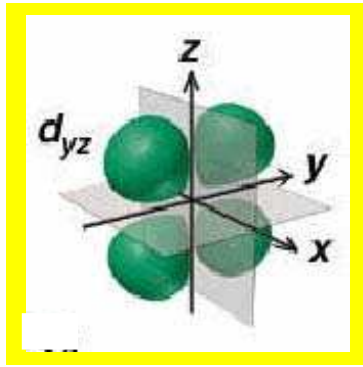
Rappresentazione degli Orbitali Atomici



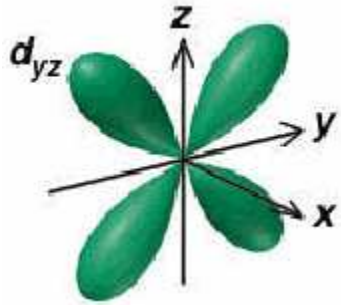
I 5 Orbitali 3d



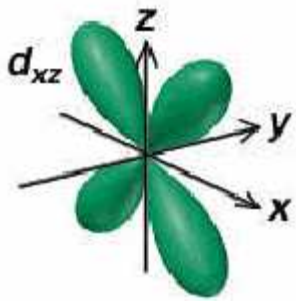
A



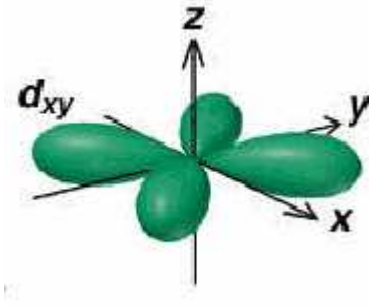
B



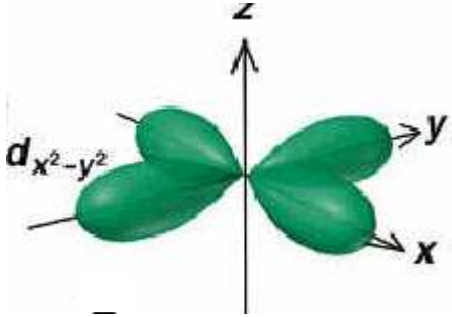
C



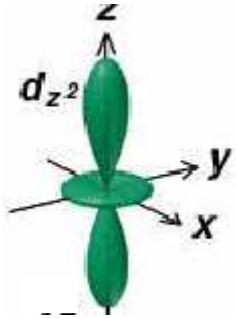
D



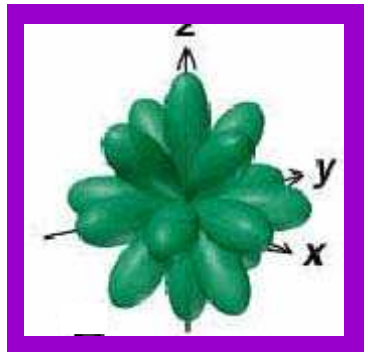
E



F



G

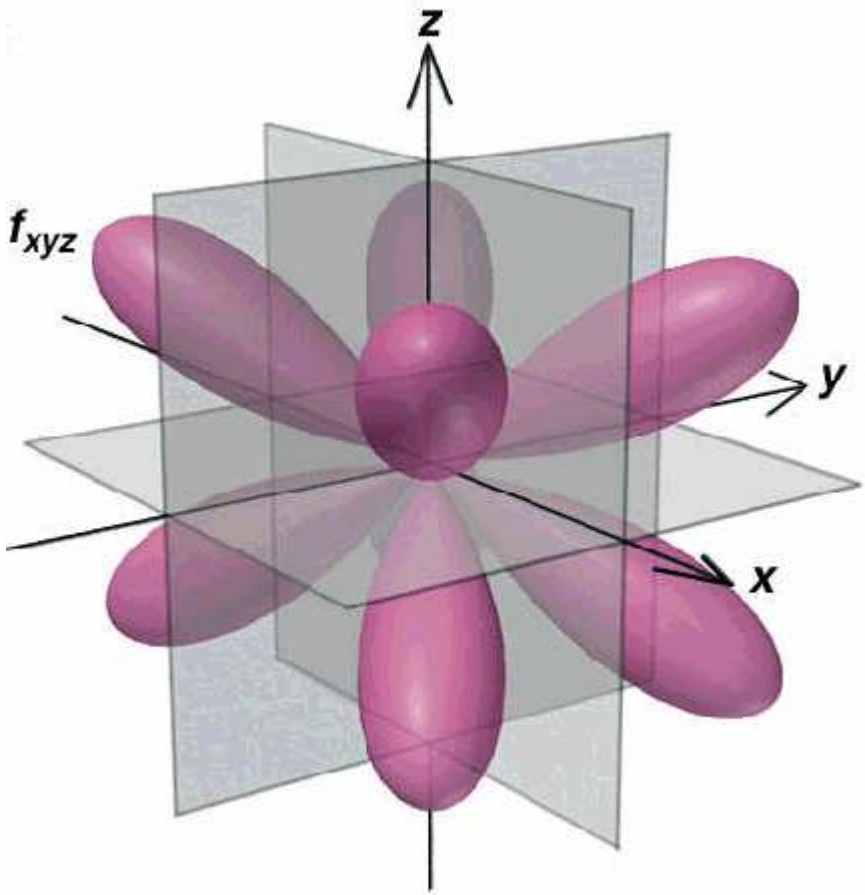


H

Gli orbitali *d* e *f*

- Esistono 5 orbitali *d* e 7 *f*.
- Tre degli orbitali *d* stanno in un piano che taglia gli assi *x*-, *y*- e *z*-.
- Due degli orbitali *d* stanno in un piano allineato lungo gli assi *x*-, *y*- e *z*-.
- Quattro degli orbitali *d* hanno quattro lobi ciascuno.
- Un orbitale *d* ha due lobi ed un collare

Uno dei Sette Possibili Orbitali *f*



POLITECNICO DI MILANO

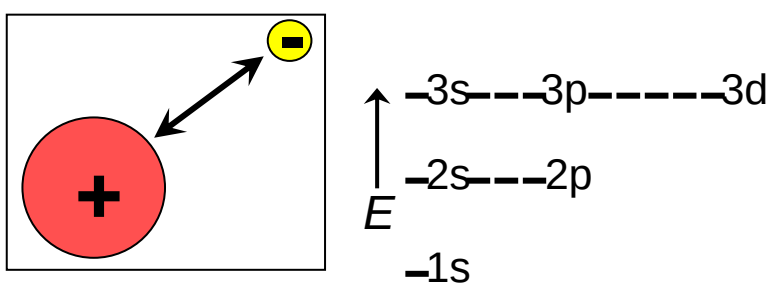
Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Configurazioni Elettroniche – Tabella Periodica degli Elementi

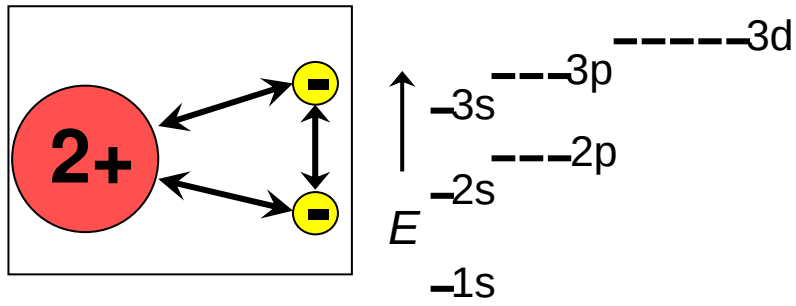
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

- Tabella Periodica

- Caratteristiche degli Atomi Plurielettronici



idrogeno



elio

Tabella Periodica di Mendeleev

Mendeleev notò che quando gli elementi noti venivano disposti in ordine di massa atomica crescente, si evidenziavano una ripetizione periodica di proprietà fisiche e chimiche simili.

La tabella periodica moderna è molto simile a quella originale di Mendeleev eccetto che:

1) ci sono 47 elementi in più

2) Gli elementi sono disposti in ordine di numero atomico crescente, non di massa atomica.

3) L'ordine è regolato dalle configurazioni elettroniche

Atomi Pluri-Elettronici

Sono descrivibili dalla teoria quantistica solo in modo approssimato in quanto soluzioni matematiche esatte dell'Equazione di Schrödinger non sono possibili.

Approccio adottato: Iterazione come metodo di soluzioni approssimate,

Argomenti:

- orbitali e numeri quantici,
- regola di Hund, distribuzioni di probabilità, nodi, spin elettronico, schermo,
- diamagnetismo, paramagnetismo

Orbitali di Hartree – Atomo a n-Elettroni
Somiglianze/Differenze con gli Orbitali dell'H

Somiglianze –

- 4 numeri quantici richiesti per ogni elettrone.
- Stessa dipendenza angolare in quanto i potenziali efficaci monoelettronici sono sfericamente simmetrici (nessuna dipendenza angolare).

Differenze –

- Le degenerazioni sono parzialmente rimosse per gli orbitali di Hartree; le energie di Hartree dipendono sia da *n* che da *l* , mentre le energie degli orbitali dell'atomo H dipendono solo da n.
- La dipendenza radiale non è la stessa in quanto la carica che crea il potenziale efficace Coulombiano non è centrato sul nucleo.

Orbitali di Hartree – Schermo

Concetto:

L'idea fisica è abbastanza semplice – Gli elettroni di Valenza tendono a localizzarsi con alta probabilità "al di fuori degli altri" (gli Elettroni interni). Così, questi elettroni non sono attratti dal nucleo dalla carica completa *Z* del nucleo in quanto c'è una significativa quantità (probabilità) di carica negativa localizzata tra l'elettrone "esterno" e il nucleo (**schermo**).

In questa approssimazione, si sostituisce semplicemente l'attrazione Coulombiana tra *Ze* ed *–e* con Z_{eff} ed *–e*. Z_{eff} dipende da alcuni numeri quantici.

Si noti che tutti gli elettroni in un "guscio" hanno lo stesso numero quantico *n*.

Orbitali di Hartree – Equazione Approssimata dello Schermo – Z_{eff}

$$V_{eff}^{n}(r) = Z_{eff}(n)e^2/r$$

Qualitativamente, provare ad assegnare ***differenti*** valori di Z_{eff} per i differenti strati nel krypton – un gas inerte che si trova alla fine della quarta riga della tabella periodica – e quindi precisare quali valori Z_{eff} dovrebbero assumere.

Una migliore approssimazione spiega la dipendenza di Z_{eff} sia da n che da l.

Problema: fornire una spiegazione fisica del perché per $n = 3$, $Z_{eff}\,(3,0) > Z_{eff}\,(3,1) > Z_{eff}\,(3,2)$

Principio dell'Aufbau

Costruzione della struttura di un atomo plurielettronico:
Orbitali di Hartree (o qualche altra approssimazione) – 4 numeri quantici come per gli atomi monoelettronici.
La **degenerazione energetica degli orbitali *l* è "rimossa"** – gli orbitali *s,p,d* e *f* non hanno più la stessa energia per un certo *n*.
Non ci sono due elettroni in un atomo che può avere gli stessi 4 numeri quantici.
Gli elettroni entrano negli orbitali ad energia più bassa per dare la configurazione più stabile possibile – detta **stato fondamentale**.
Inserire uno o più elettroni in orbitali diversi da quello più basso porta ad uno stato "**eccitato**" dell'atomo.
Per atomi plurielettronici di Hartree, gli orbitali si indicano nello stesso modo ma le energie e le dimensioni variano con l'atomo –
Spiegare perché l'energia e la dimensione dell'orbitale *2s* varia da atomo ad atomo?

Tutti gli Elettroni sono Appaiati o Qualcuno è Spaiato?

Perché gli elettroni in un atomo di H non possono essere tutti appaiati?
Perché gli elettroni in un atomo di N non possono essere tutti appaiati?
Gli elettroni in un atomo di O sono tutti appaiati o spaiati?
Come si può misurare l'appaiamento o la sua assenza?
Se alcuni elettroni in un atomo fossero spaiati, che cosa si evidenzierebbe conducendo un esperimento con un campo magnetico?
Cosa si dovrebbe rilevare se gli elettroni in un atomo fossero tutti appaiati?
Quando si riempie un diagramma energetico di orbitali risultante da un modello, quale è la normale sequenza di riempimento?
Se tutti gli atomi in un campione solido sono diamagnetici – come si può dimostrare ciò con un magnete?

Se ci sono alcuni atomi paramagnetici in un campione – come si può dimostrare ciò con un magnete?

Configurazione Elettronica

Configurazione elettronica – cos'é e come si scrive lo stato fondamentale di un atomo?

Come si individuano le anomalie (atomi che non seguono le regole normali)?

Perché non sono particolarmente sorprendenti le anomalie per l'ordine energetico degli orbitali di Hartree?

Che si informazioni si possono dedurre dalla configurazione elettronica?

Elettroni di Valenza ed Interni

Raggio, Energia di Ionizzazione e Affinità Elettronica

Perché gli elettroni interni non sono direttamente implicati nella chimica normale?

Cosa determina il raggio di un atomo e dello ione formato a partire da quell'atomo?

Spostandosi lungo il secondo periodo della tabella periodica, perché l'energia di prima ionizzazione del B è inferiore a quella del Be? Date una spiegazione che includa le variazioni sia della struttura nucleare che di quella elettronica nel passare da B a Be!

Scrivere la reazione che illustra il concetto di affinità elettronica per Cl ed un'altra per Na?

Scrivere la configurazione elettronico per Na^+ e Cl^- e spiegare perché l'affinità elettronica di Cl è superiore a quella del Na.

Peculiarità degli Atomi Plurielettronici

L'esistenza di più di un elettrone nell'atomo impone le seguenti modifiche alla teoria per l'atomo di idrogeno.

1) Si deve porre un limite al numero di elettroni che possono coesistere in un orbitale.
2) l'energia di un elettrone in atomi plurielettronici non dipende solo dal numero quantico principale *n* ma anche dal numero quantico *l*.
3) Si deve introdurre un quarto numero quantico, m_s : m_s è noto come **numero quantico di *spin*** – indica se un certo elettrone ruota in senso orario o in senso antiorario.

Funzione d'onda di Schrödinger –
Atomo Plurielettronico – Appross. del Campo Auto-consistente

Approssimazione del campo auto-consistente (SCF) – molto usata e porta a risultati molto vicini a quelli misurati.

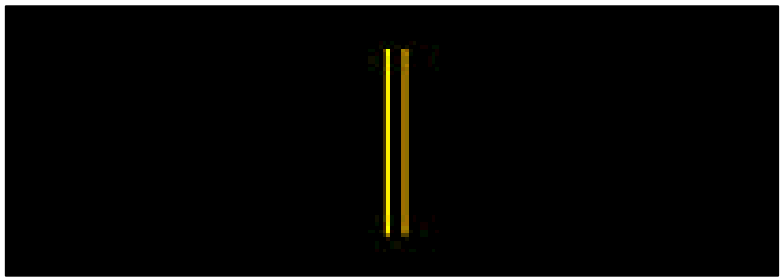
Concetto:

Assume che il secondo elettrone si muova nel potenziale coulombiano **sfericamente mediato** del primo elettrone e vice versa. La mediazione sferica rimuove la dipendenza angolare e sostituisce il termine della repulsione elettrone-elettrone nell'equazione di Schrödinger con un termine che dipende solo dalla distanza del secondo elettrone dal nucleo, cioè solo da r. In questo caso il **potenziale Coulombiano "efficace"** è scomposto in due parti – un contributo nucleare (attrattivo) ed un contributo inferiore repulsivo dovuto al secondo elettrone che sente il potenziale medio del primo elettrone. Ora che si conosce le funzioni d'onda o il potenziale efficace si può verificarne la bontà rispetto al dato sperimentale ed iterare fino ad "auto-consistenza" per ottenere la migliore soluzione approssimata nell'assunto fatto.
Con analoga procedura iterativa, si possono trattare gli atomi con n-elettroni – si introdurranno n "medie" per iterazione piuttosto che solo 2.

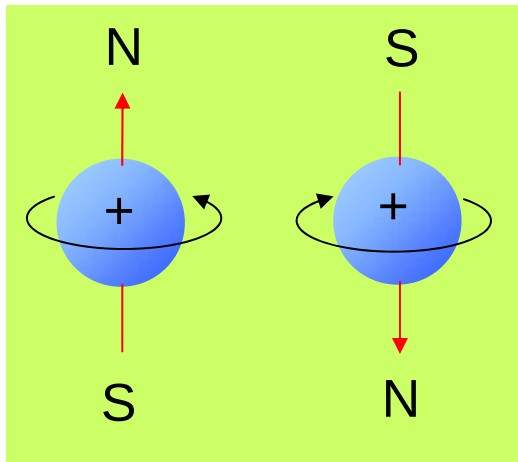
Spin Elettronico

Gli spettri a righe di atomi pluri-elettronici mostrano che ogni linea è costituita da coppie di righe molto ravvicinate.

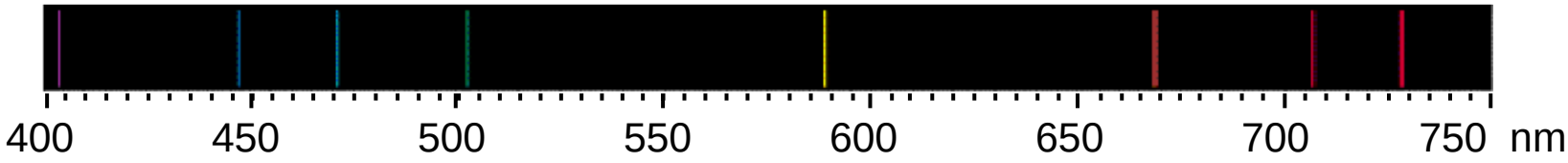
Stern e Gerlach progettarono un esperimento per chiarirne il perché.



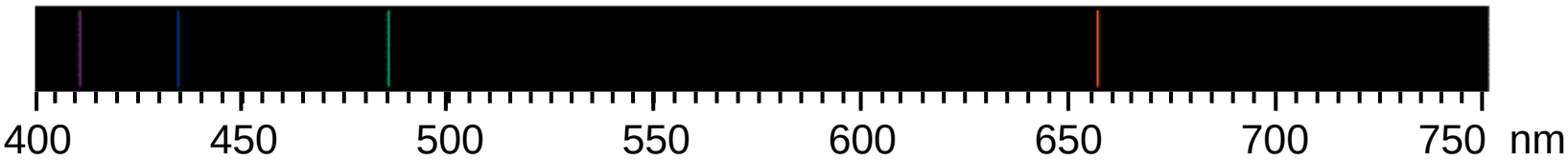
Doppia riga nello spettro di emissione del sodio



Evidenze Spettrali della Separazione dei Livelli Energetici in Atomi Plurielettronici



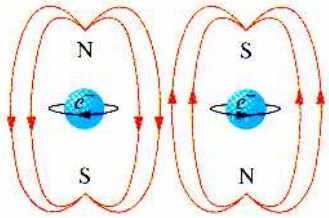
Spettro He

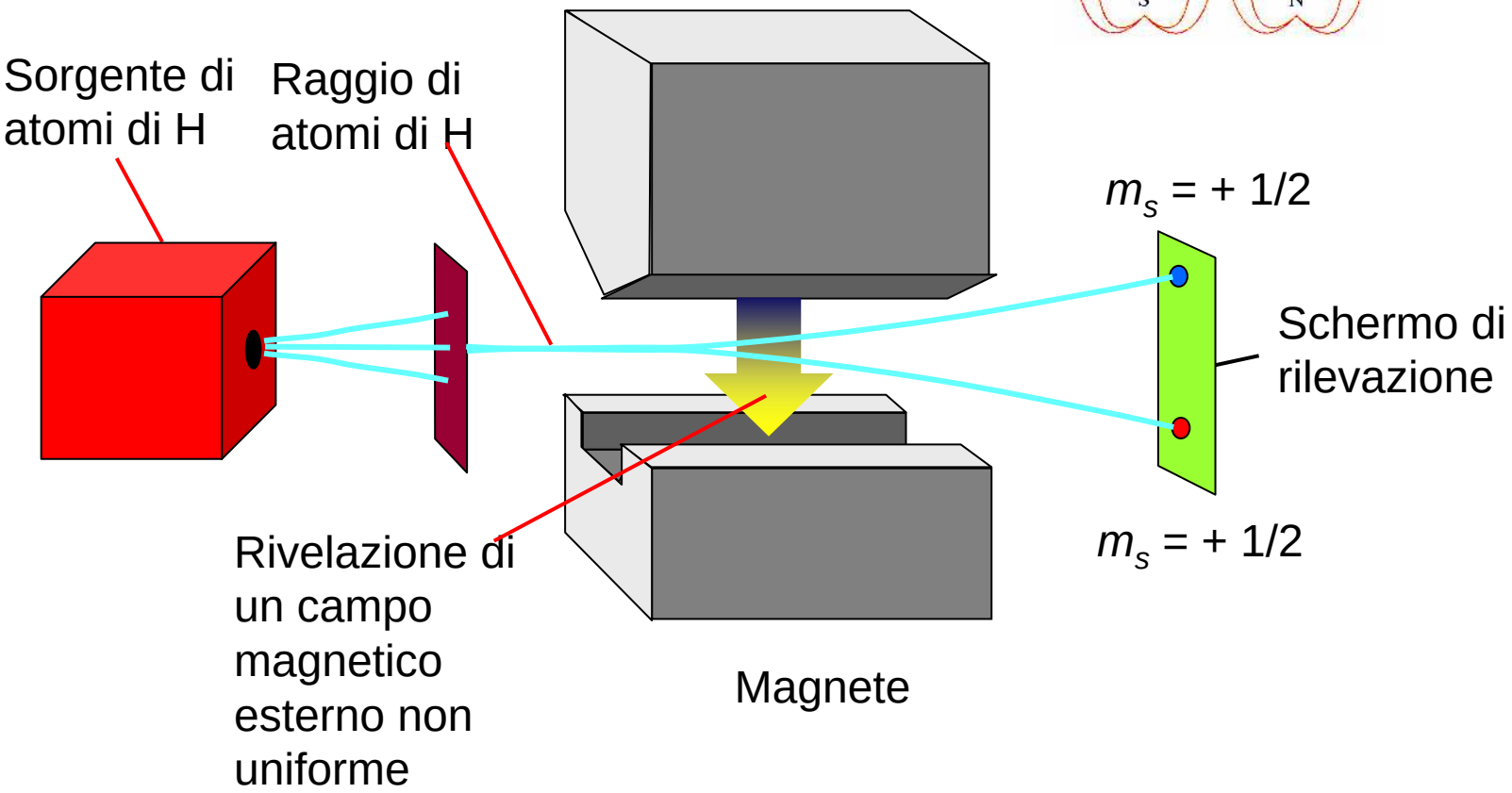


Spettro H

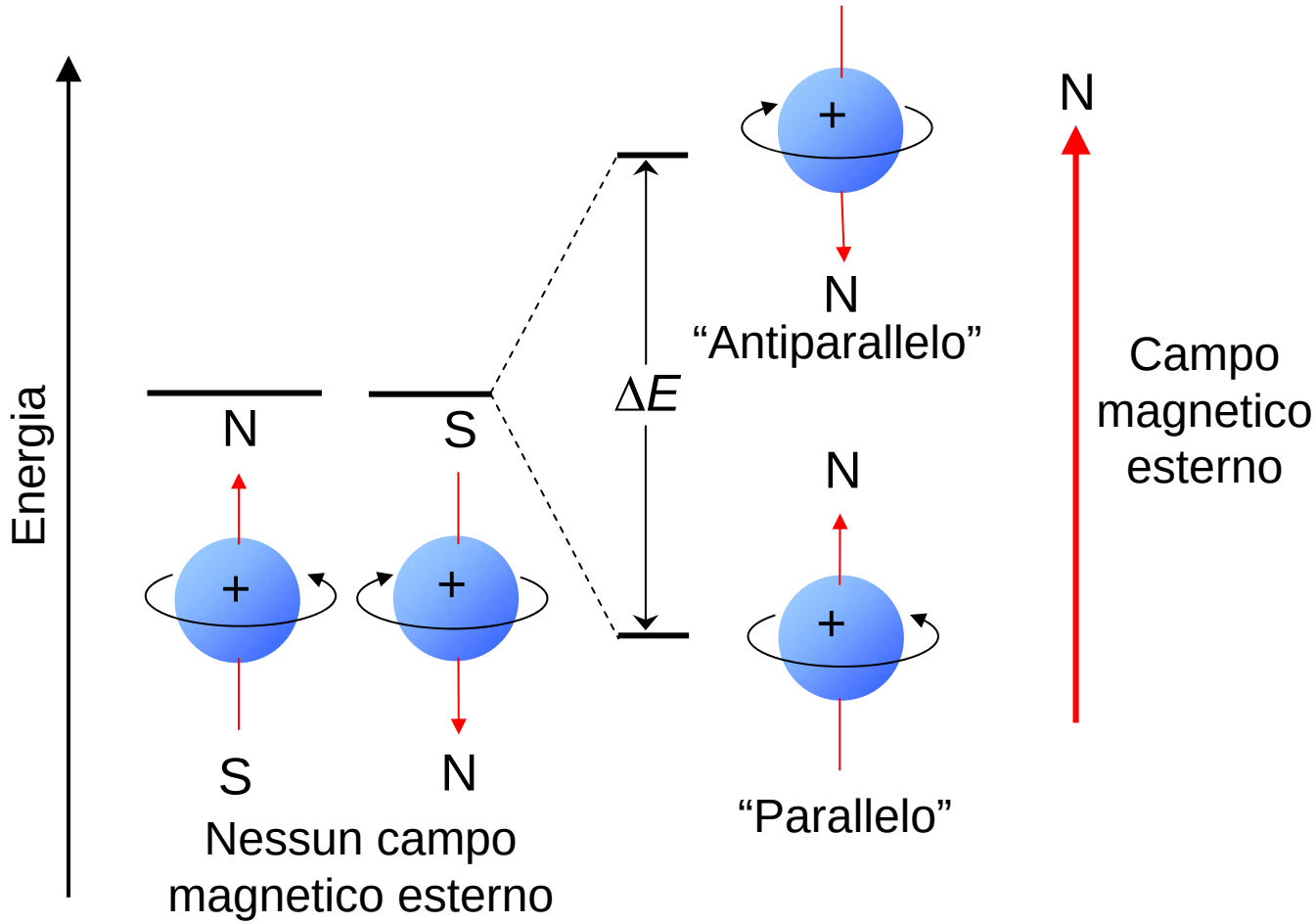
L'elio, con 2 elettroni, mostra picchi aggiuntivi nello spettro di emissione a seguito della separazione dei livelli energetici degli orbitali con diversi valori di *l*.

Osservazione dell'Effetto dello Spin Elettronico





In Presenza di un Campo Magnetico, si Elimina la Degenerazione dello Spin Elettronico



Numero Quantico di Spin (m_s)

Numero Quantico di Spin : m_s fornisce lo spin
(in senso orario o antiorario)

- I valori dello spin sono:

$m_s = + 1/2$ oppure $m_s = - 1/2$

- $n = 1$ $L = 0$ $m_L = 0$ $m_s = + 1/2$ e $- 1/2$
- $n = 2$ $L = 0$ $m_L = 0$ $m_s = + 1/2$ e $- 1/2$
  $L = 1$ $m_L = -1$ $m_s = + 1/2$ e $- 1/2$
  $m_L = 0$ $m_s = + 1/2$ e $- 1/2$
  $m_L = +1$ $m_s = + 1/2$ e $- 1/2$

Riassunto delle Principali Peculiarità dei Numeri Quantici

Numero Quantico	Informazione	Possibili Valori
Principale (*n*)	Qual'è la distanza media dal nucleo? (strato)	1, 2, 3, 4,…infinito
Momento Angolare (*l*)	Qual è la forma dell'orbitale? (sottostrato)	0, 1, 2, 3,…(n-1)
Magnetico (m_l)	Qual è l'orientazione dell'orbitale?	-l ,…, 0,…, +l
Spin (m_s)	Qual è lo spin dell'elettrone nell'orbitale?	+½ or -½

n, *l*, m_l specificano l'orbitale dell'elettrone, m_s specifica la proprietà di spin dell'elettrone.

Principio di Esclusione di Pauli

- Ogni elettrone in un atomo deve avere un**insieme unico di 4 numeri quantici** : n, l, m_l,m_s
- **Solo due elettroni** possono essere **descritti** dallo **stesso orbitale** e questi due elettroni devono avere **spin opposti**.
- Gli elettroni nello**stato fondamentale** occupano gli orbitali ad energia inferiore.
- Un**orbitale** si dice "**pieno**" se contiene 2 elettroni.

Conseguenza del Principio di Esclusione di Pauli

Come Risultato del Principio di Esclusione di Pauli, gli elettroni con lo stesso spin si evitano nello spazio. Ciò riduce l'energia di repulsione Coulombiana dovuta all'interazione delle cariche con lo stesso segno.

Gli elettroni di spin opposto possono occupare la stessa regione di spazio senza vistosi incrementi nella repulsione Coulombiana (che comunque rimane e crea effetti ben visibili in orbitali molto ravvicinati, come gli orbitali *d*).

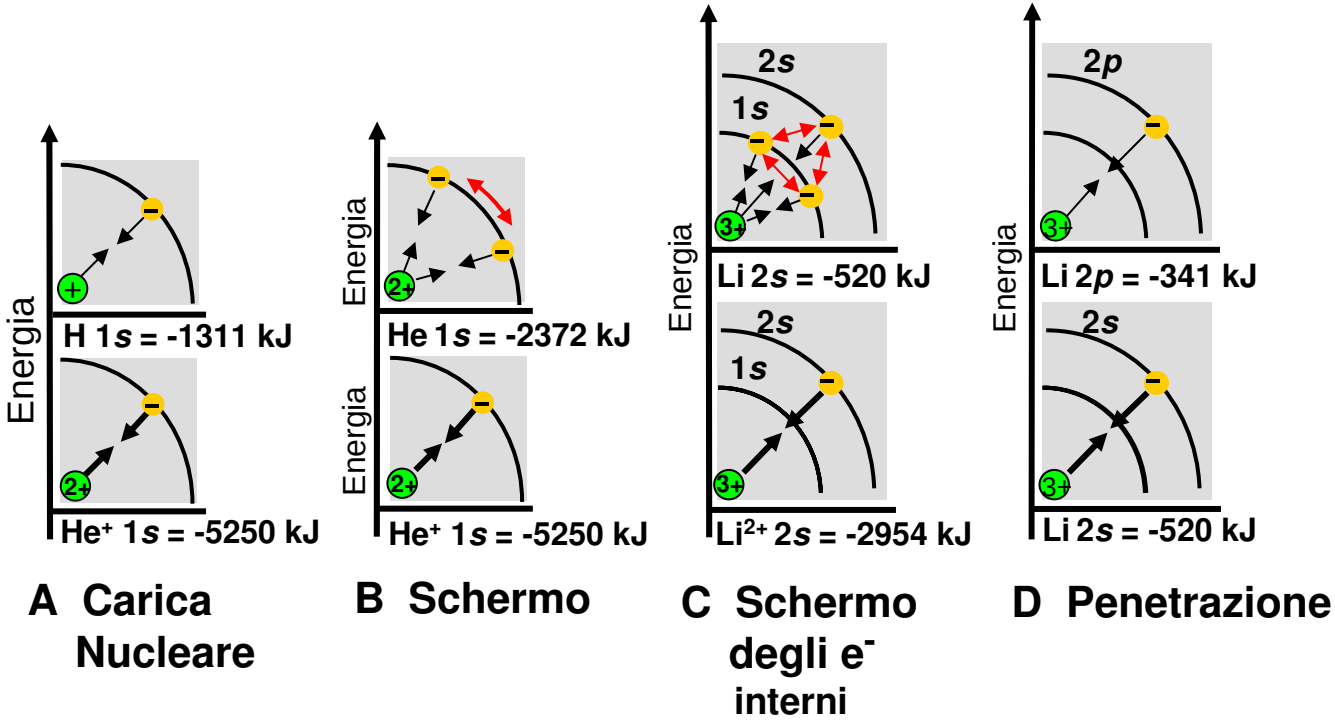
Effetti Elettrostatici negli Atomi Plurielettronici

Negli atomi con più di un elettrone, sussistono effetti elettrostatici (effetti dovuti all'attrazione o repulsione tra cariche opposte e uguali, rispettivamente).

1. *Quando cariche opposte sono lontane, l'energia del sistema è più alta di quando sono più vicine.*
2. *La repulsione o l'attrazione Coulombiana tra due particelle cariche aumenta quando aumenta l'entità della carica su una delle due particelle.*

A causa delle interazioni elettrostatiche, l'energia di un orbitale dipende non solo dal valore di *n*, ma in parte anche dal valore di *l* che determina la forma dell'orbitale.

Effetti Elettrostatici sulle Energie degli Orbitali in Atomi Plurielettronici



A Carica Nucleare

B Schermo

C Schermo degli e^- interni

D Penetrazione

Fattori che Influenzano l'Energia degli Orbitali in Atomi Plurielettronici

1) L'effetto della carica nucleare (Z) sull'energia dell'orbitale

He^+ & H hanno un elettrone ma He^+ ha 2 protoni, per cui la forza attrattiva sull'elettrone è superiore:

Energie di Ionizzazione : He^+ = - 5250 *kJ / mole*

H = - 1311 *kJ / mole*

2) L'effetto di un elettrone aggiuntivo sull'energia dell'orbitale

He ha due elettroni, mentre He^+ ne ha solo uno, la repulsione risultante degli elettroni nell'orbitale dell'He porta ad una energia superiore dell'orbitale (numero più piccolo negativo).

E* per He^+ = - 5250 *kJ / mole

E* per He = - 2372 *kJ / mole

Fattori che Influenzano l'Energia degli Orbitali in Atomi Plurielettronici

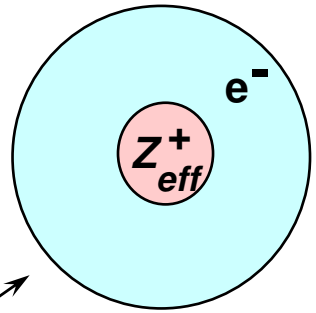
3) L'effetto degli elettroni interni sull'energia dell'orbitale esterno

Gli elettroni interni (1*s*) schermano gli elettroni esterni (2*s*) dalla forza attrattiva complessiva del nucleo, rendendo l'orbitale 2*s* di energia superiore.

Questo **schermo** significa che la **carica nucleare effettiva (Z_{eff})**, la carica nucleare che un elettrone di fatto risente, è minore per un elettrone in un orbitale esterno.

E* di H 1s = - 1311 *kJ/mol

E* di Li 2s = - 520 *kJ/mol



$$\text{Energia} = -\frac{k\,(Z_{eff})^2}{n^2}$$

4) L'effetto della forma dell'orbitale (valore *l*) sull'energia dell'orbitale

A causa delle differenti forme, un elettrone 2*s* è, in media, lievemente più lontano dal nucleo di un elettrone 2*p*. Perciò, l'elettrone 2s è attratto meno saldamente ed è ad energia più alta.

Inoltre, l'elettrone 2*s* ha anche una piccola probabilità di "**penetrazione**" molto vicino al nucleo, contribuendo a schermare l'elettrone 2*p*, e rendendo più alta l'energia dell'elettrone 2*p*.

Carica Nucleare Effettiva per l'Atomo Na

(Dedotte da Dati Sperimentali Spettroscopici)

n	orbitali *s*	orbitali *p*	orbitali *d*	orbitali *f*
8	1.20	1.12	1.002	1.000
7	1.24	1.14	1.002	1.000
6	1.29	1.17	1.002	1.000
5	1.37	1.21	1.003	1.000
4	1.51	1.28	1.003	1.000
3	1.84	1.42	1.003	

più penetranti → *meno penetranti*

l: 0 (orbitali *s*), 1 (orbitali *p*), 2 (orbitali *d*), 3 (orbitali *f*)

Cariche Nucleari Effettive - Elementi 1-36

El.	1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	4*s*	3*d*
H	1.000						
He	1.688						
Li	2.691	1.279					
Be	3.685	1.912					
B	4.680	2.576	2.421				
C	5.673	3.217	3.136				
N	6.665	3.847	3.834				
O	7.658	4.492	4.453				
F	8.650	5.128	5.100				
Ne	9,642	5.758	5.758				
Na	10.626	6.571	6.802	2.507			
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308			
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066		
Si	13.575	9.020	9.945	4.936	4.285		
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886		
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482		
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116		
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.761		
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495	
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398	
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120
Ti	21.441	15.181	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141
.....							

EFFETTO DI SCHERMO DEGLI ELETTRONI SULLA CARICA NUCLEARE

(1) Orbitali di gruppo suddivisi: (1*s*) (2*s*,2*p*) (3*s*,3*p*) (3*d*) (4*s*,4*p*) (4*d*) (4*f*) (5*s*,5*p*) ...

(2) Elettroni in ogni gruppo a destra non contribuisce

(3) Ogni altro elettrone nel livello (n_s, n_p) scherma quello di di valenza di 0.35

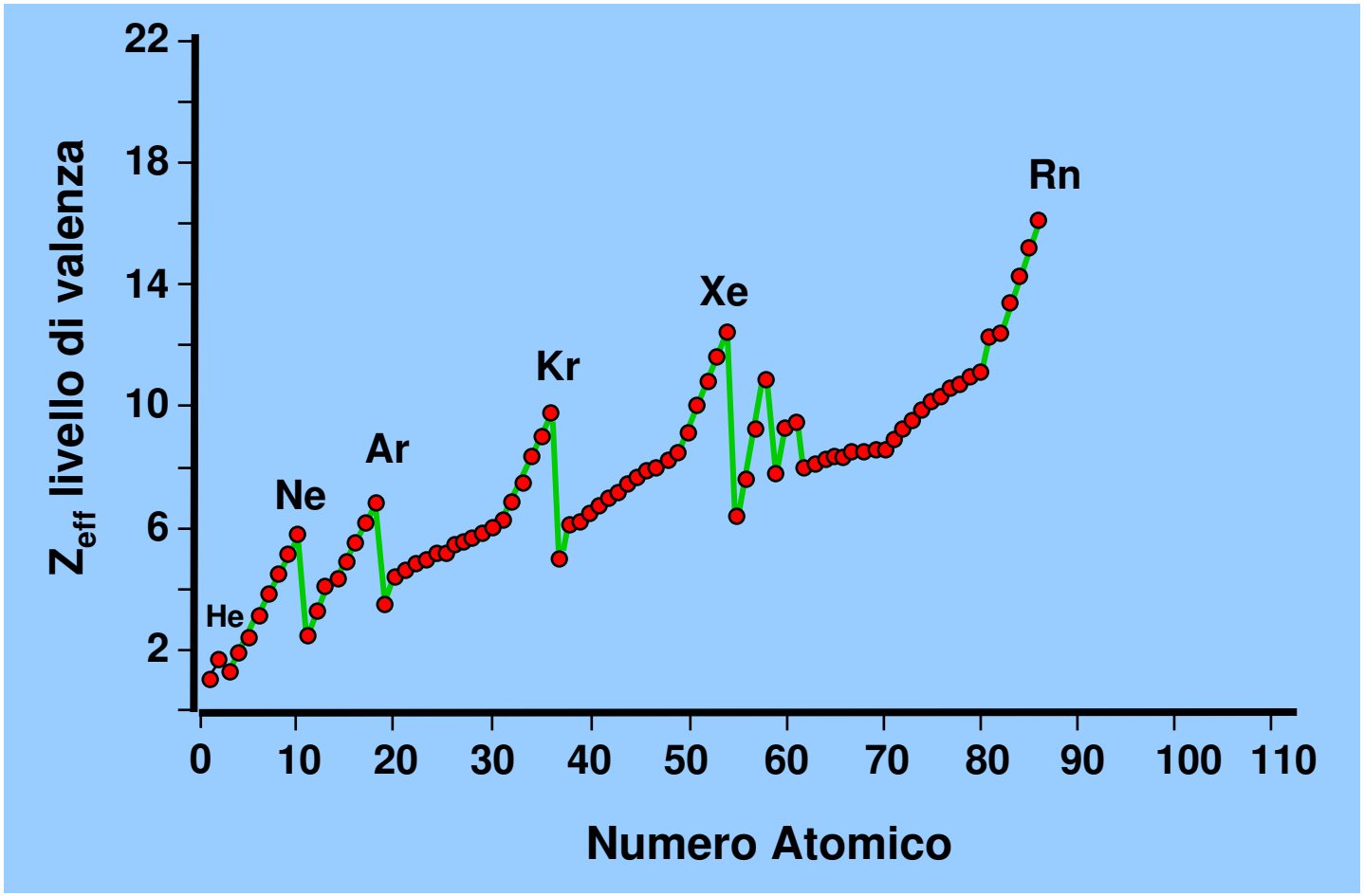
(4) Tutti gli elettroni nel livello n-1 schermano di 0.85.

(5) Tutti gli elettroni in n-2 o inferiori schermano di 1.00.

Per elettroni n_d o n_f si usano le stesse regole sostituendo la N°4 e N°5 con:

(6) Tutti gli elettroni a sinistra dei gruppi n_d o n_f contribuiscono 1.00

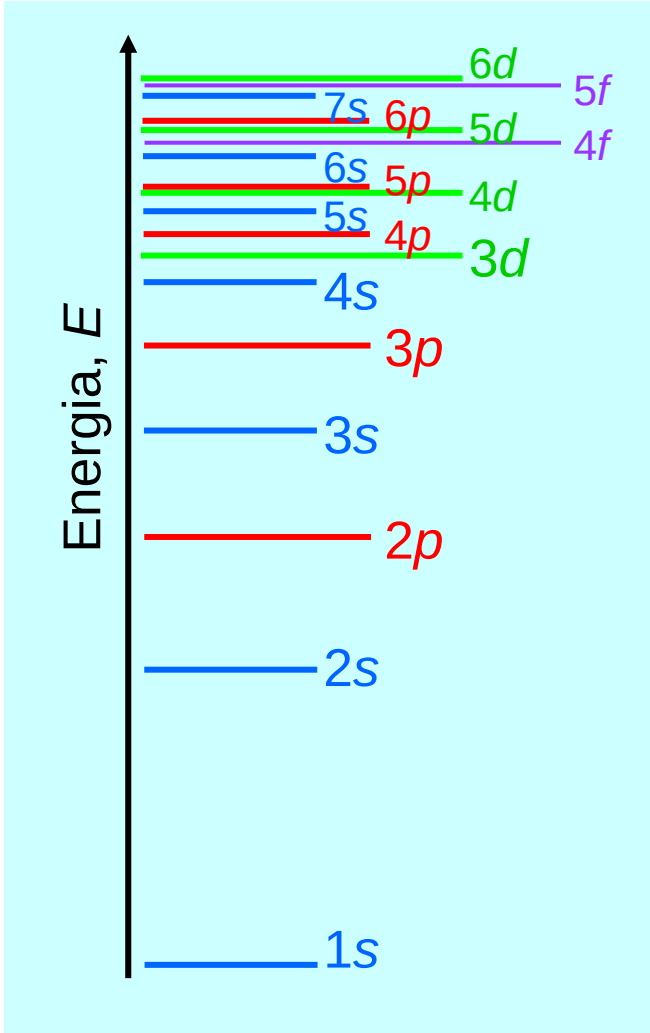
Andamento Periodico di Z_{eff}



Ordine dei Livelli Energetici con Diversi Numeri Quantici *n* e *l*.

Nel riempire i livelli con gli elettroni, partire prima inserendo gli elettroni nei livelli ad energia più bassa.

L'ordine in energia è
n: 1<2<3<…
L: *s*<*p*<*d*<*f*…



Configurazioni Elettroniche

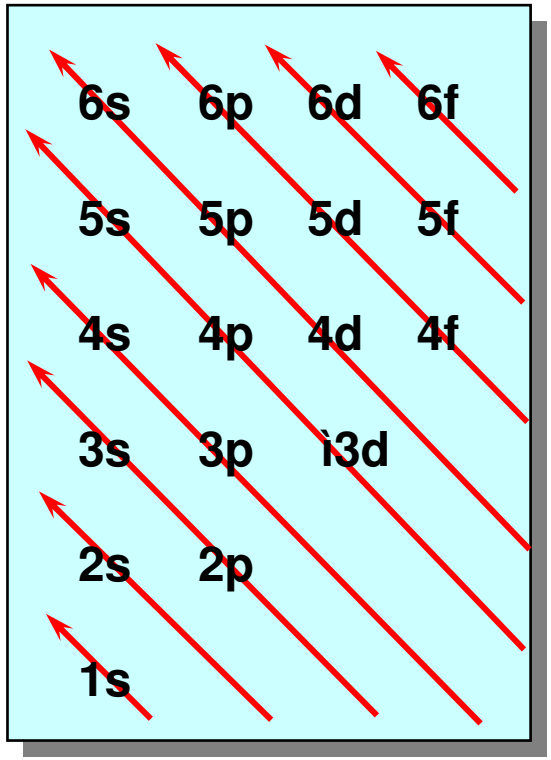
- Le configurazioni elettroniche ci dicono in quali orbitali si vanno a localizzare gli elettroni di un elemento.
- **Tre regole**:
  - Gli elettroni riempiono gli orbitali a partire dall'*n* più basso e al crescere di *n*;
  - I due elettroni che possono riempire un orbitale non possono avere lo stesso spin (Pauli);
  - per orbitali degeneri (stessa energia), gli elettroni riempiono ogni orbitale singolarmente prima di entrare a coppie appaiate (Regola di Hund).

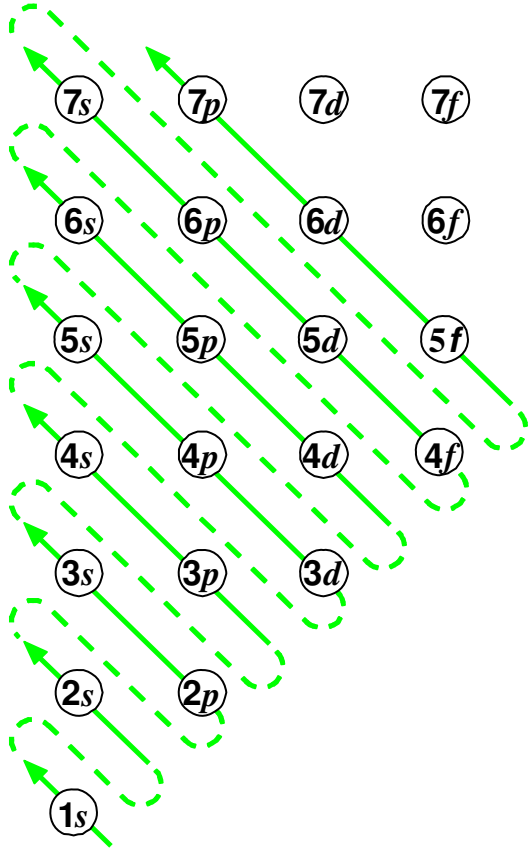
  Quest'ultima regola prevede perciò che:
  - Per un atomo nella configurazione del suo stato fondamentale, tutti gli elettroni spaiati hanno lo stesso orientamento degli spin.
  - Pertanto gli elettroni tendono ad occupare tutti gli orbitali liberi e non ad appaiarsi, per cui i loro spin si sommano producendo un vettore magnetico risultante per l'atomo.

Sequenza Diagonale nell'Ordine di Riempimento degli Orbitali

L'energia degli orbitali in atomi plurielettronici dipende da $n + l$

Sequenza diagonale dei livelli

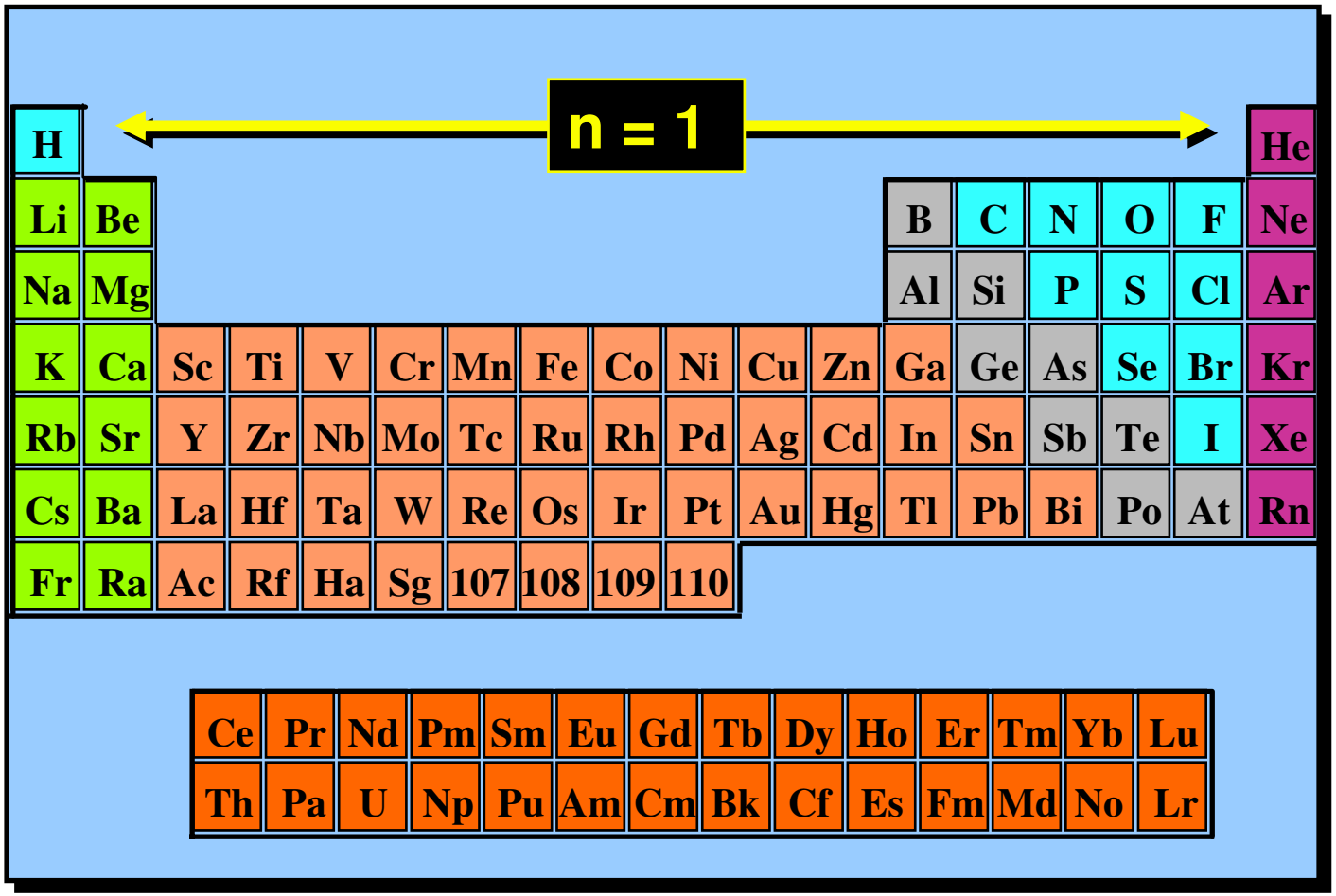




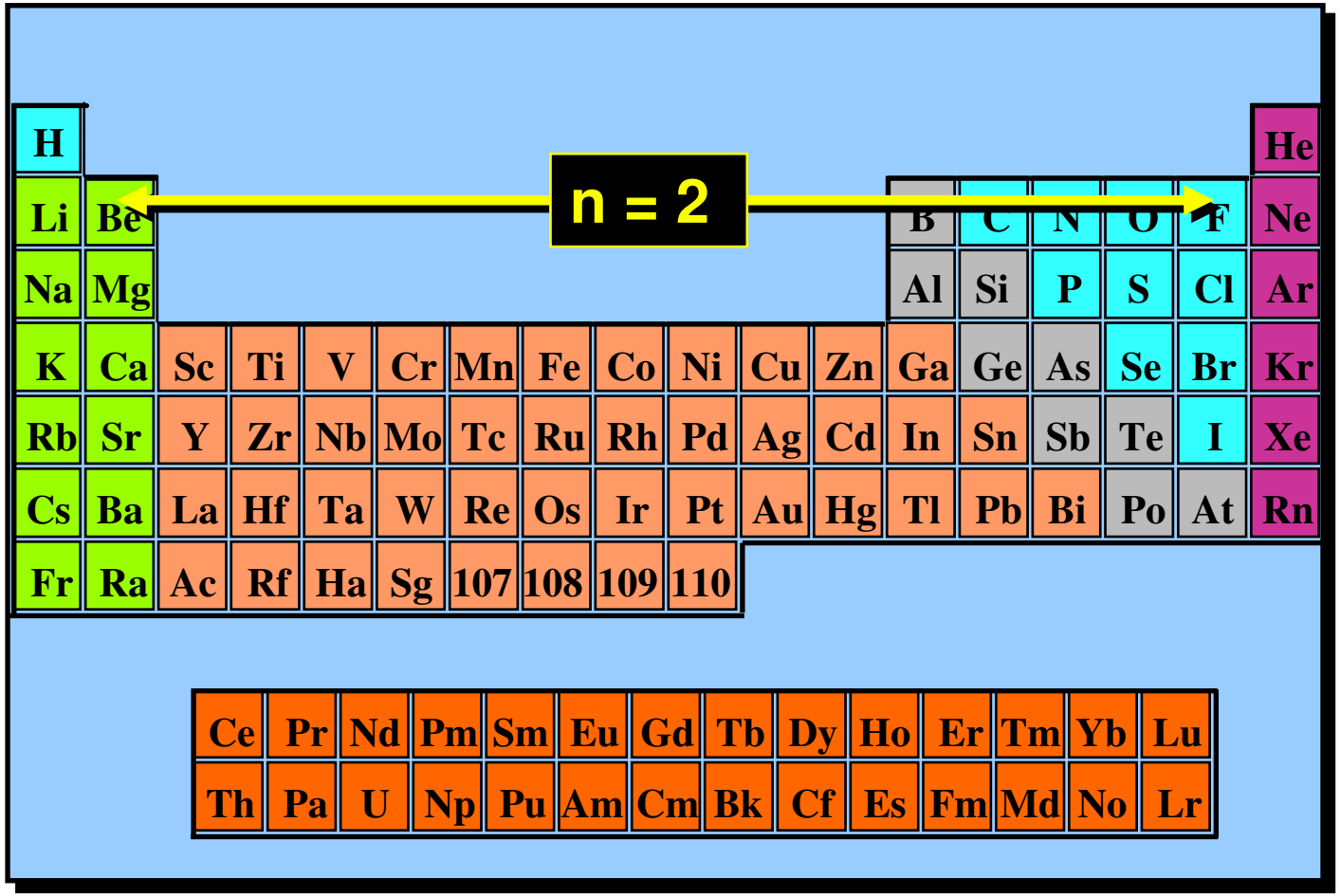
Configurazioni Elettroniche dei Gas Nobili

Orbitali Elettronici	N° Elettroni	Elemento
$1s^2$	2	He
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	10	Ne
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$	18	Ar
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$	36	Kr
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$	54	Xe

1° Periodo


n = 1
H
He
Li Be
B C N O F Ne
Na Mg
Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac Rf Ha Sg 107 108 109 110
Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

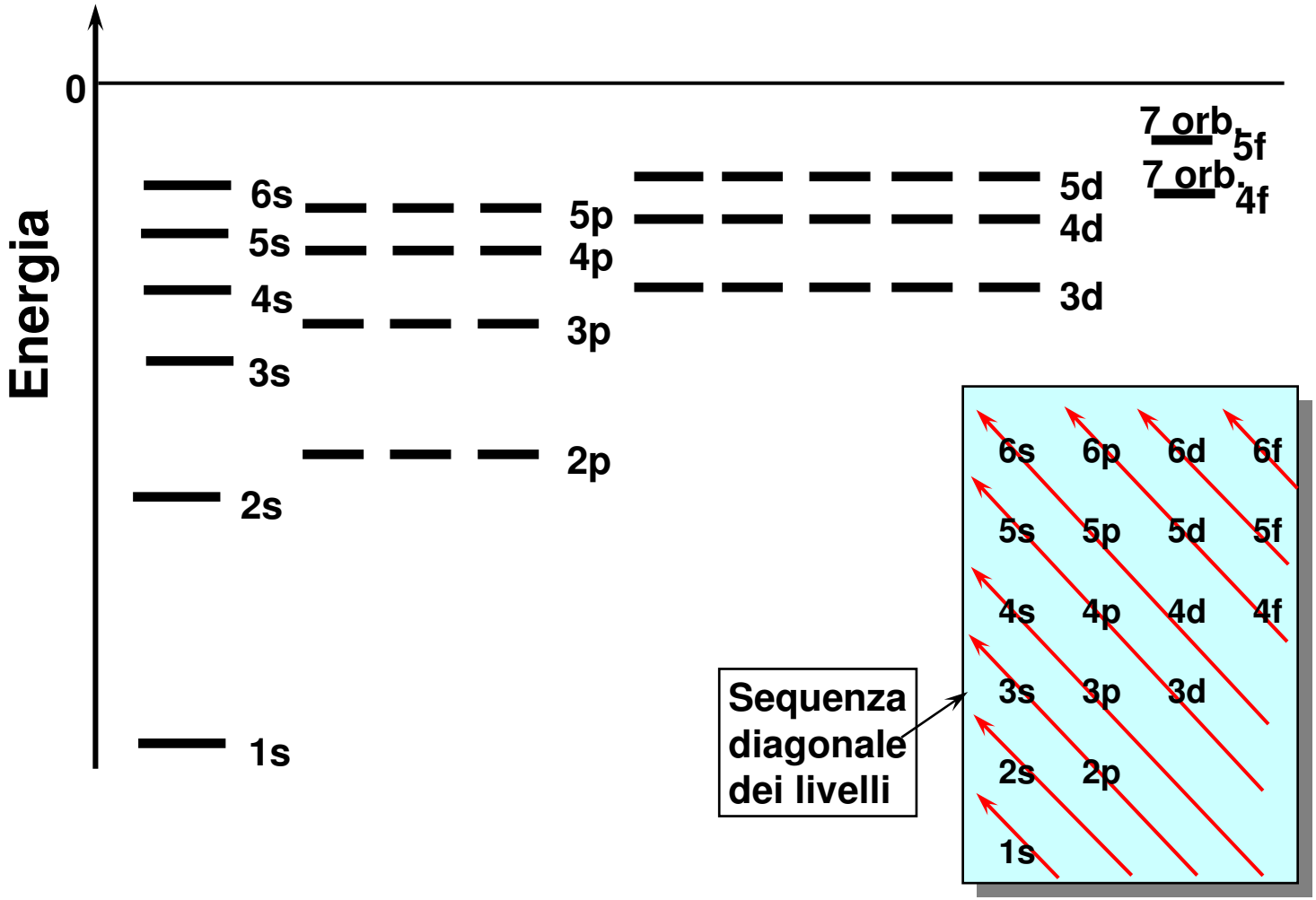
2° Periodo


n = 2
H
He
Li
Be
B
C
N
O
F
Ne
Na
Mg
Al
Si
P
S
Cl
Ar
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni
Cu
Zn
Ga
Ge
As
Se
Br
Kr
Rb
Sr
Y
Zr
Nb
Mo
Tc
Ru
Rh
Pd
Ag
Cd
In
Sn
Sb
Te
I
Xe
Cs
Ba
La
Hf
Ta
W
Re
Os
Ir
Pt
Au
Hg
Tl
Pb
Bi
Po
At
Rn
Fr
Ra
Ac
Rf
Ha
Sg
107
108
109
110
Ce
Pr
Nd
Pm
Sm
Eu
Gd
Tb
Dy
Ho
Er
Tm
Yb
Lu
Th
Pa
U
Np
Pu
Am
Cm
Bk
Cf
Es
Fm
Md
No
Lr

- Caratteristiche degli Atomi Plurielettronici

- Modello Quanto-Meccanico e Tabella Periodica

Ordine di Inserimento degli Elettroni (Atomo Secondo il Principio Aufbau)



Configurazione Elettronica dell'Elio e del Litio

- He $1s^2$

$n = 1 \quad l = 0 \quad m_L = 0 \quad m_s = + 1/2$

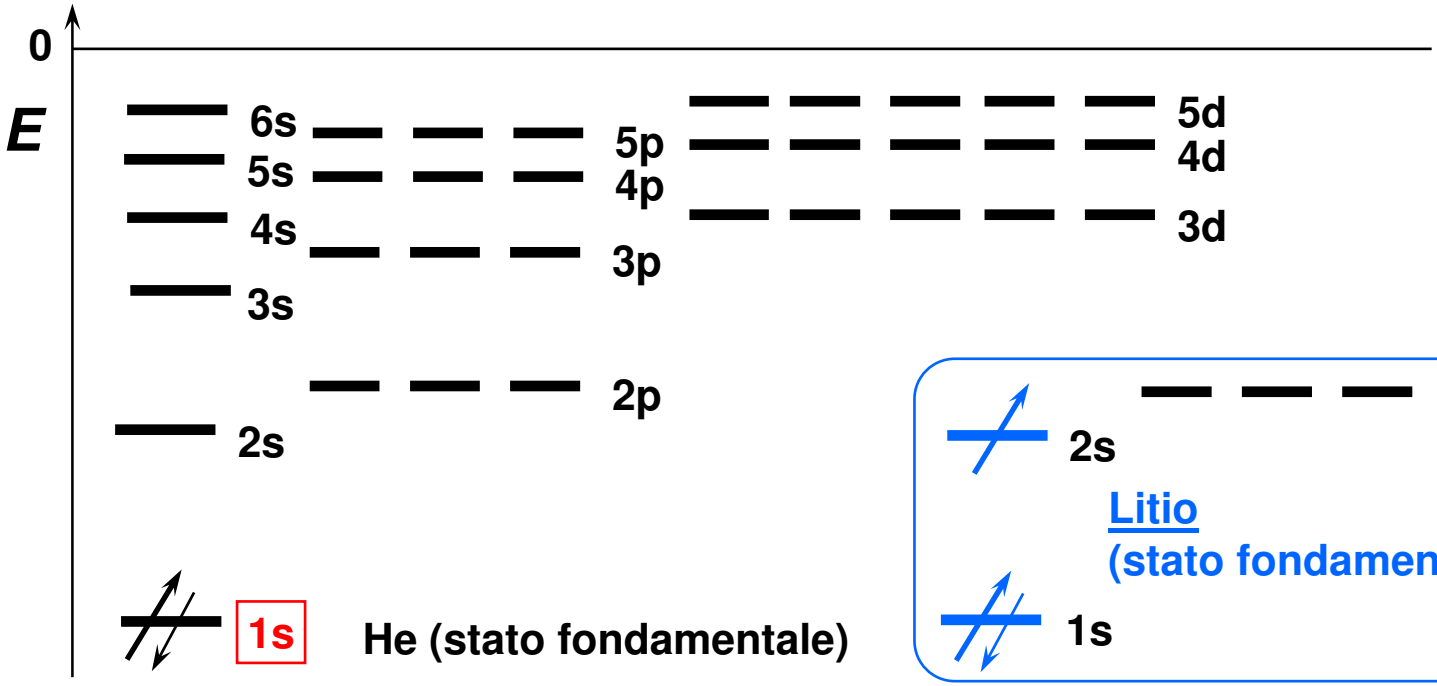
$n = 1 \quad l = 0 \quad m_L = 0 \quad m_s = - 1/2$

- Li $1s^2\ 2s^1$

$n = 1 \quad L = 0 \quad m_L = 0 \quad m_s = + 1/2$

$n = 1 \quad L = 0 \quad m_L = 0 \quad m_s = - 1/2$

$n = 2 \quad L = 0 \quad m_L = 0 \quad m_s = - 1/2$



Diagrammi a Riquadri degli Orbitali, H → Be

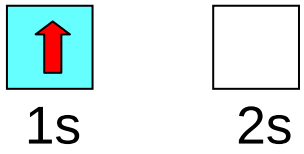
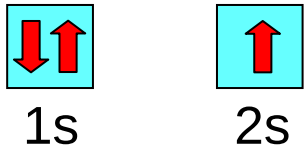
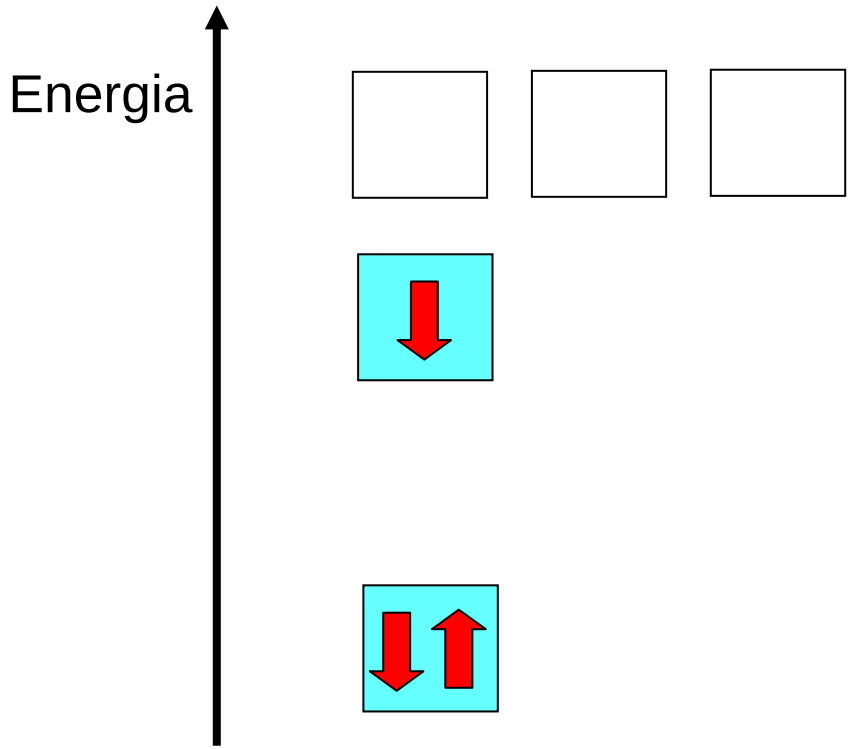
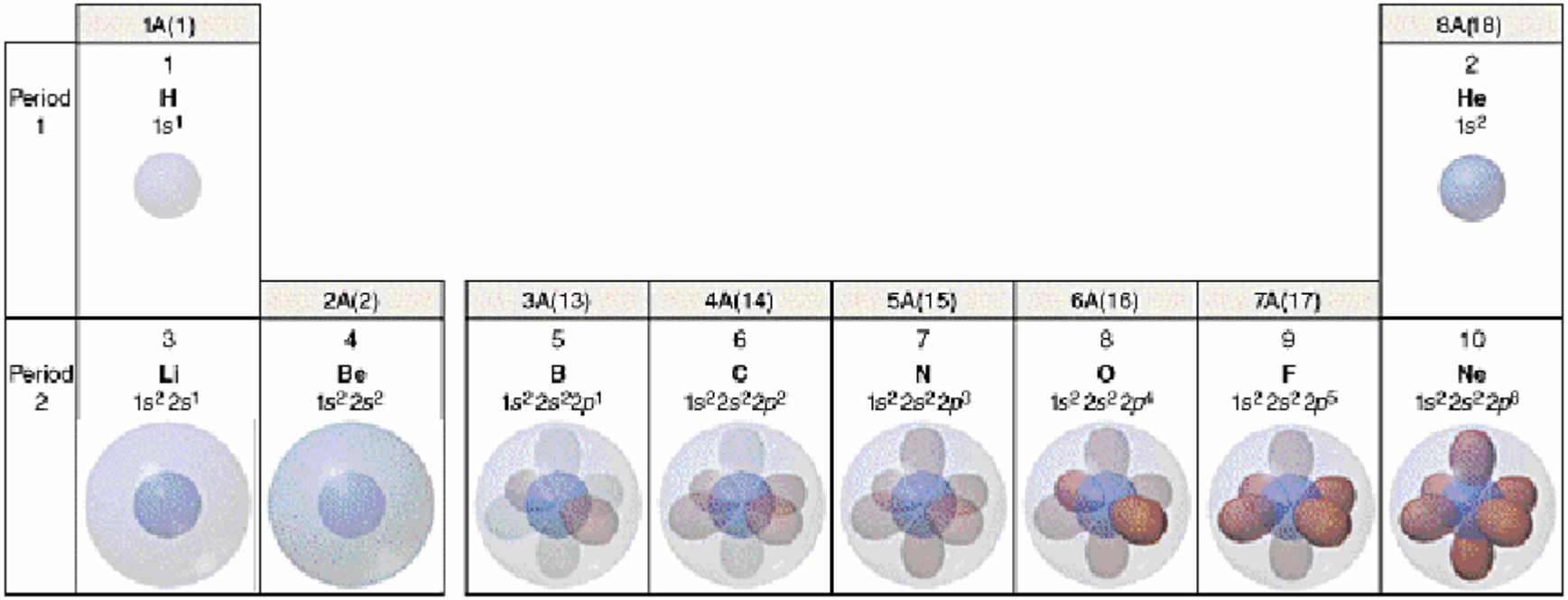
Simbolo dell'Elemento		Configurazione Elettronica	Diagrammi Orbitalici a Riquadri
Idrogeno	H	**$1s^1$**	
Elio	He	**$1s^2$**	
Litio	Li	**$1s^2$ $2s^1$**	
Berillio	Be	**$1s^2$ $2s^2$**	

Diagramma Orbitalico Verticale per lo Stato Fondamentale del Li



Li $1s^2\ 2s^1$

Occupazione degli Orbitali dall'Idrogeno al Neon



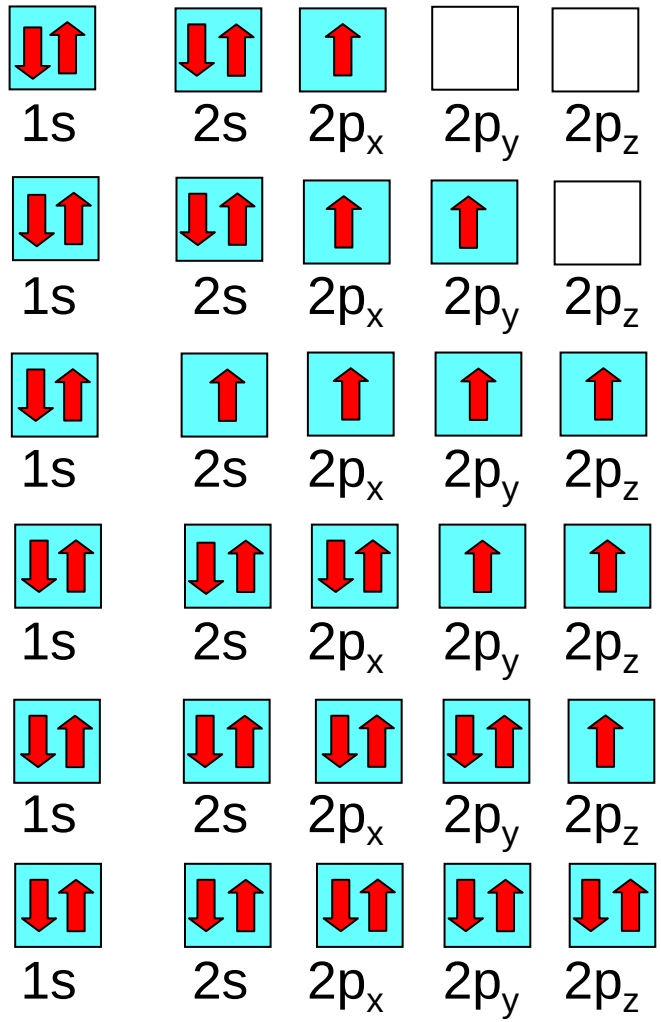
Regola di Hund

- **Per un atomo nella configurazione del suo stato fondamentale, tutti gli elettroni spaiati hanno lo stesso orientamento degli spin.**

- **Pertanto gli elettroni tendono ad occupare tutti gli orbitali liberi e non ad appaiarsi, per cui i loro spin si sommano producendo un vettore magnetico risultante per l'atomo.**

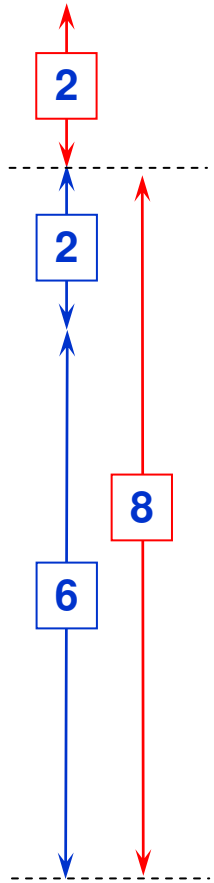
Diagrammi Orbitalici - II: B → Ne

Boro	B	$1s^2\ 2s^2 2p$
Carbonio	C	$1s^1 2s^2 2p^2$
Azoto	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ossigeno	O	$1s^2\ 2s^1 2p^4$
Fluoro	F	$1s^2\ 2s^2 2p^5$
Neon	Ne	$1s^2\ 2s^2 2p^6$

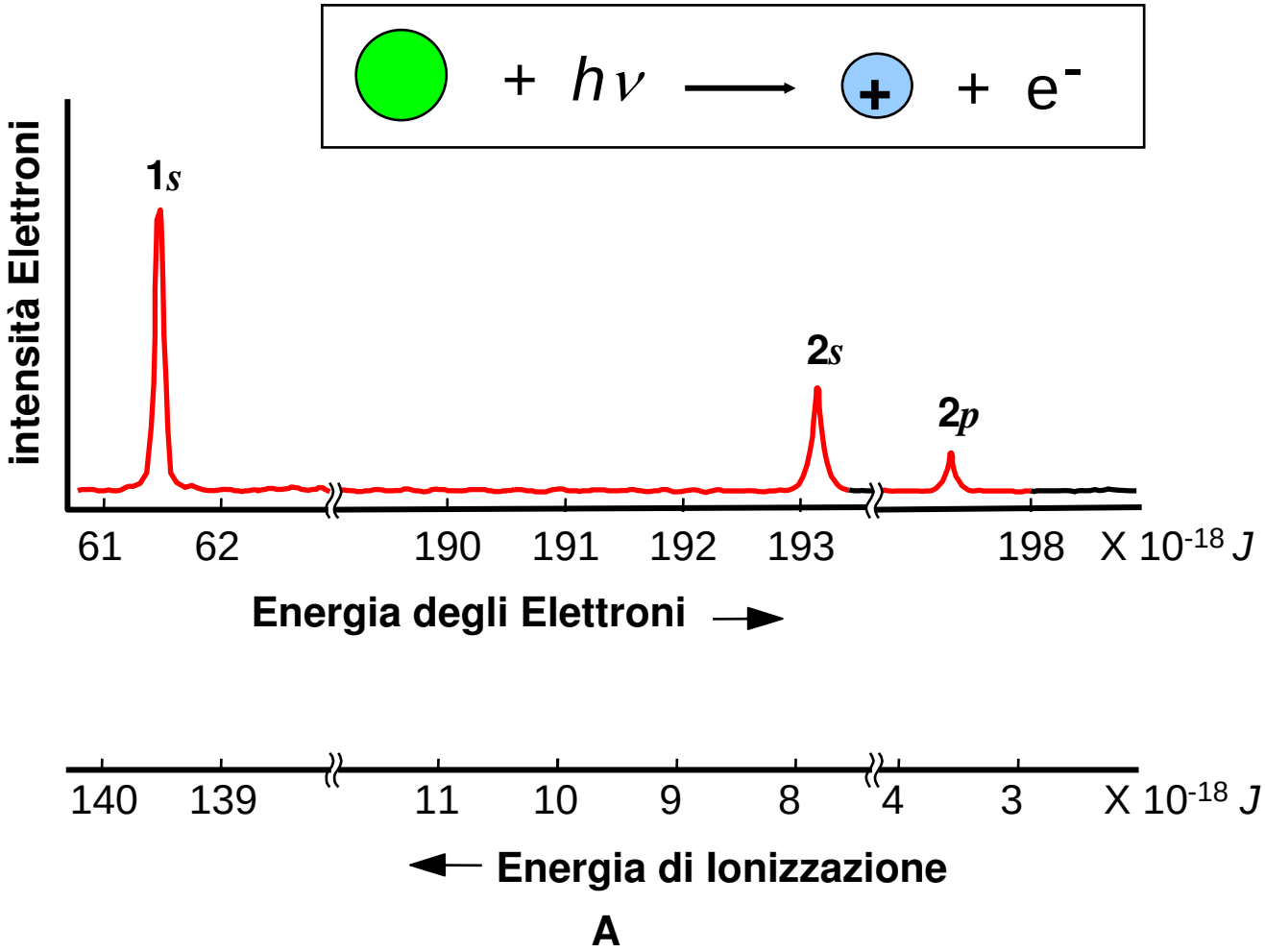


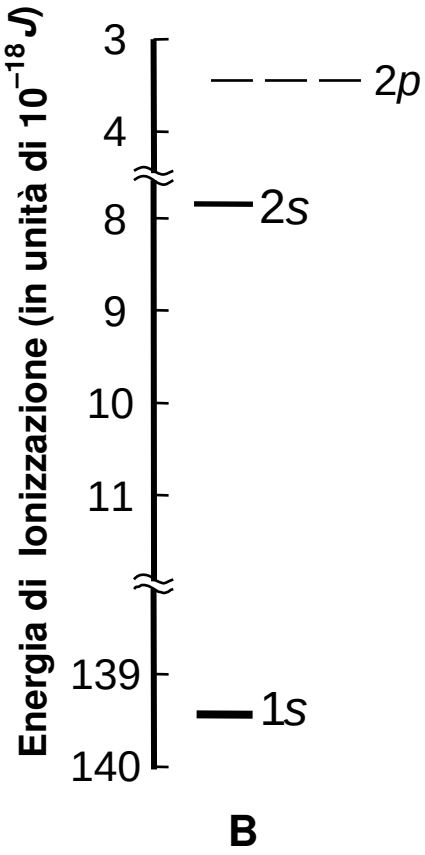
Configurazioni Elettroniche

- H $1s^1$
- He $1s^2$ [He]
- Li $1s^2\ 2s^1$ [He] $2s^1$
- Be $1s^2\ 2s^2$ [He] $2s^2$
- B $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$ [He] $2s^2\ 2p^1$
- C $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ [He] $2s^2\ 2p^2$
- N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ [He] $2s^2\ 2p^3$
- O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ [He] $2s^2\ 2p^4$
- F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ [He] $2s^2\ 2p^5$
- Ne $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ [He] $2s^2\ 2p^6$ = [Ne]



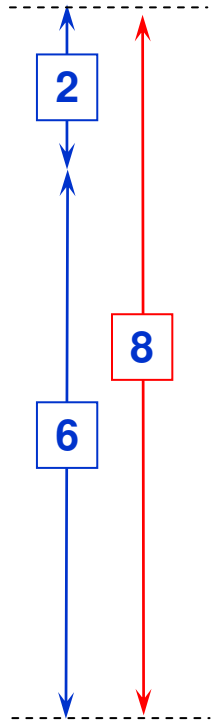
Energie degli Orbitali Atomici
(Spettroscopia Fotoelettronica di Ne $1s^2 2s^2 2p^6$)





Configurazioni Elettroniche - II

- Na $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ [Ne] $2s^1$
- Mg [Ne] $2s^2$
- Al [Ne] $2s^2\ 2p^1$
- Si [Ne] $2s^2\ 2p^2$
- P [Ne] $2s^2\ 2p^3$
- S [Ne] $2s^2\ 2p^4$
- Cl [Ne] $2s^2\ 2p^5$
- Ar [Ne] $2s^2\ 2p^6$ = [Ar]

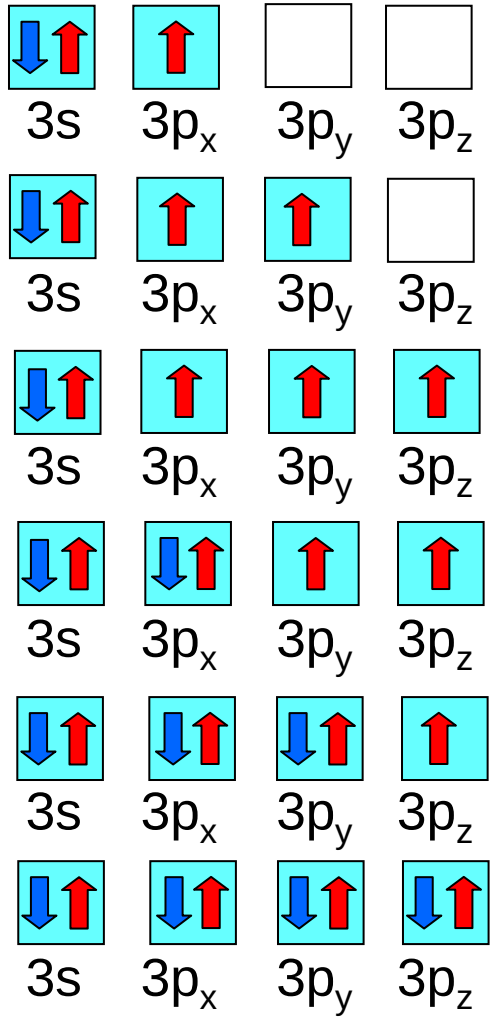


Configurazioni Elettroniche nello Stato Fondamentale nei Primi Tre Periodi

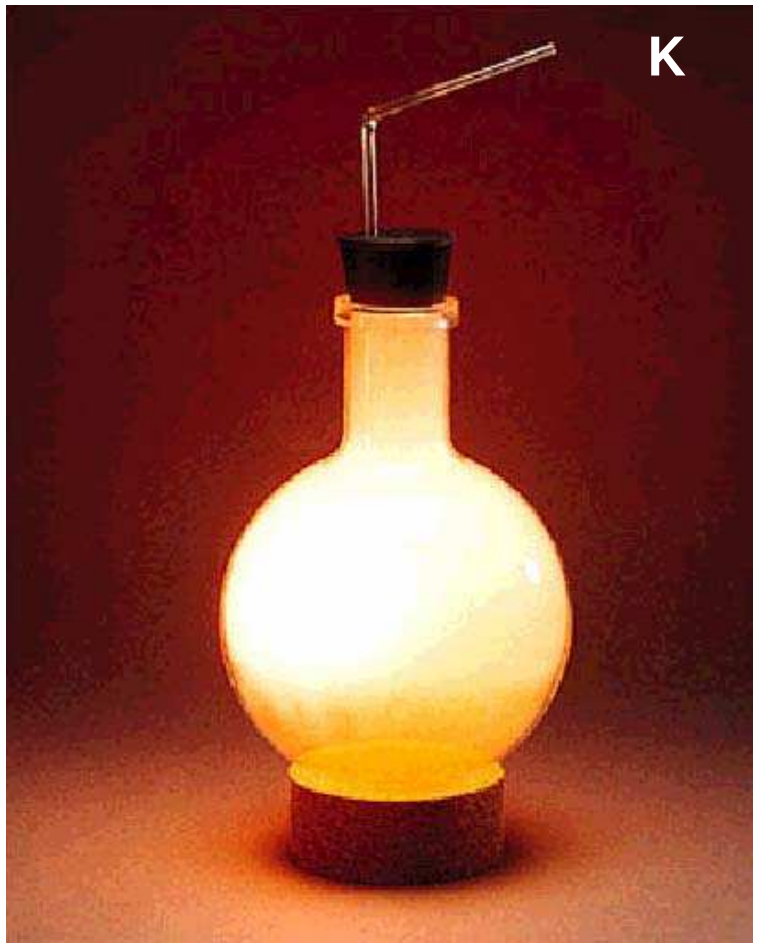
Periodo	1A (1)							8A (18)
1	1 H $1s^1$	2A (2)	2A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	2 He $1s^2$
2	3 Li $[He]2s^1$	4 Be $[He]2s^2$	5 B $[He]2s^22p^1$	6 C $[He]2s^22p^2$	7 N $[He]2s^22p^3$	8 O $[He]2s^22p^4$	9 F $[He]2s^22p^5$	10 Ne $[He]2s^22p^6$
3	11 Na $[Ne]3s^1$	12 Mg $[Ne]3s^2$	13 Al $[Ne]3s^23p^1$	14 Si $[Ne]3s^23p^2$	15 P $[Ne]3s^23p^3$	16 S $[Ne]3s^23p^4$	17 Cl $[Ne]3s^23p^5$	18 Ar $[Ne]3s^23p^6$

Diagrammi Orbitalici - III: Al → Ar

Alluminio	Al	[Ne] $2s^2 2p$
Silicio	Si	[Ne] $2s^2 2p^2$
Fosforo	P	[Ne] $2s^2 2p^3$
Zolfo	S	[Ne] $2s^1 2p^4$
Cloro	F	[Ne] $2s^2 2p^5$
Argon	Ne	[Ne] $2s^2 2p^6$



Reattività Simile all'Interno del Gruppo



Configurazioni Elettroniche, K-Zn

- K [Ar] $4s^1$
- Ca [Ar] $4s^2$
- Sc [Ar] $4s^2$ 3d1
- Ti [Ar]$4s^2$ $3d^2$
- V [Ar]$4s^2$ $3d^3$
- **Cr [Ar] $4s^1$ $3d^5$**
- Mn [Ar] $4s^2$ $3d^5$
- Fe [Ar] $4s^2$ $3d^6$
- Co [Ar] $4s^2$ $3d^7$
- Ni [Ar]$4s^2$ $3d^8$
- **Cu [Ar] $4s^1$ $3d^{10}$**
- Zn [Ar] $4s^2$ $3d^{10}$

Ordine di Riempimento Anomalo

Ordine di Riempimento Anomalo

Diagrammi Orbitalici IV: Sc → Zn

			4s		3d		
Scandio	Sc	[Ar] $4s^2 3d^1$					
Titanio	Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$					
Vanadio	V	[Ar] $4s^2 3d^3$					
Cromo	Cr	[Ar] $4s^1 3d^5$					
Manganese	Mn	[Ar] $4s^2 3d^5$					
Ferro	Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$					
Cobalto	Co	[Ar] $4s^2 3d^7$					
Nichel	Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$					
Rame	Cu	[Ar] $4s^1 3d^{10}$					
Zinco	Zn	[Ar] $4s^2 3d^{10}$					

Configurazioni Elettroniche, Ga - Kr

- Ga [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$
- Ge [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$
- As [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^3$
- Se [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^4$
- Br [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^5$
- Kr [Ar] $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ = [Kr]

Configurazioni Elettroniche, K - Kr

N. Atomico	Elemento	Simbolo	Configurazione Elettronica				
19	POTASSIO	K	Ar	$4s^1$			
20	CALCIO	Ca	Ar	$4s^2$			
21	SCANDIO	Sc	Ar	$4d^1$	$4s^2$		
22	TITANIO	Ti	Ar	$4d^2$	$4s^2$		
23	VANADIO	V	Ar	$4d^3$	$4s^2$		
24	CROMO	Cr	Ar	$4d^5$	$4s^1$		
25	MANGANESE	Mn	Ar	$4d^5$	$4s^2$		
26	FERRO	Fe	Ar	$4d^6$	$4s^2$		
27	COBALTO	Co	Ar	$4d^7$	$4s^2$		
28	NICHEL	Ni	Ar	$4d^8$	$4s^2$		
29	RAME	Cu	Ar	$4d^{10}$	$4s^1$		
30	ZINCO	Zn	Ar	$4d^{10}$	$4s^2$		
31	GALLIO	Ga	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^1$	
32	GERMANIO	Ge	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^2$	
33	ARSENICO	As	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^3$	
34	SELENIO	Se	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^4$	
35	BROMO	Br	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^5$	
36	KRIPTON	Kr	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^6$	

18

2

10

6

Configurazioni Elettroniche

- Rb [Kr]$5s^1$
- Sr [Kr]$5s^2$
- Y [Kr]$5s^2$ $4d^1$
- Zr [Kr]$5s^2$ $4d^2$
- Nb **[Kr] $5s^1$ $4d^4$** ← **Ordine di Riempimento Anomalo**
- Mo **[Kr] $5s^1$ $4d^5$** ← **Ordine di Riempimento Anomalo**
- Tc [Kr]$5s^2$ $4d^6$
- Ru **[Kr] $5s^1$ $4d^7$** ← **Ordine di Riempimento Anomalo**
- Rh **[Kr] $5s^1$ $4d^8$** ← **Ordine di Riempimento Anomalo**
- Pd [Kr]$4d^{10}$
- Ag [Kr]$5s^1$ $4d^{10}$ ← **Ordine di Riempimento Anomalo**
- Cd [Kr]$5s^2$ $4d^{10}$

Configurazioni Elettroniche : Cs - Lu

- Cs [Xe]$6s^1$
- Ba [Xe]$6s^2$
- La [Xe]$6s^2$ $5d^1$
- Ce **[Xe] $6s^2$ $5d^1$ $4f^1$**
- Pr [Xe]$6s^2$ $4f^3$
- Nd [Xe] $6s^2$ $4f^4$
- Pm [Xe]$6s^2$ $4f^5$
- Sm [Xe]$6s^2$ $4f^6$
- Eu [Xe]$6s^2$ $4f^7$
- Gd **[Xe] $6s^2$ $3d^1$ $4f^7$**
- Tb [Xe]$6s^2$ $4f^9$
- Dy [Xe]$6s^2$ $4f^{10}$
- Ho [Xe] $6s^2$ $4f^{11}$
- Er [Xe]$6s^2$ $4f^{12}$
- Tm [Xe]$6s^2$ $4f^{13}$
- Yb [Xe]$6s^2$ $4f^{14}$
- Lu **[xe] $6s^2$ $3d^1$ $4f^{14}$**

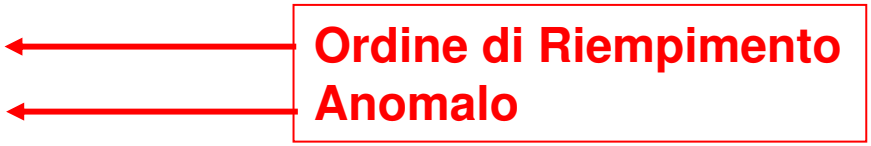
Ordine di Riempimento Anomalo

Ordine di Riempimento Anomalo

Ordine di Riempimento Anomalo

Configurazioni Elettroniche : Hf - Rn

- Hf [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^2$
- Ta [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^3$
- W [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^4$
- Re [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^5$
- Os [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^6$
- Ir [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^7$
- Pt [Xe] $6s^1\ 4f^{14}\ 5d^9$
- Au [Xe] $6s^1\ 4f^{14}\ 5d^{10}$
- Hg [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}$
- Tl [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^1$
- Pb [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^2$
- Bi [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^3$
- Po [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^4$
- At [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^5$
- Rn [Xe] $6s^2\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6p^6$ = [Rn]



Configurazioni Elettroniche : Fr - Lr Gassosi

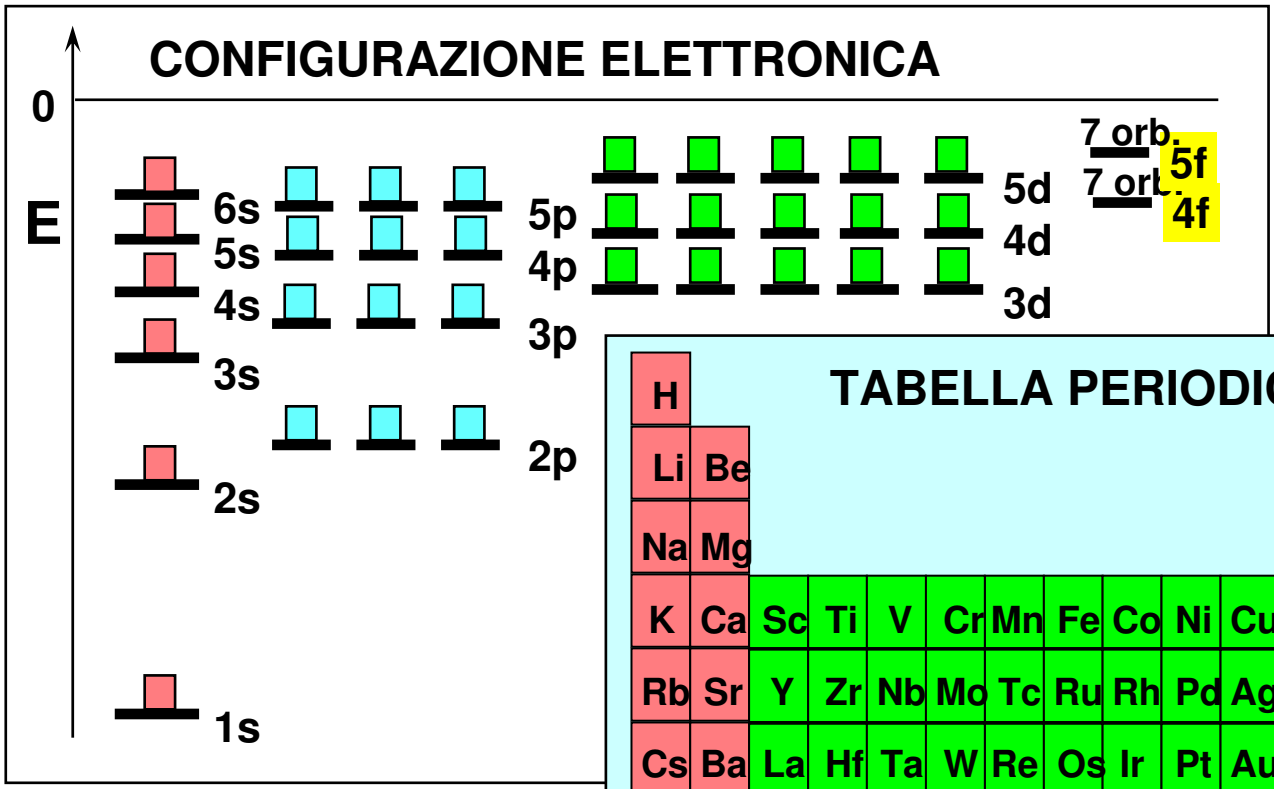
- Fr [Rn]$7s^1$
- Ra [Rn]$7s^2$
- Ac **[Rn] $7s^2$ $6d^1$**
- Th **[Rn] $7s^2$ $6d^2$**
- Pa **[Rn] $7s^2$ $5f^2$ $6d^1$**
- U **[Rn] $7s^2$ $5f^3$ $6d^1$**
- Np **[Rn] $7s^2$ $5f^4$ $6d^1$**
- Pu [Rn]$7s^2$ $5f^6$
- Am [Rn]$7s^2$ $5f^7$
- Cm **[Rn] $7s^2$ $5f^7$ $6d^1$**
- Bk [Rn]$7s^2$ $5f^9$
- Cf [Rn]$7s^2$ $5f^{10}$
- Es [Rn] $7s^2$ $5f^{11}$
- Fm [Rn]$7s^2$ $5f^{12}$
- Md [Rn] $7s^2$ $5f^{13}$
- No [Rn] $7s^2$ $5f^{14}$
- Lr [Rn]$7s^2$ $5f^{14}$ $6d^1$

Ordine di Riempimento Anomalo

Ordine di Riempimento Anomalo

Ordine di Riempimento Anomalo

Configurazione Elettronica e Tabella Periodica



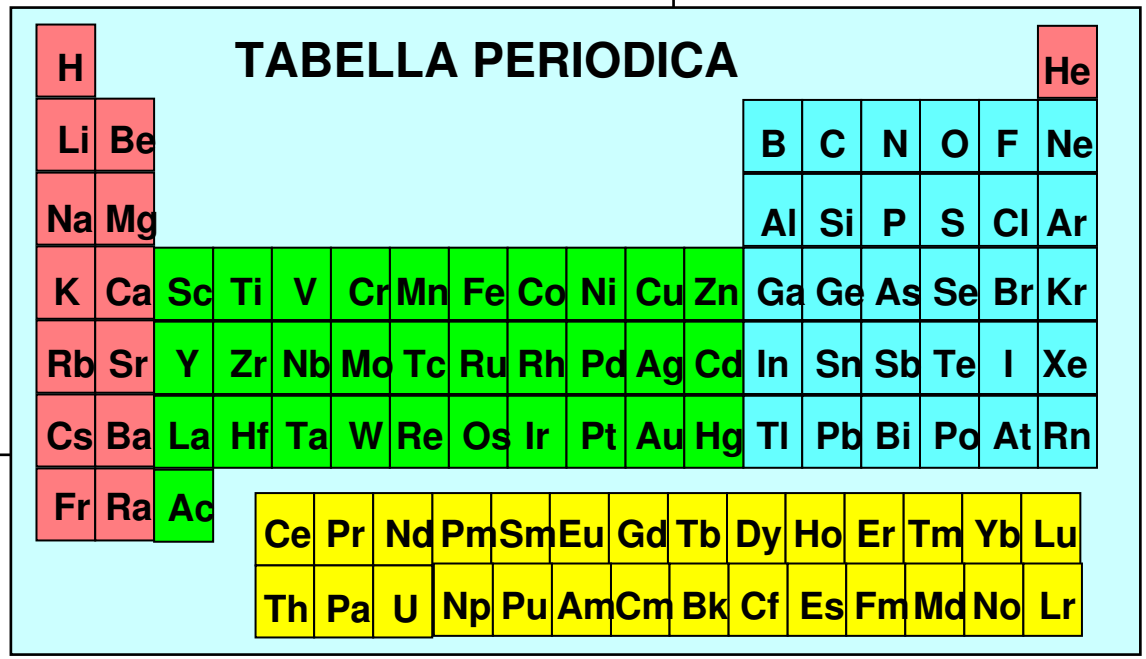
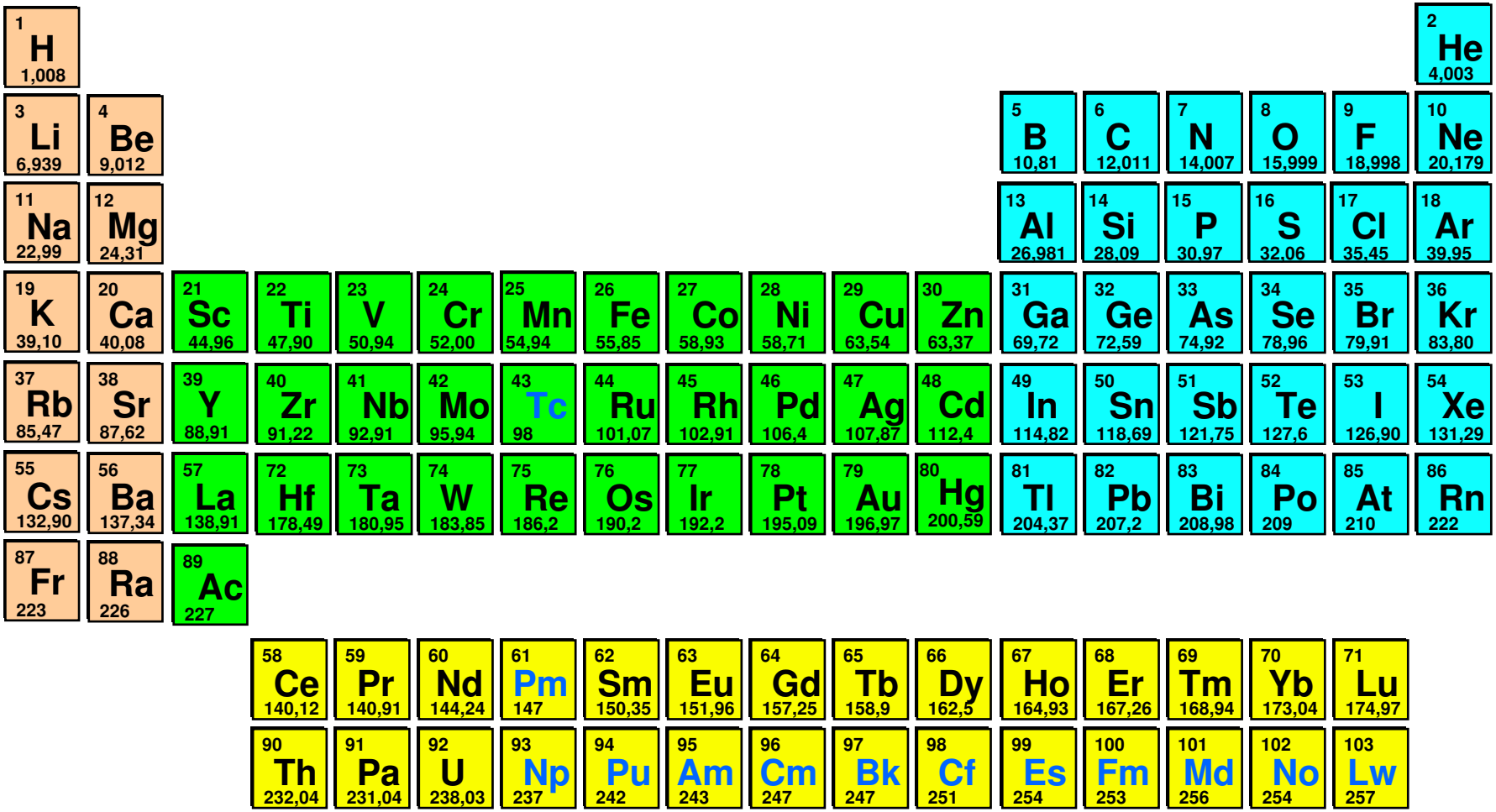


Tabella Periodica degli Elementi - Anomalie nel Riempimento Elettronico

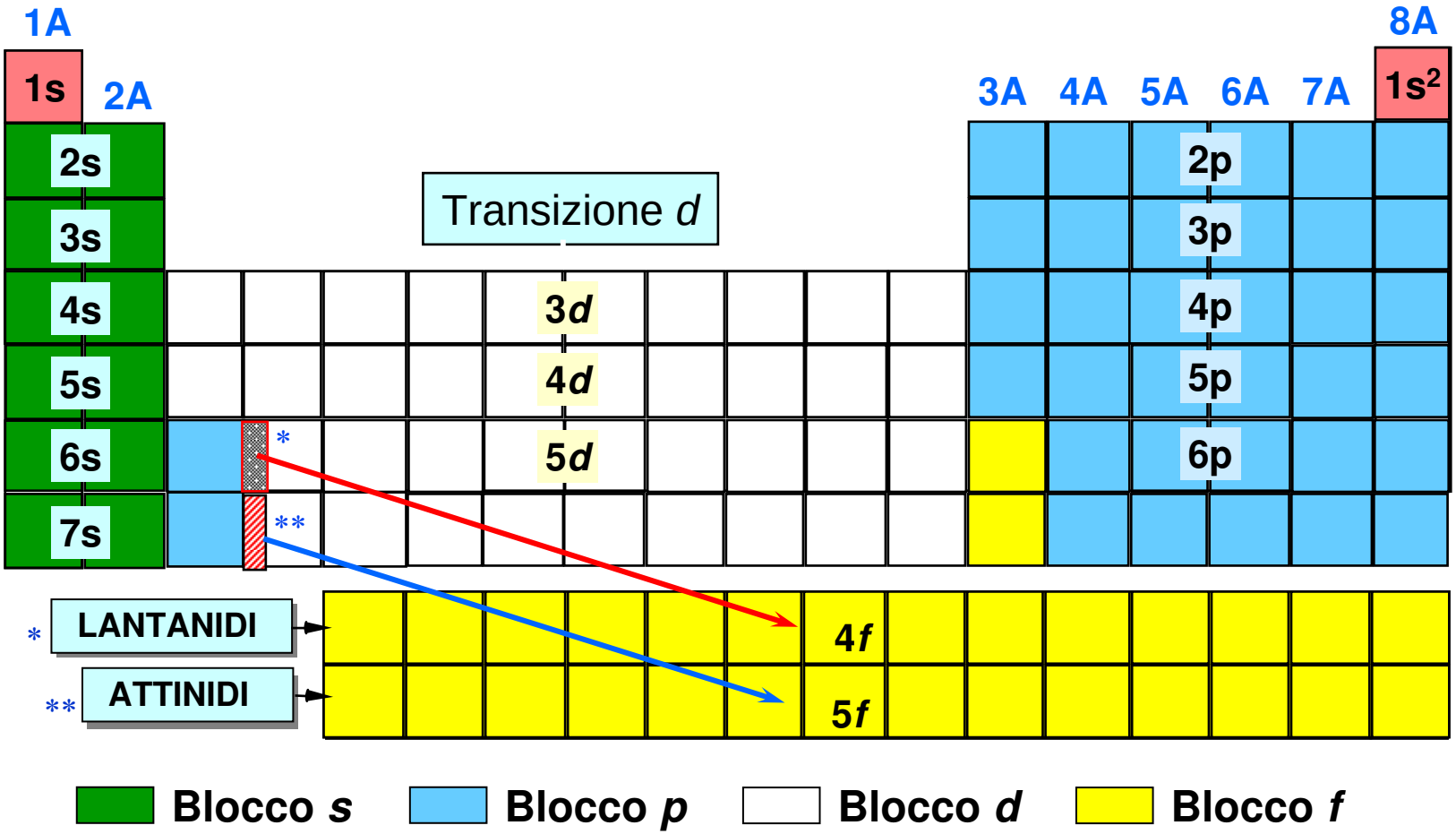
H 1																He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Af 104	Ha 105													

*	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
**	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Tabella Periodica degli Elementi



Relazione tra il Riempimento degli Orbitali e la Tabella Periodica



POLITECNICO DI MILANO

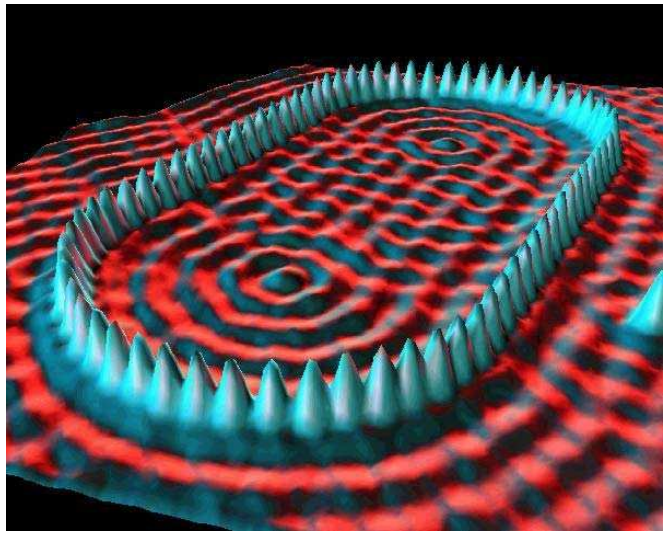
Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Radiazione e Materia

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Teoria Quantistica e Struttura Atomica

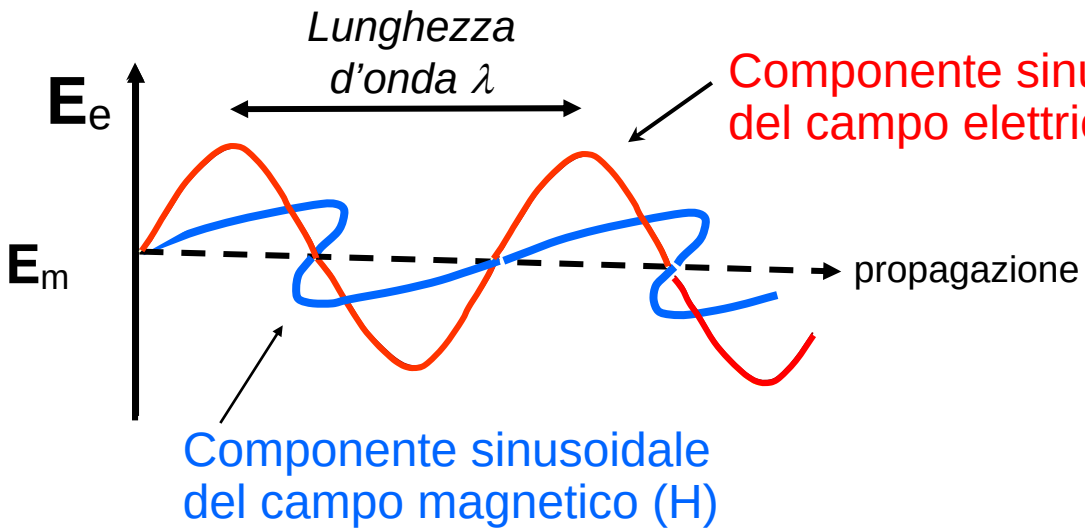
- **Natura della Luce**
- **Spettri Atomici**
- **Dualità Onda - Particella della Materia ed Energia**



Stadium Corral
Ferro su Rame (111)

Onde o Radiazioni Elettromagnetiche

Campi elettrici e magnetici che oscillano in direzioni perpendicolari tra loro e perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda.



Le onde si propagano nel vuoto con velocità della luce (c = 2,9979·10^8 $m\ s^{-1}$).

Radiazione Elettromagnetica

- **LUNGHEZZA D'ONDA -** La distanza tra punti identici su onde successive. (λ)
- **FREQUENZA -** Il numero di onde che passano per un particolare punto al secondo. (ν)
- **AMPIEZZA -** La distanza verticale sulla mezzeria di un picco, o che taglia a metà l'onda.

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

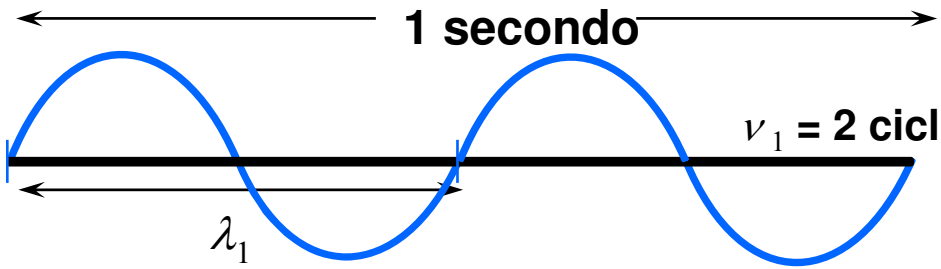
$$\Rightarrow \frac{cicli}{s} \; x \; \frac{m}{cicli} = \frac{m}{s}$$

c = velocità della luce

= 2.99 x 10^8 *m/s* (nel vuoto)

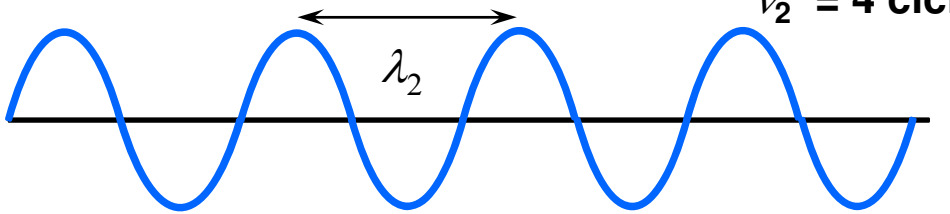
$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Frequenza e Lunghezza d'Onda

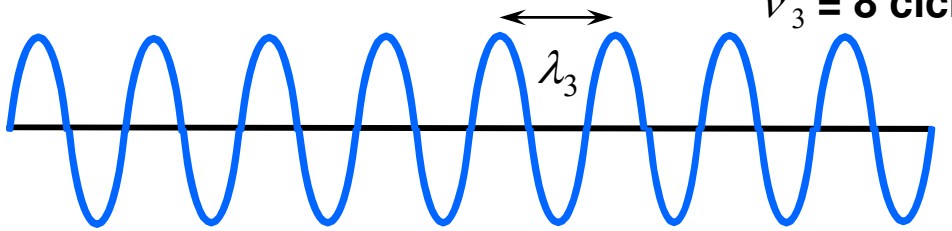


$\lambda \nu = c$

ν_1 = 2 cicli al secondo (Hertz = s^{-1})



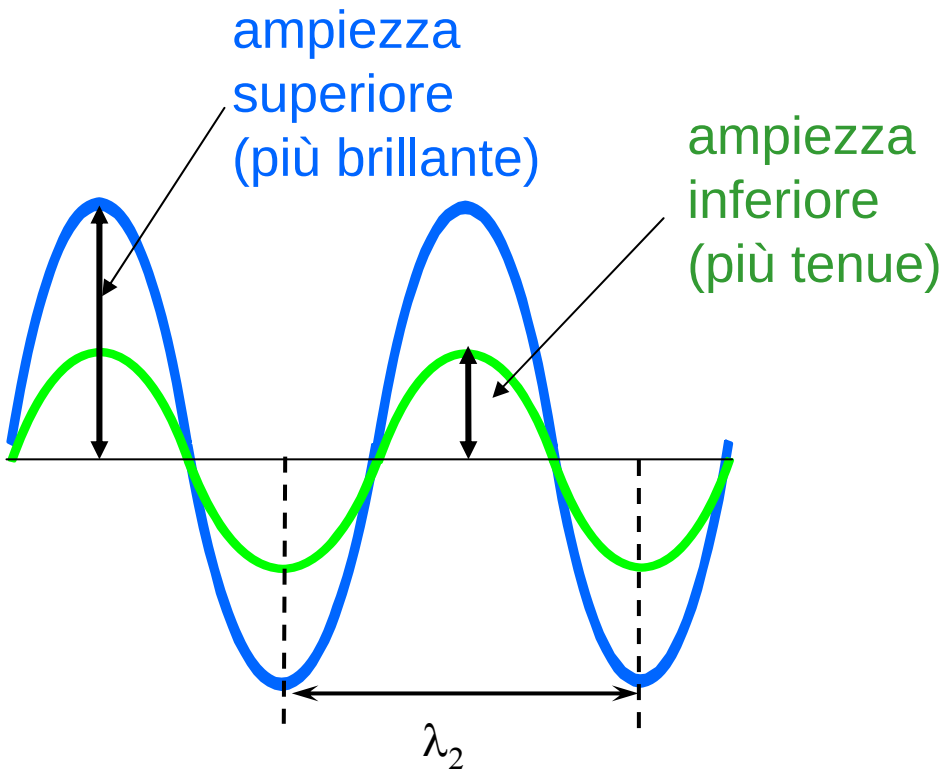
ν_2 = 4 cicli al secondo (4 Hertz)



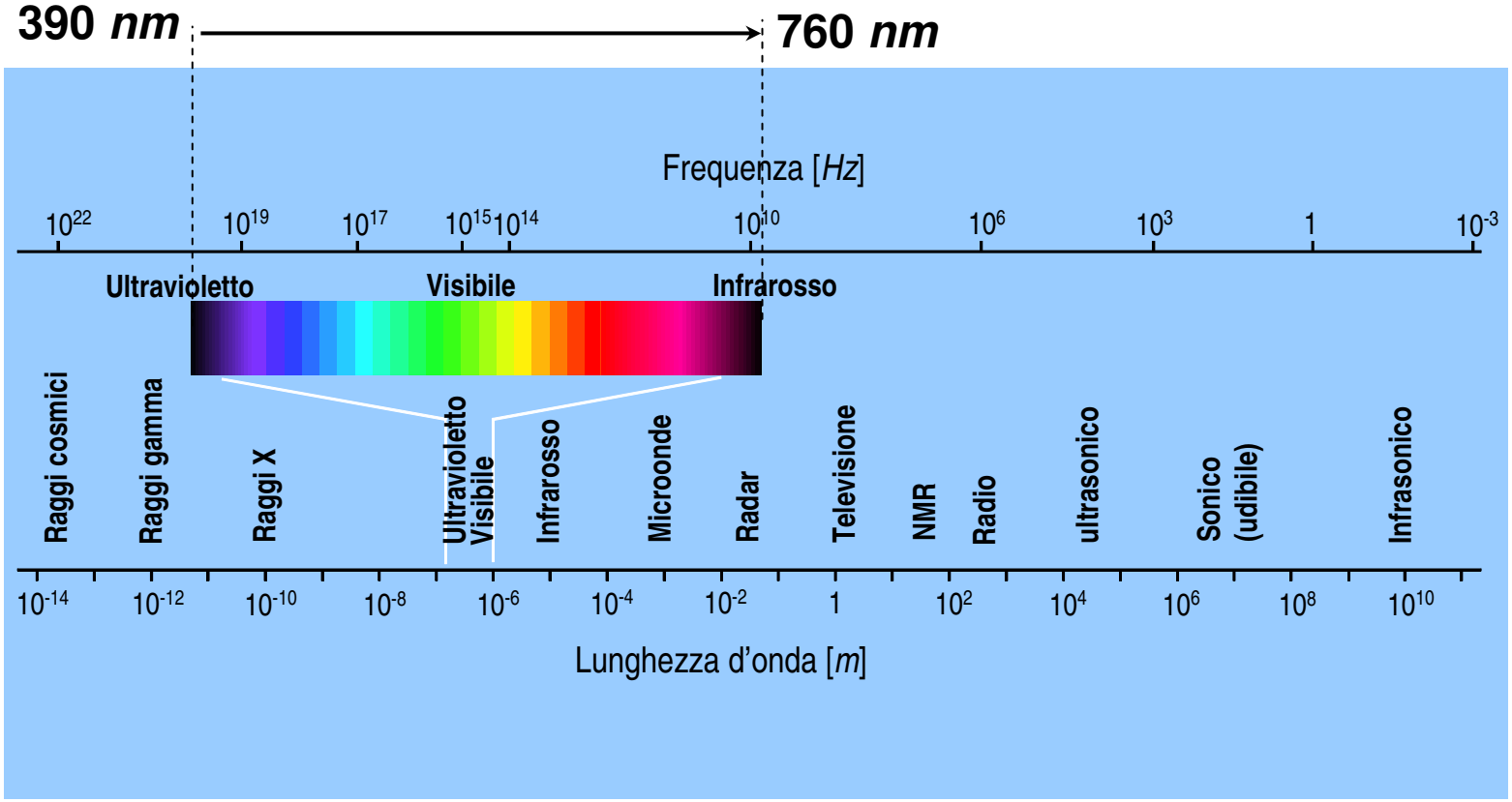
ν_3 = 8 cicli al secondo (8 Hertz)

$\bar{\nu} = 1/\lambda$

Ampiezza di un Onda



Regioni dello Spettro Elettromagnetico



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

Lo Spettro della Radiazione Elettromagnetica

- Lunghezza d'onda della luce visibile: 400–700 nm (nanometri)
- Le Radiazioni radio, TV, microonde e infrarossi hanno lunghezze d'onda molto più alte (frequenze più basse), ed energie più basse della luce visibile.
- I raggi Gamma e i raggi X hanno lunghezze d'onda più corte (frequenze più elevate), ed energie più alte della luce visibile.

Calcolo della Frequenza dalla Lunghezza d'Onda

Problema: La lunghezza d'onda di raggi X è 1.00 x10^{-9} *m*. Qual è la frequenza di questa radiazione?

***Piano*:** Usare la relazione tra lunghezza d'onda e frequenza per ottenere la risposta.

(lunghezza d'onda x frequenza = velocità della luce!)

***Soluzione*:**

$$\nu = \textit{frequenza} = \frac{\textit{velocità della luce (m/s)}}{\textit{lunghezza d'onda (m)}} = \frac{c}{\lambda}$$

$$\text{frequenza} = \frac{3.00 \times 10^{8}\ m/s}{1.00 \times 10^{-9}\ m/ciclo} = \mathbf{3.00 \times 10^{17}}\ \textbf{\textit{cicli/sec (Hz)}}$$

Comportamento Diverso delle Onde e delle Particelle

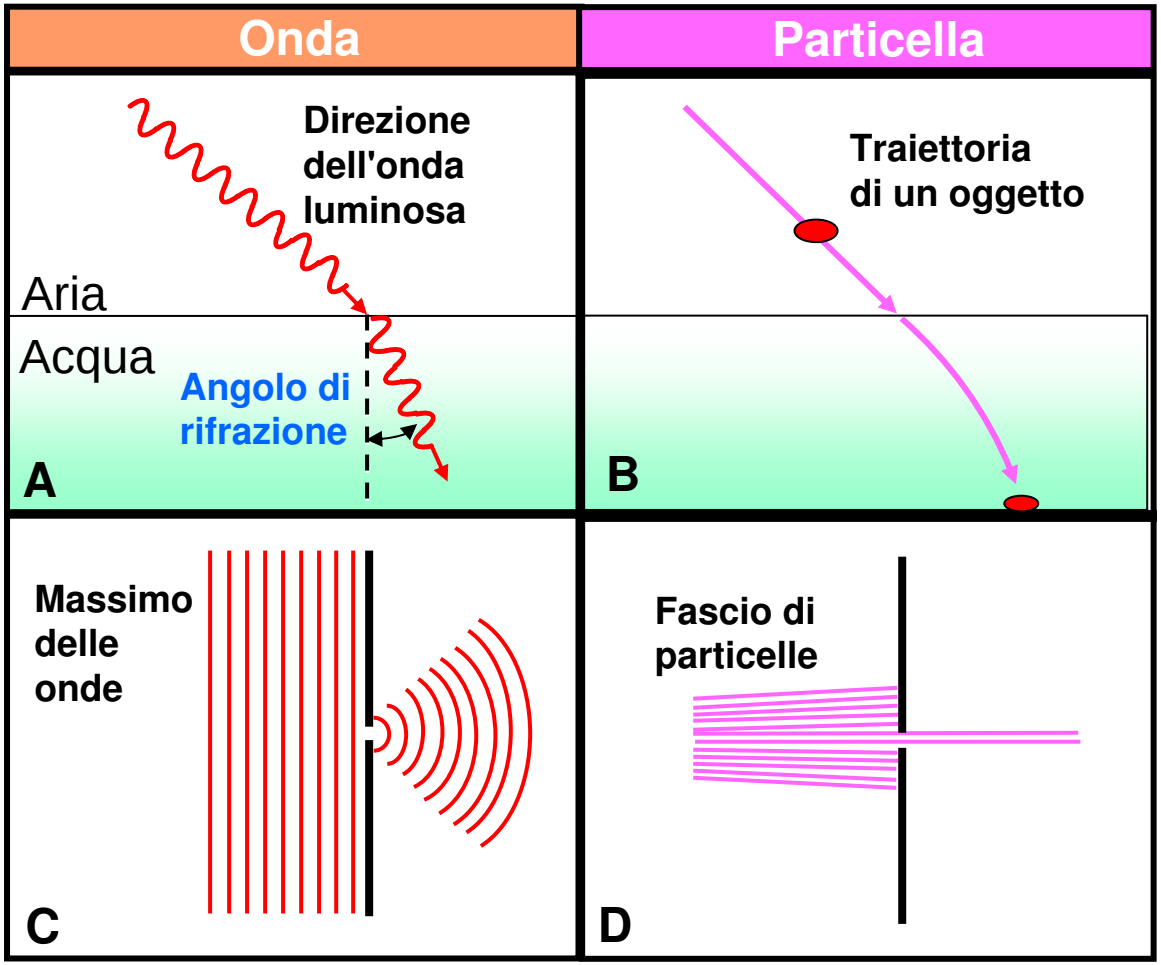
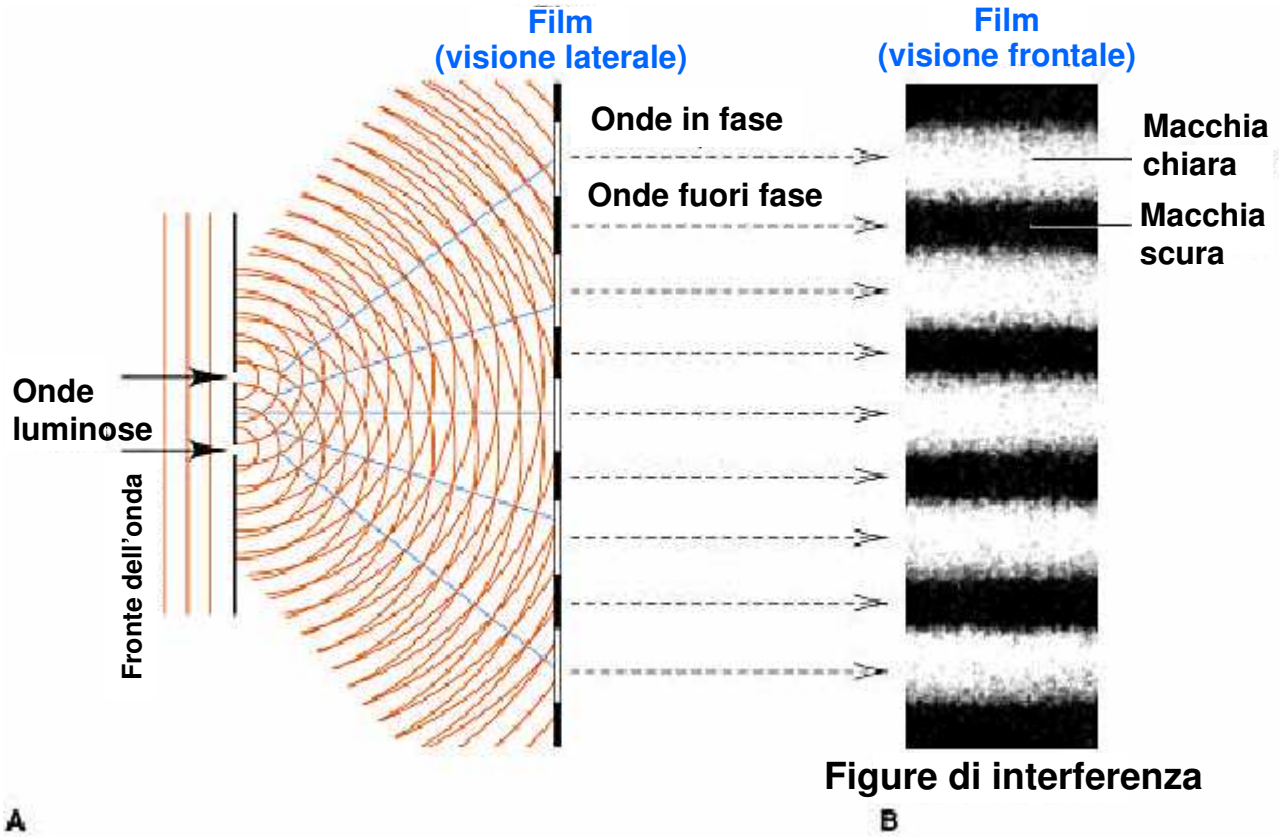


Figure di Interferenza (Diffrazione)

Causate dalla luce che passa attraverso due fenditure adiacenti e che si sommano o eliminano in funzione della distanza dalle fenditure e dalla lunghezza d'onda.



Esperimenti Chiave sulla Luce

Radiazione del corpo nero - Planck

Effetto Fotoelettrico - Einstein

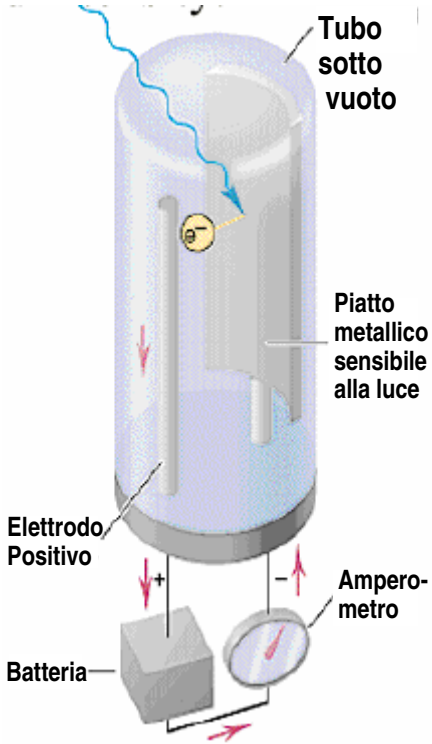
Spettri a righe degli atomi - Bohr

La Natura di Particella della Luce

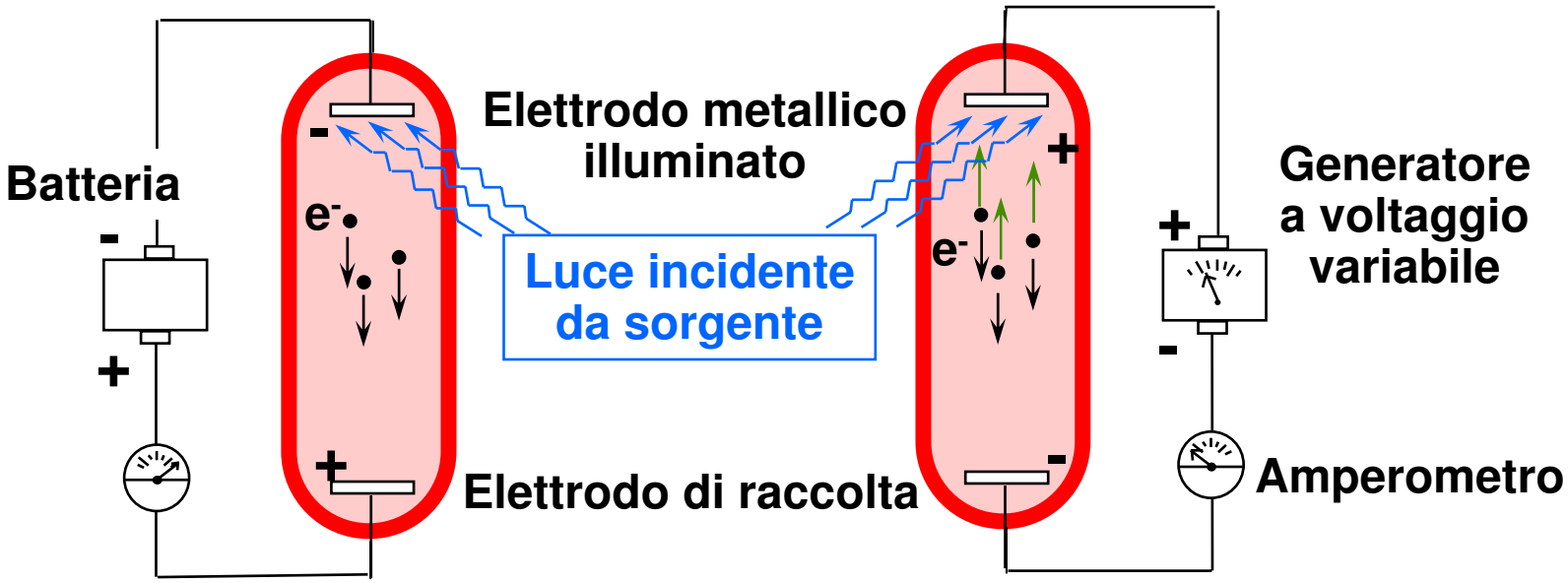
Un piatto metallico carico negativamente e sensibile alla luce viene esposto alla luce di lunghezza d'onda ed intensità variabili.

OSSERVAZIONI

- Sotto l'energia di soglia, non succede nulla!
- Sopra la soglia, l'energia cinetica degli elettroni emessi è proporzionale alla frequenza della luce.
- Inoltre, sopra la soglia, al crescere dell'intensità della luce, cresce il numero di elettroni emessi.
- Tutti i metalli subiscono questo effetto, ma ognuno ha un'unica frequenza di soglia.



L'Effetto Fotoelettrico - I
(Emissione di Elettroni da un Metallo Solido Irraggiato)



Misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi (fotoelettroni) = Voltaggio per cui la corrente è zero

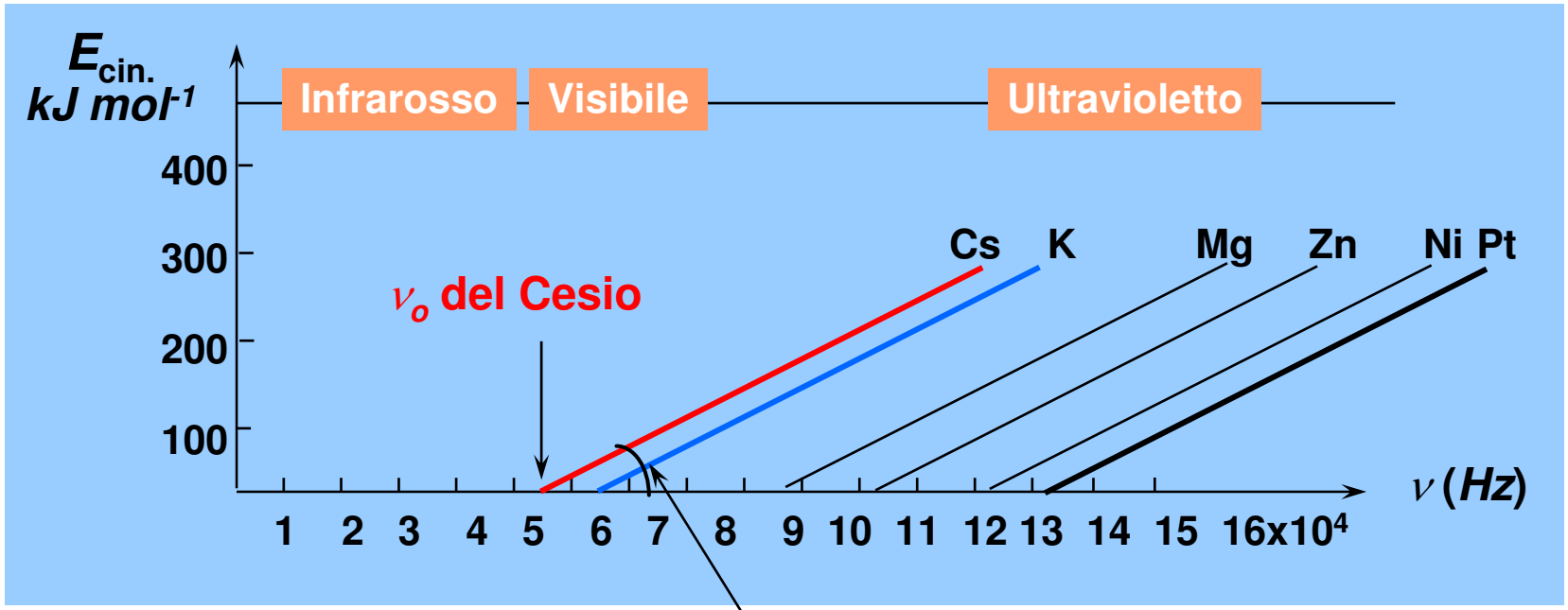
Relazione Energia/Frequenza dei Fotoni

- **Albert Einstein**
  - Teorizzò i Fotoni per spiegare l'effetto fotoelettrico.
  - Vinse il premio Nobel nel 1921
- I fotoni possiedono una energia pari a $E = h\nu$
- h = Costante di Plank, pari a: $6.6260755 \times 10^{-34}\ J{\cdot}sec$

- Einstein affermò che l'energiacinetica dell'elettrone espulso era eguale alla differenza tra l'energia del fotone e l'energia di legame.

$$E_{Totale} = E_{legame} + E_{cinetica} = E_{fotone}$$

Energia dei Fotoelettroni Emessi da Alcuni Metalli



Pendenza = h (costante di Plank)
= 6.6260755 x 10^{-34} *J sec*

$$E_{cin.} = E_{fot.} - E_{emis.} = h\nu - \phi$$

$$\phi = h\nu_o$$

$$E_{cin.} = h(\nu - \nu_o)$$

Calcoli dell'Energia dalla Frequenza

Problema: Quale è l'energia di un fotone di radiazione elettromagnetica che viene emesso da una stazione radio a 97.3 FM (97.3×10^8 *cicli/sec*)? Qual è l'energia dei raggi gamma emessi dal ^{137}Cs se questi hanno una frequenza di 1.60×10^{20} /*s*?

***Piano*:** Usare la relazione tra energia e frequenza per ottenere l'energia della radiazione elettromagnetica, $E = h\nu$

***Soluzione*:**

$E_{radio} = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)(9.73 \times 10^{9}\ /s) = 6.447098 \times 10^{-24}\ J$

$E_{radio} = \mathbf{6.45 \times 10^{-24}\ J}$

$E_{raggi\ gamma} = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ J\ s)(1.60 \times 10^{20}\ /s) = 1.06 \times 10^{-13}\ J$

$E_{raggi\ gamma} = \mathbf{1.06 \times 10^{-13}\ J}$

Calcoli dell'Energia dalla Lunghezza d'Onda

Problema: Qual é l'energia dei fotoni usati nei forni a microonde? La lunghezza d'onda di queste radiazioni è 122 *mm*.

***Piano*:** Convertire la lunghezza d'onda in metri, e usare

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

***Soluzione*:**

$$\lambda = 122\ mm \times \frac{1\ m}{1000\ mm}$$

$$= 0.122\ m$$

$$E = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)\ (3.00 \times 10^{8}\ m / s)}{0.122\ m}$$

$$= 1.63 \times 10^{-24}\ J$$

Effetto Fotoelettrico - I

L'energia minima per rimuovere un elettrone dal potassio metallico è 3.7 **x** 10^{-19} *J*. Riusciranno dei fotoni di frequenza 4.3 **x** 10^{14} */s* (luce rossa) e 7.5 x 10^{14} */s* (luce blu) ad indurre l'effetto fotoelettrico?

- $E_{rosso} = h\nu = (6.626 \textbf{ x } 10^{-34}\ J\ s)\ (4.3 \textbf{ x } 10^{14}\ /s)$

  $E_{rosso} = 2.8 \textbf{ x } 10^{-19}\ J$

- $E_{blu} = h\nu = (6.626 \textbf{ x } 10^{-34}\ J\ s)\ (7.5 \textbf{ x } 10^{14}\ /s)$

  $E_{blu} = 5.0 \textbf{ x } 10^{-19}\ J$

Effetto Fotoelettrico - II

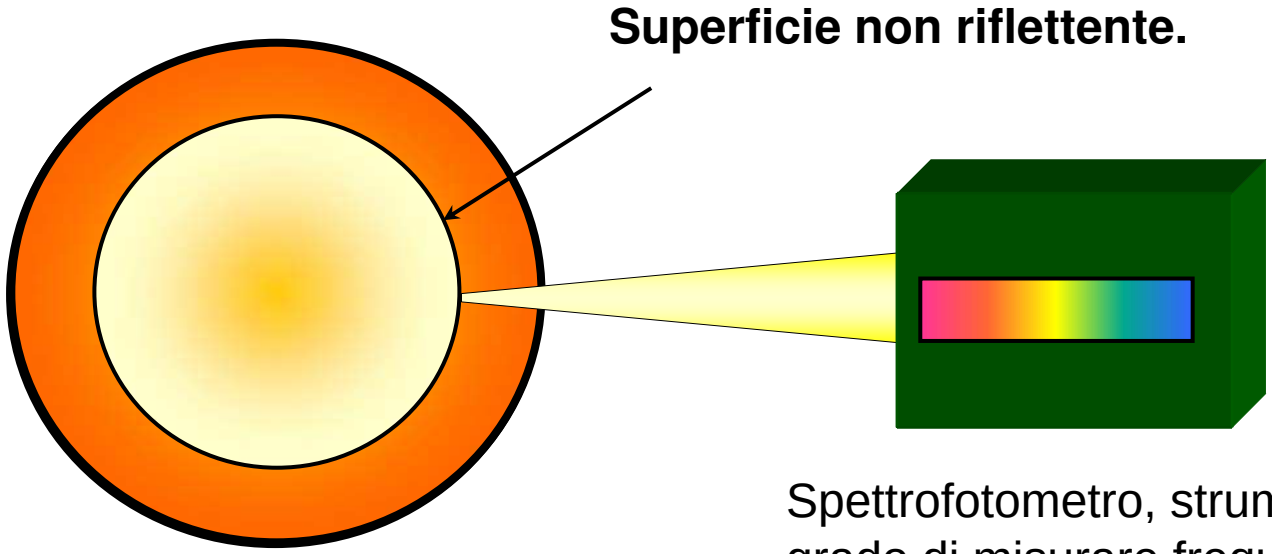
Poiché l'energia di legame del potassio è = 3.7 **x** 10^{-19} *J* la luce rossa non possiede abbastanza energia per espellere un elettrone dal potassio, invece la luce blu riesce!

- $E_{\text{Totale}} = E_{\text{Energia di legame}} + E_{\text{Energia Cinetica dell'Elettrone}}$
- $E_{\text{Elettrone}} = E_{\text{Totale}} - E_{\text{Energia di Legame}}$
- $E_{\text{Elettrone}} = 5.0 \times 10^{-19}\ J - 3.7 \times 10^{-19}\ J$

  $= 1.3 \times 10^{-19}\ \textit{Joules}$

Energia Cinetica dell'elettrone emesso

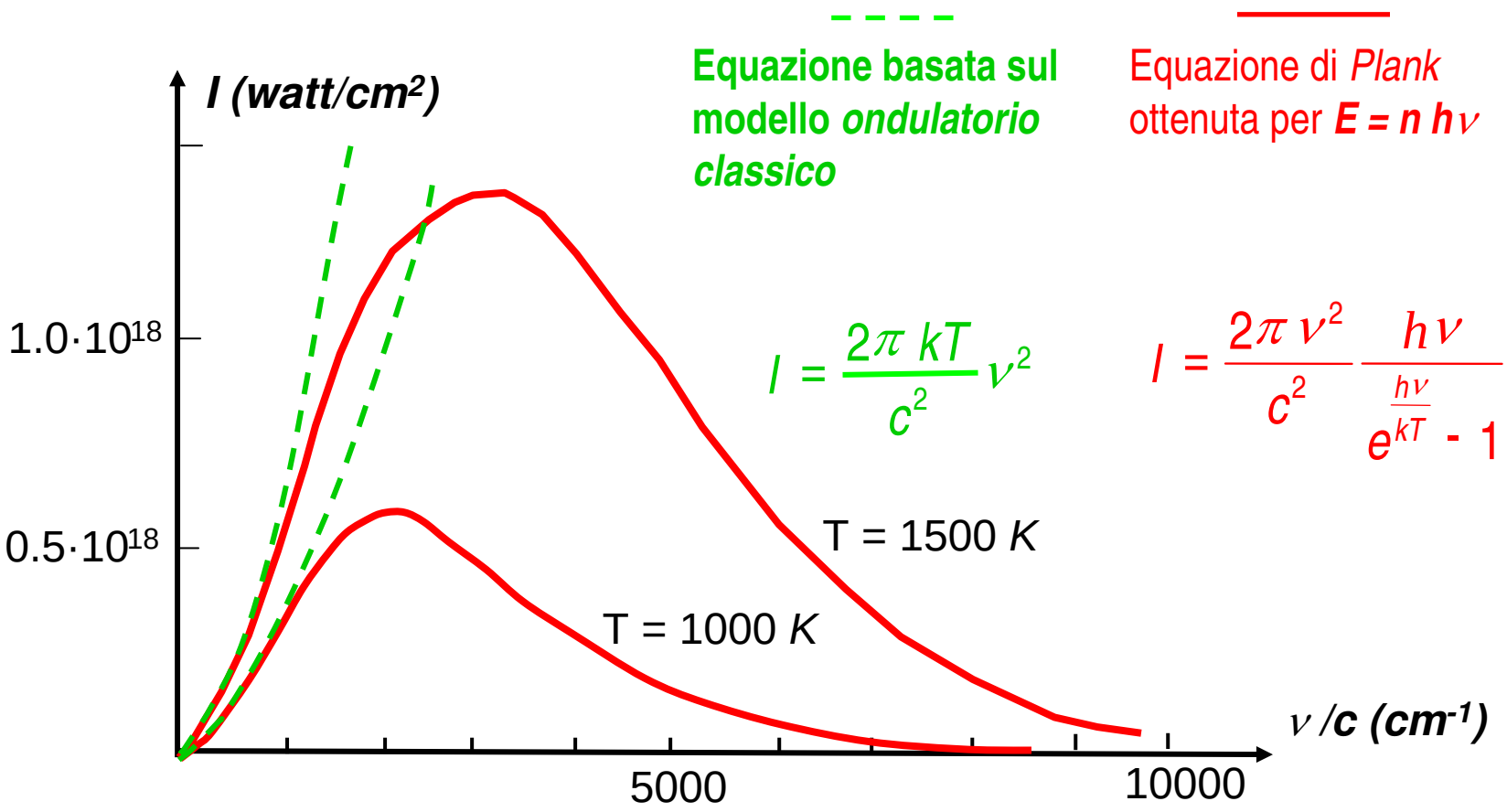
La Radiazione del Corpo Nero



Corpo *cavo*, assimilabile ad un ideale *corpo nero.*

Spettrofotometro, strumento in grado di misurare frequenza e intensità della luce incidente

Spettro del Corpo Nero e la *Quantizzazione* dell'Energia



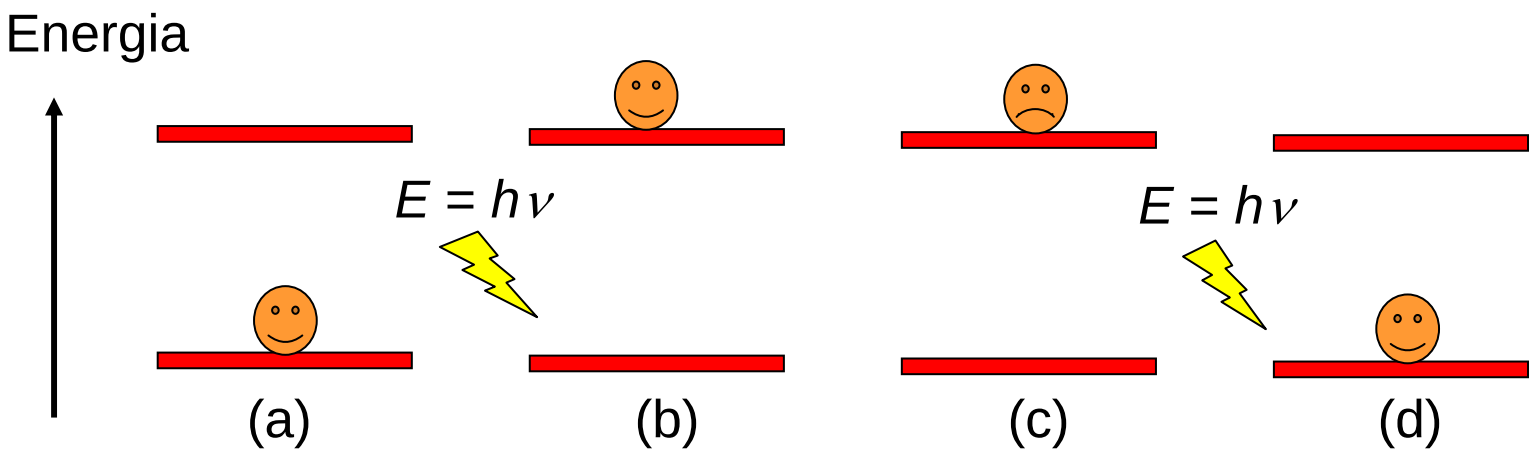
Equazione basata sul modello *ondulatorio classico*

$$I = \frac{2\pi\, kT}{c^2}\nu^2$$

Equazione di *Plank* ottenuta per $E = n\,h\nu$

$$I = \frac{2\pi\,\nu^2}{c^2}\,\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Luce ed Atomi



(a) L'atomo è nello stato di energia più basso – stato fondamentale.

(b) L'atomo assorbe energia dal fotone, e passa nello stato eccitato.

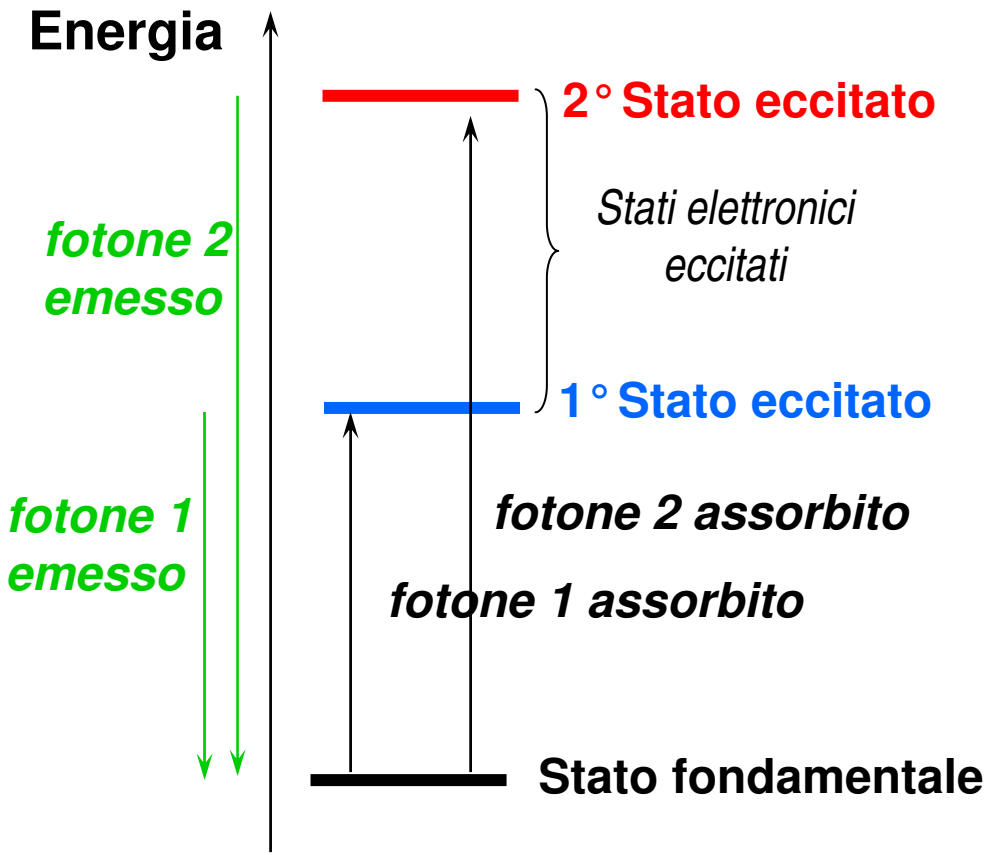
(c) Questo stato ha un eccesso di energia - L'atomo deve perderla e ritornare di nuovo allo stato fondamentale.

(d) L'atomo emette un fotone, ritornando allo stato iniziale!!

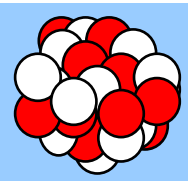
Diagramma Energetico Multi-livello

Le aggregazioni di particelle pesanti non costituiscono, a parità di numero e tipo, sistemi univoci in quanto sono in grado di assorbire o emettere particolari particelle dotate di massa a riposo nulla (fotoni o quanti di luce).

Si modifica così l'energia interna del sistema senza che cambi il numero e il tipo di particelle aggregate. Diventano accessibili stati energetici più elevati (stati eccitati) di quello ad energia minima (stato fondamentale).



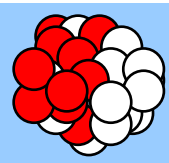
Assorbimento/Emissione di fotoni



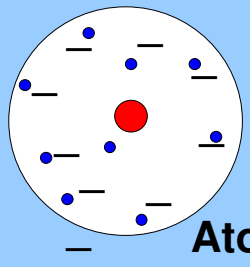
(Z, A) Nucleo

$+ \gamma$ (Radiazioni γ (Fotoni))

assorbimento ⇌ emissione



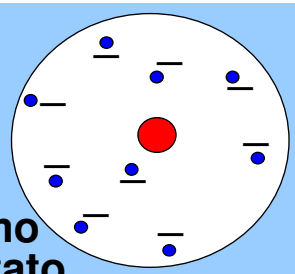
(Z, A)*
Nucleo eccitato



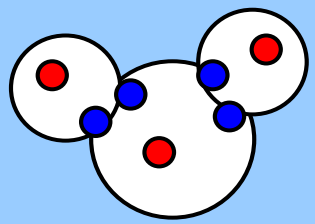
Atomo

\+ UV (Rad. UV)
(Fotoni)

assorbimento ⇌ emissione



Atomo
eccitato

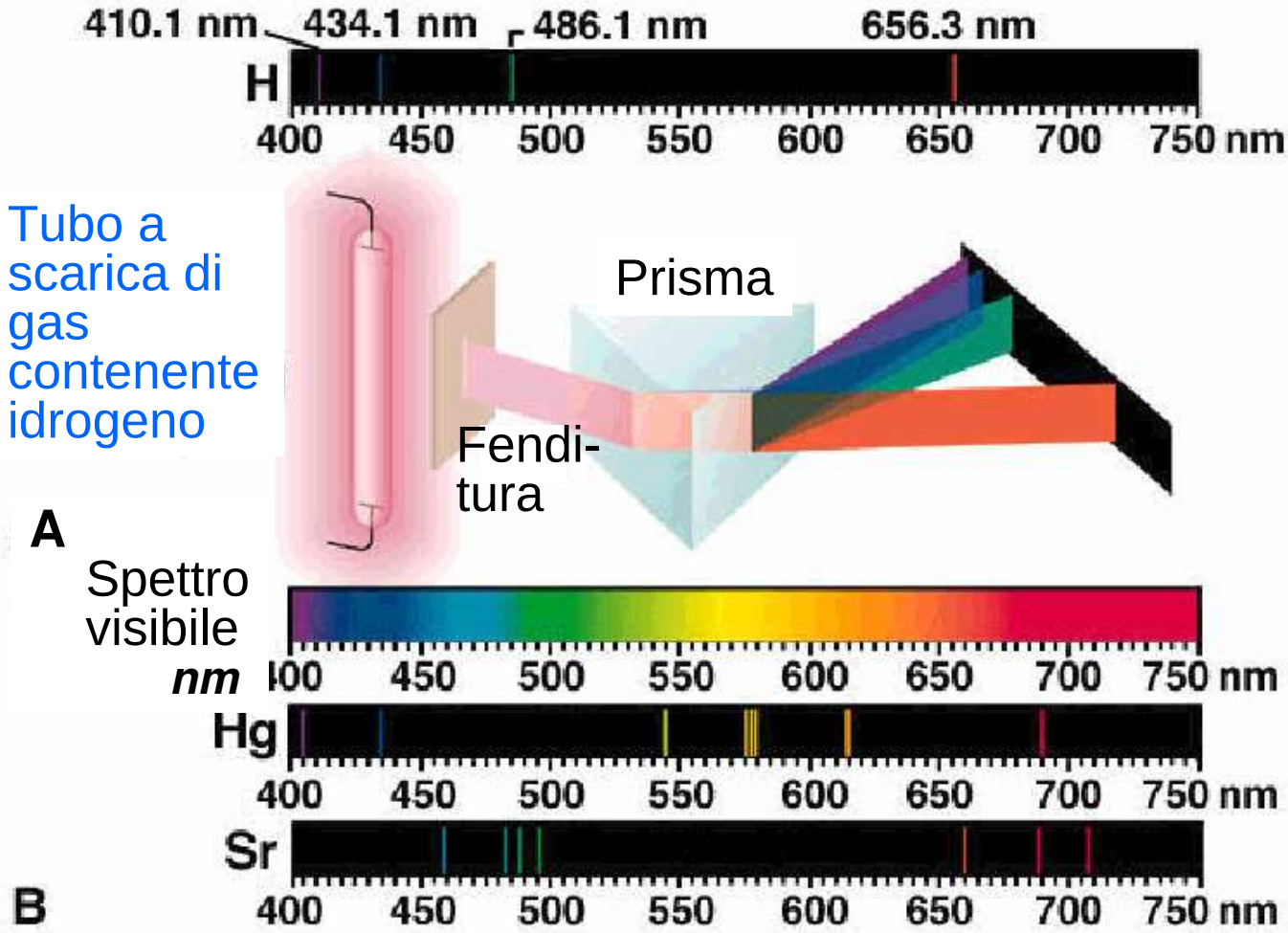


\+ { UV (Rad. ultraviolette)
IR (Rad.infrarosse)
MO (Rad. microonde)

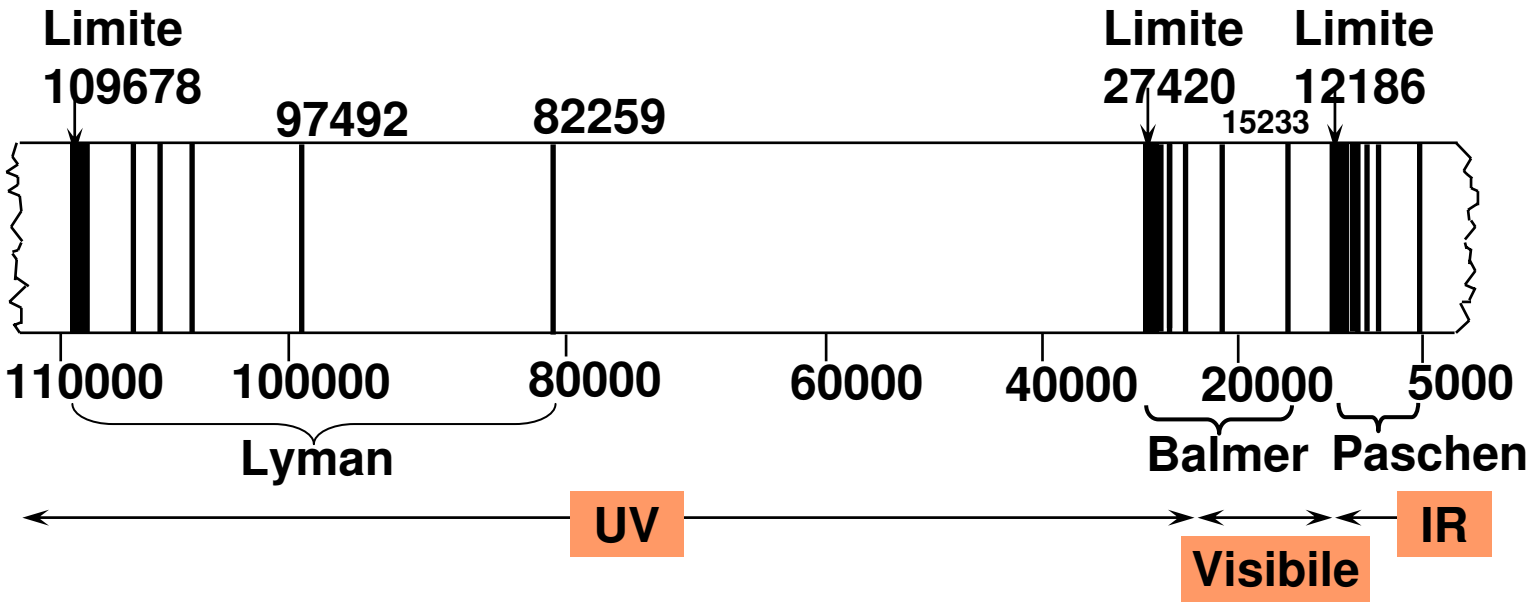
assorbimento ⇌ emissione

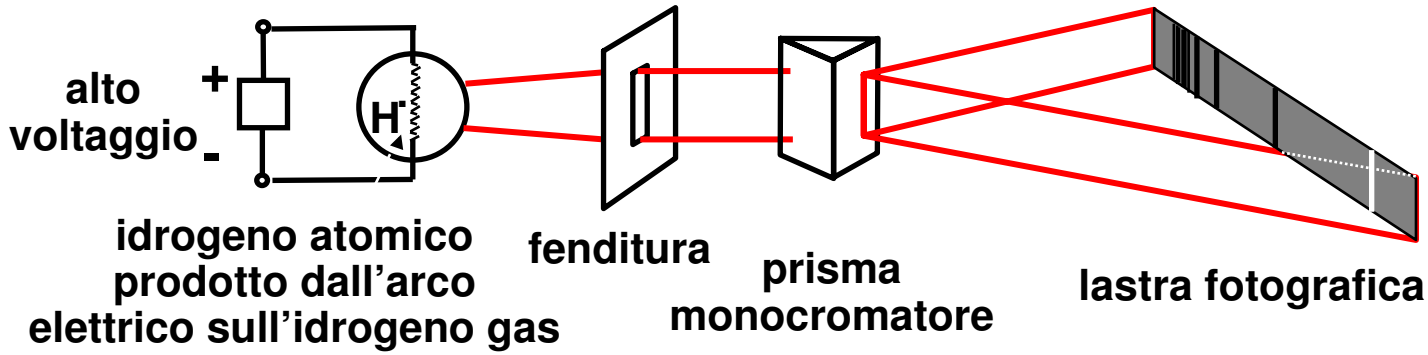
Molecole
eccitate

Spettri a Righe di Alcuni Elementi



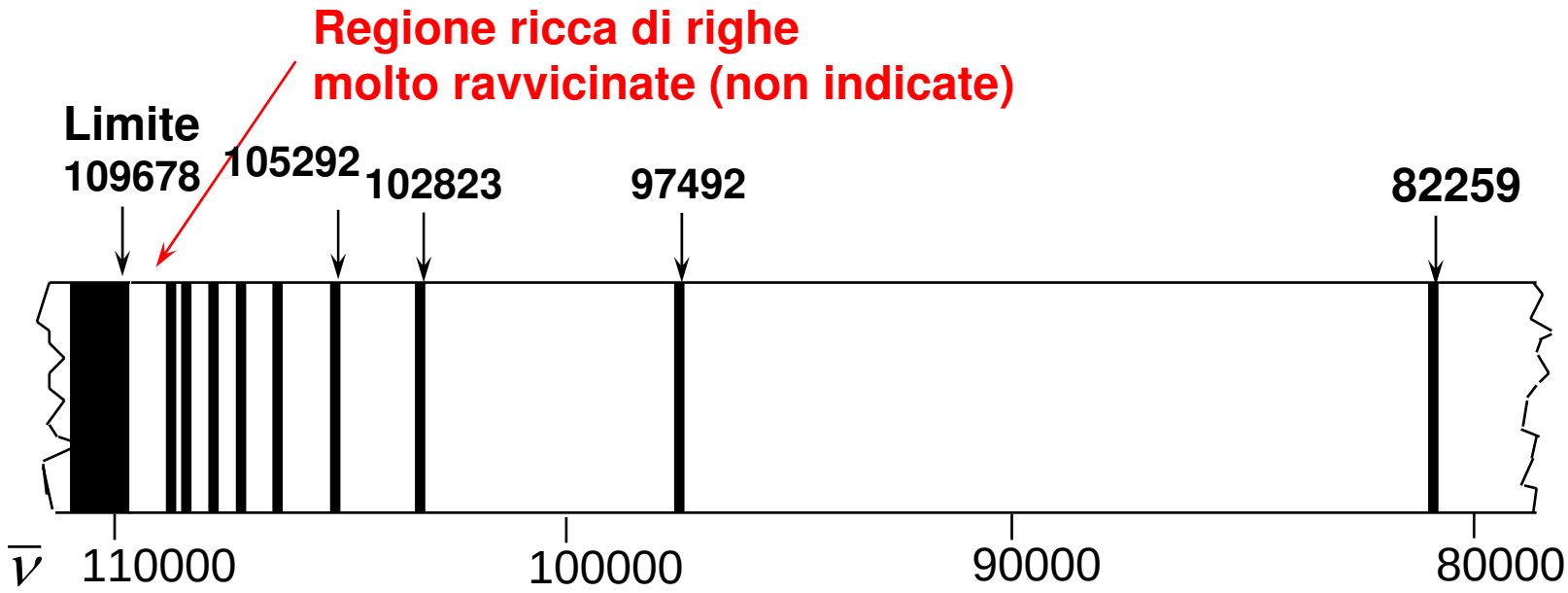
Spettro di Emissione dell'Idrogeno





Spettro di Assorbimento dell'Idrogeno

nella Regione dell'Ultravioletto (in Numeri d'onda (cm^{-1}))



Radiazione ultravioletta assorbita da atomi di idrogeno per passaggio di un fascio di radiazioni (miscela di tutte le lunghezze d'onda) in un gas costituito da atomi di idrogeno.

Relazione di Rydberg

$$\bar{\upsilon} = R_H \times \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$n_2 > n_1$ (numeri interi)

$R_H = 109677.581\ cm^{-1}$

(Costante di Rydberg)

$n_1 = 1 \quad n_2 = 2 \quad \bar{\nu} = 82259;$	$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \quad \bar{\nu} = 15233$
$n_1 = 1 \quad n_2 = 3 \quad \bar{\nu} = 98492;$	$n_1 = 2 \quad n_2 = 4 \quad \bar{\nu} = 20565$
$n_1 = 1 \quad n_2 = 4 \quad \bar{\nu} = 102823;$	$n_1 = 2 \quad n_2 = 5 \quad \bar{\nu} = 23033$
$n_1 = 1 \quad n_2 = \infty \quad \bar{\nu} = 109678;$	$n_1 = 2 \quad n_2 = \infty \quad \bar{\nu} = 27420$
Serie Lyman	Serie Balmer

Eccitazione e Ionizzazione

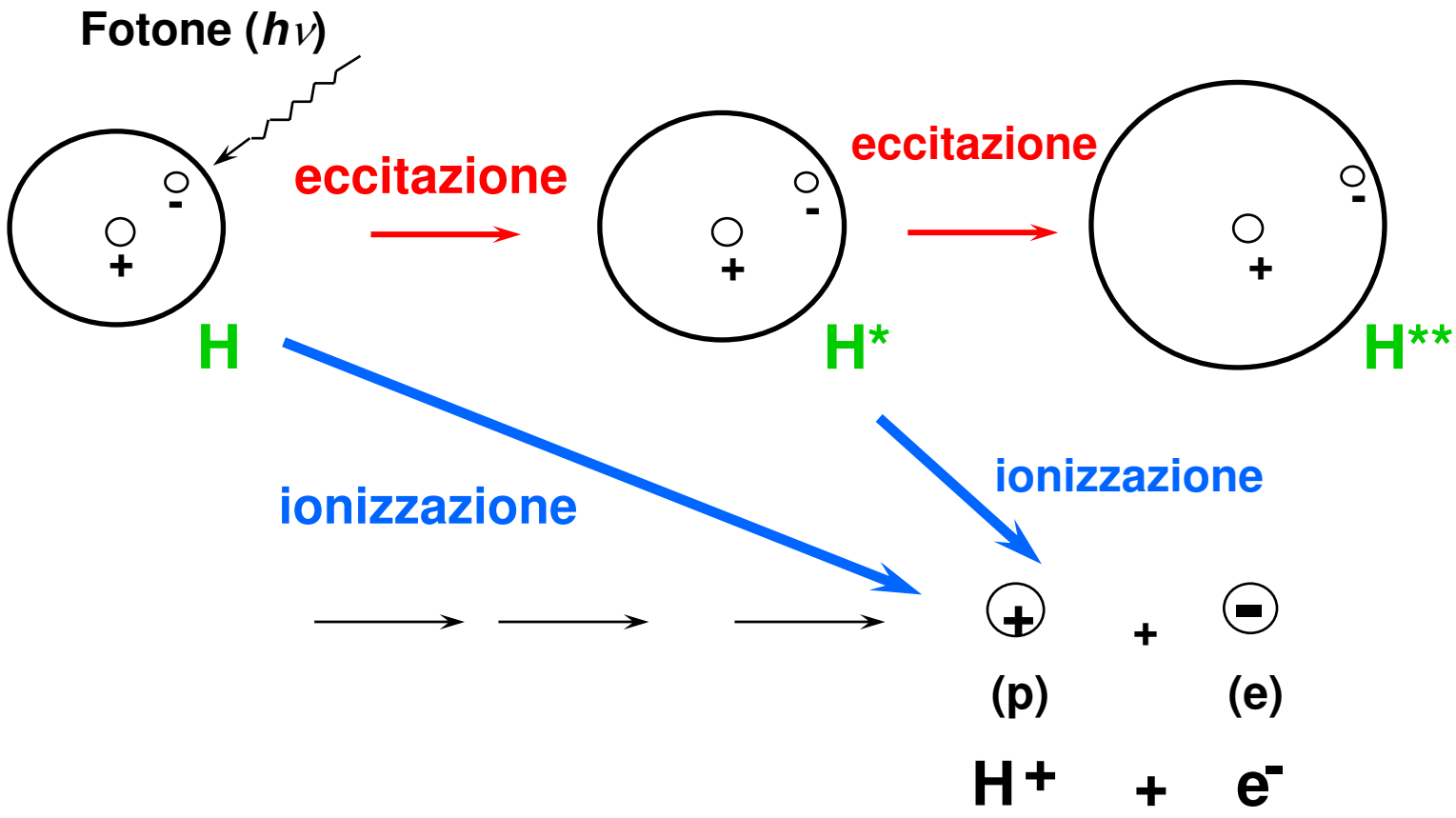
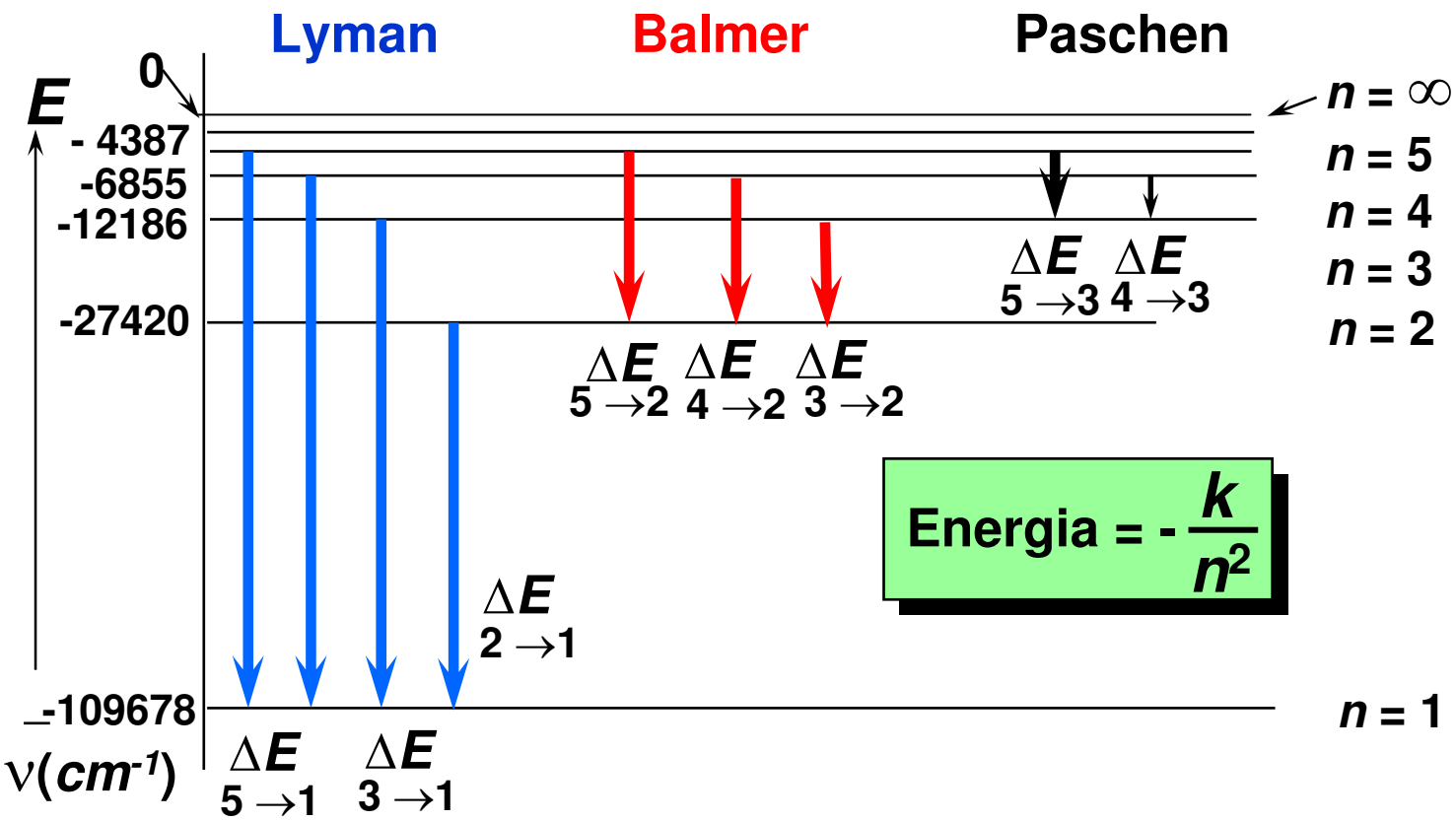


Diagramma dei Livelli Energetici per l'Atomo H



$$\text{Energia} = -\frac{k}{n^2}$$

$$\Delta E = h\,c\,\nu = h\,\nu$$

k = 13,595 *eV atomo*$^{-1}$ = 1312 *kJ mole*$^{-1}$

h = 6,6262 x 10^{-34} *J sec*

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Periodicità Chimica

Andamenti in Alcune Proprietà Atomiche Periodiche Importanti

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Elettroni di Valenza vs. Interni - I

- **Elettroni Interni** - Gli elettroni negli strati pieni. Essi non possono intervenire nelle reazioni chimiche. Includono tutti gli elettroni dal gas nobile precedente e tutte le serie di transizione complete.
- **Elettroni Esterni** – Tutti gli elettroni nei livelli energetici più alti. Tutti gli elettroni in orbitali con lo stesso valore di n.
- **Elettroni di Valenza** - Gli elettroni fuori lo strato elettronico completo. Nei gruppi principali, gli elettroni esterni coincidono con gli elettroni di valenza. Negli elementi di transizione, sono coinvolti in legami anche alcuni elettroni d interni che sono perciò conteggiati come elettroni di valenza. Questi elettroni sono coinvolti in reazioni chimiche.

Conteggio degli Elettroni di Valenza e Interni

- **Sodio** 11 elettroni in totale

Elettroni di Valenza	[Ne] $3s^1$	un elettrone
Elettroni Interni s	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$	dieci elettroni

- **Cloro** 17 elettroni

Elettroni di Valenza	[Ne] $3s^2\ 3p^5$	sette elettroni
Elettroni Interni	$2s^2\ 2p^6$	dieci elettroni

- **Tellurio** (Te): periodo 5, gruppo 6A ha 6 elettroni di valenza e 46 elettroni interni.

Uso dei Numeri di Gruppo e Periodo

1. Tra gli elementi dei gruppi principali, il numero del gruppo uguaglia il numero di elettroni esterni.

2. Il numero del periodo fornisce il valore *n* del livello energetico più alto occupato.

3. Il numero totale di orbitali nell'n-esimo livello (o strato) è n^2 .

4. Il numero totale di elettroni contenuti nell'n-esimo strato è $2n^2$ poiché ogni orbitale può essere occupato da 2 elettroni (con spin opposti).

Esempio:

Fornire la configurazione elettronica abbreviata, diagrammi orbitalici parziali, numero di elettroni di valenza e numero di elettroni interni per ciascuno dei seguenti :

a) Ni

b) Sr

c) Po

Configurazione Elettronica degli Ioni

- Elettrone più esterno

- Na $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$ → $Na^+\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
- Mg $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$ → $Mg^{+2}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
- Al $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$ → $Al^{+3}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
- O $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ → $O^{-2}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
- F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ → $F^{-1}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$
- N $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ → $N^{-3}\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

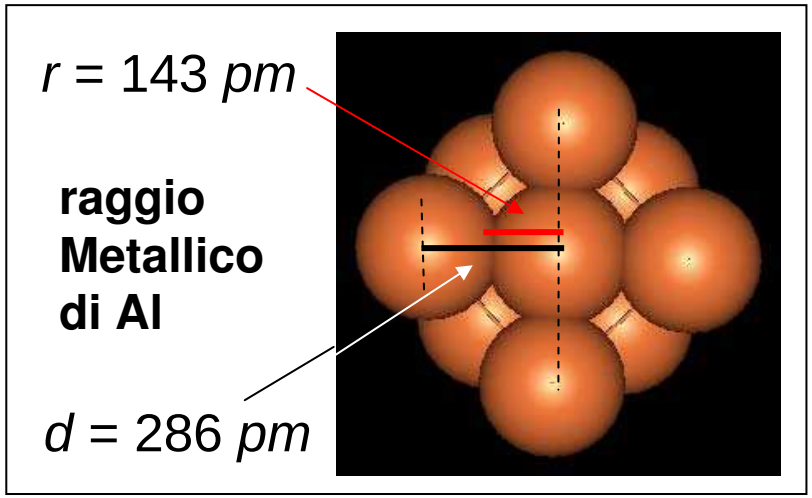
Andamenti nelle Dimensioni Atomiche

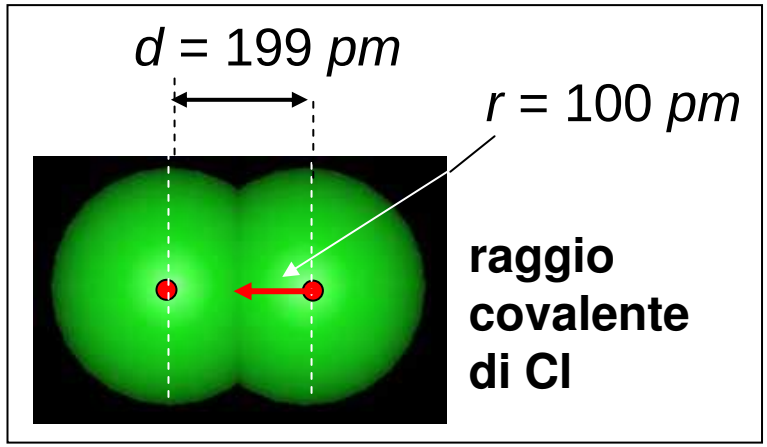
Le proprietà chimiche e fisiche dell'elemento dipende dalla configurazione elettronica.

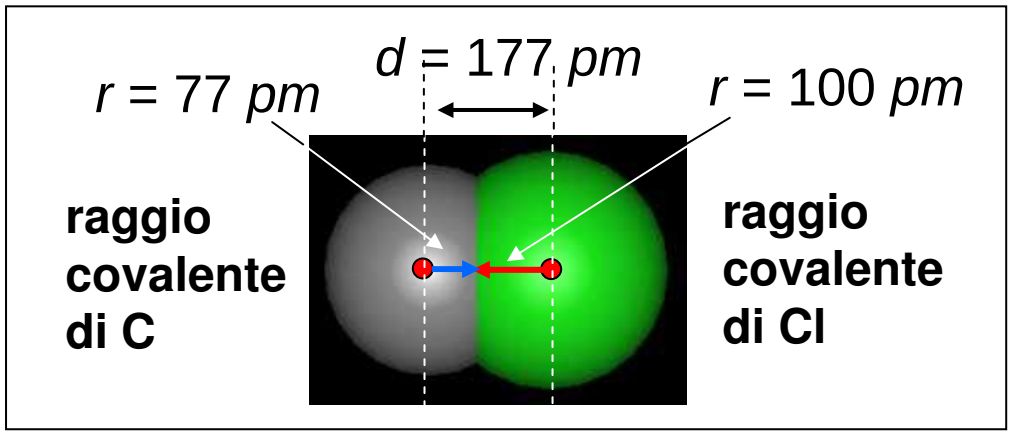
Le seguenti proprietà sono direttamente influenzate dalla configurazione elettronica.

1) **Dimensione Atomica**, definita nella diapositiva successiva.
2) **Energia di Ionizzazione** – la quantità di energia richiesta per rimuovere una mole di elettroni da una mole di atomi neutri in fase gassosa.
3) **Affinità Elettronica** – la quantità di energia liberata quando una mole di atomi neutri in fase gassosa acquista una mole di elettroni.

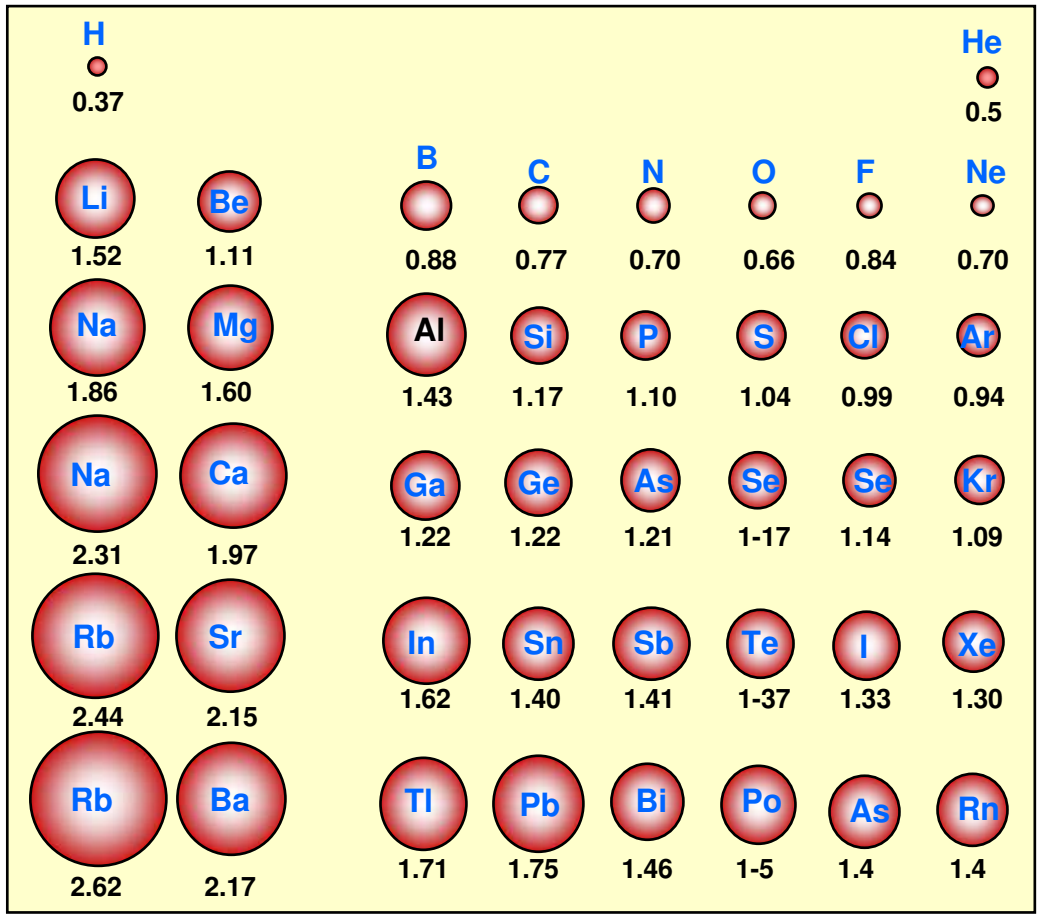
Definizione di Raggi Metallici e Covalenti



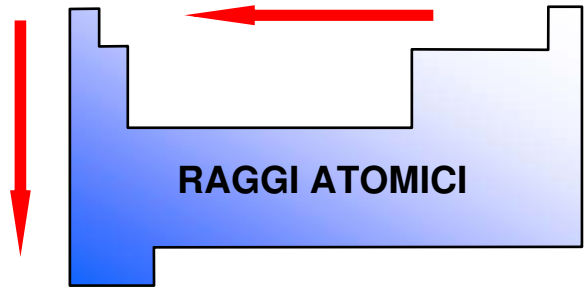




Raggi Atomici degli Elementi *s* e *p*



Andamenti Periodici

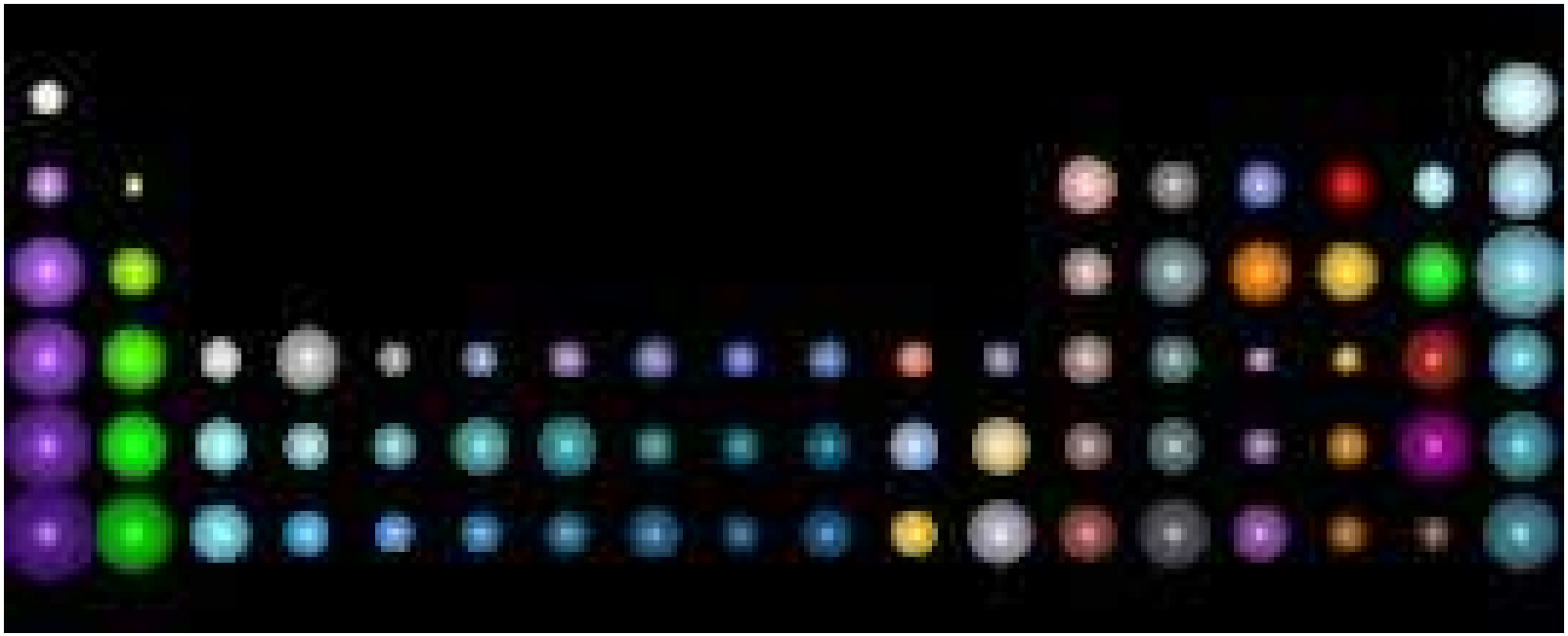


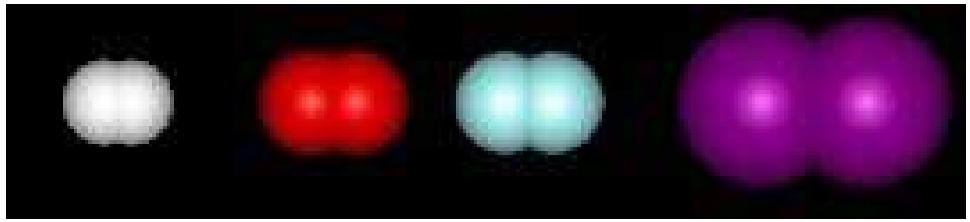
In una certa serie, n non varia, ma Z* aumenta bruscamente.

Li = 1.3, Be = 1.95, B = 2.6, C = 3.25, N = 3.90, O = 4.55, F = 5.20, Ne = 5.85

Poiché lo schermo è poco efficace, si ha un brusco calo del raggio.

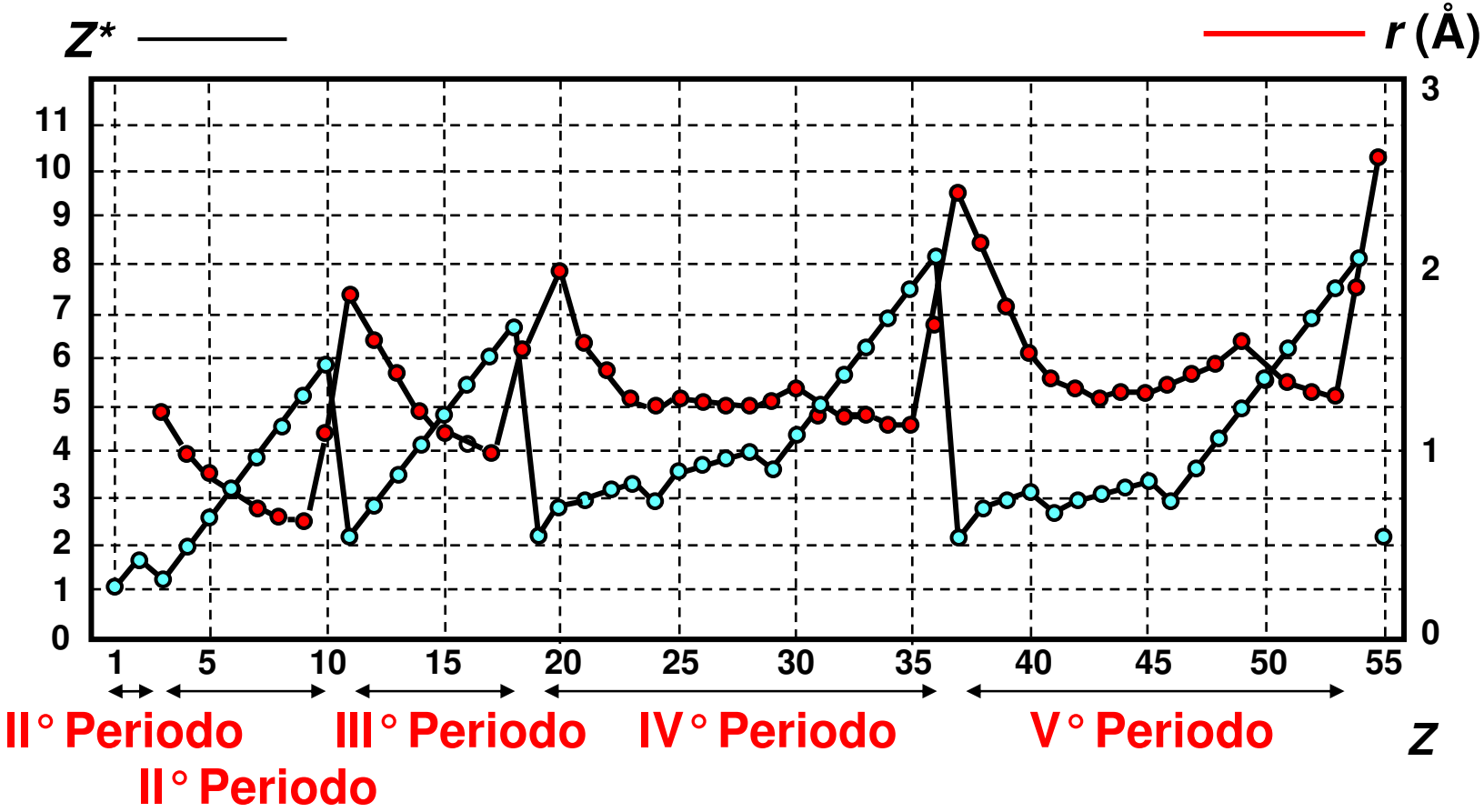
Dimensioni Atomiche di Elementi e di Molecole Biatomiche Rappresentative





H_2 (idrogeno) O_2 (ossigeno) F_2 (fluoro) I_2 (iodio)

Andamento di Z_{eff} e dei Raggi Atomici



Dimensioni Atomiche

Due fattori opposti

1) Il raggio più probabile tende ad aumentare con n

2) Aumentando la carica nucleare effettiva tende a diminuire la dimensione dell'orbitale.

Andamenti:

All'interno di un gruppo, Z* aumenta solo lentamente

H = 1.0, Li = 1.3, Na = 2.2, K = 2.2, Rb = 2.2, Cs = 2.2

Perciò la dimensione degli atomi aumenta scendendo lungo un gruppo

Legge di Coulomb

$$F = -\frac{q_1 q_2}{r^2} = -\frac{Z^* \cdot e^2}{r^2}$$

Ordine di Elementi per Dimensione

Problema: Ordinare i seguenti elementi in ciascun gruppo sulla base della diminuzione delle dimensioni (i più grossi per primi!):

a) K, Rb, Na

Rb > K > Na Questi elementi sono tutti metalli alcalini e gli elementi crescono in dimensione scendendo nel gruppo.

b) Sr, In, Rb

Rb > Sr > In Questi elementi appartengono al 5° Periodo e le dimensioni diminuiscono scendendo nel periodo.

c) Cl, Ar, K

K > Cl > Ar Questi elementi affiancano un gas nobile, e Ar has il diametro inferiore.

Andamenti nell'Energia di Ionizzazione

Energia di Ionizzazione (*IP*) – l'energia richiesta per rimuovere una mole di elettroni da una mole di atomi neutri in fase gassosa.

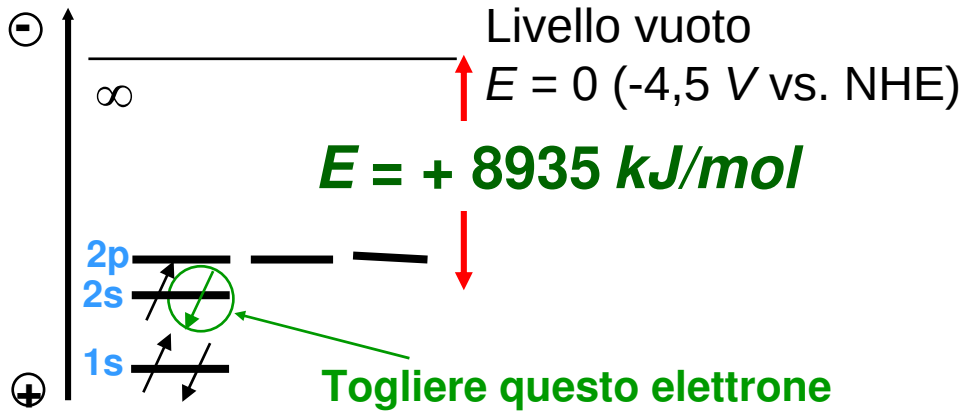
Nell'atomo di idrogeno neutro, l' energia di ionizzazione è la differenza in energia tra i livelli $n = 1$ e $n = \infty$, punto in cui si ha completa rimozione dell'elettrone dall'atomo H.

Atomi plurielettronici possono perdere più di 1 elettrone. L'energia di 1ª ionizzazione, IE_1 , è l'energia necessaria a rimuovere l'elettrone più esterno (più debolmente legato).

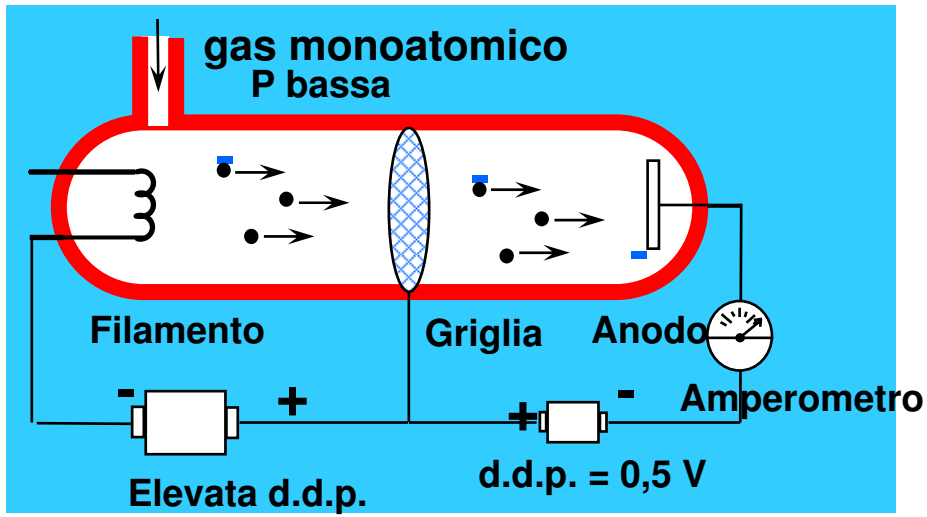
$$\text{Atomo (g)} \rightarrow \text{Ione}^+ \text{ (g)} + e^- \qquad \Delta E = IE_1 > 0$$

*Questo è un **processo endotermico**, che richiede che venga eseguito lavoro sul sistema.*

Misura del Potenziale di Ionizzazione



$$Be\ (g) \rightarrow Be^{+}(g) + e^{-}\ (-E)$$



Le Energie di 1ª e 2ª Ionizzazione

Atomi con un basso IE_1 perdono facilmente un elettrone.
Atomi con un basso IE_1 tendono perciò a formare cationi.

Atomi con un alta energia di ionizzazione tendono invece a formare anioni. E' molto più difficile rimuovere un elettrone se IE_1 è alto.

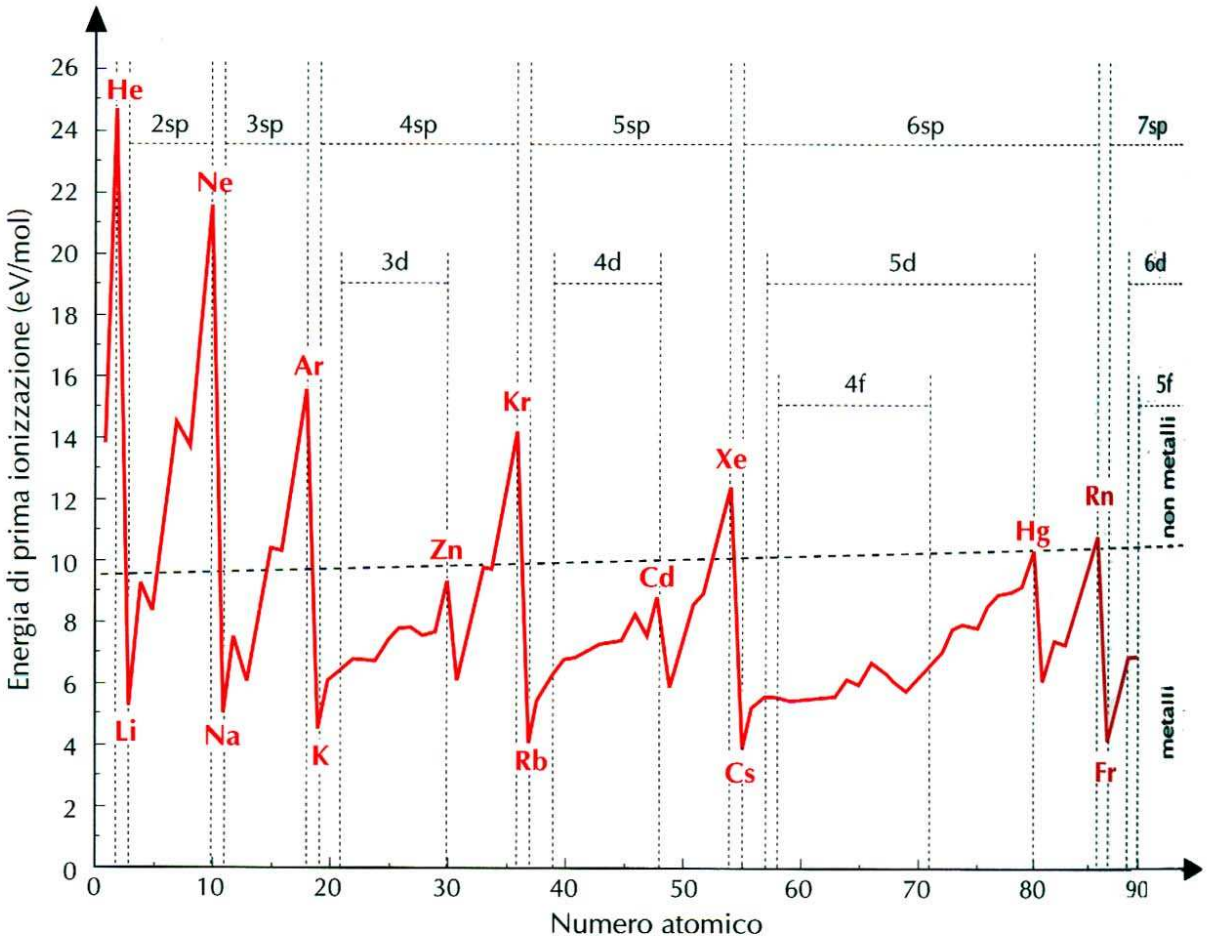
L'energia di 2ª ionizzazione, IE_2 corrisponde al processo:

$$\text{Ione}^{+}\,(g) \rightarrow \text{Ione}^{2+}\,(g) + 2\,e^{-}$$

$$\Delta E = IE_2 > 0 \text{ (sempre} > IE_1)$$

Periodicità nei Potenziali di Prima Ionizzazione (eV)*

**Per convertire in kJ mol^{-1}, moltiplicare per 96.485*



Andamenti nell'Energia di Ionizzazione

1. ***Lungo un gruppo****: Spostandosi lungo un gruppo, la dimensione dell'atomo aumenta, e ciò indebolisce la forza attrattiva del nucleo. Perciò, Le energie di ionizzazione decrescono lungo un gruppo.*

2. ***Lungo un periodo****: Spostandosi lungo un periodo, Z_{eff} aumenta in quanto gli elettroni nello stesso strato si schermano inefficientemente. La carica nucleare aumenta lungo il periodo. Perciò, il nucleo interagisce con gli elettroni più esterni più fortemente.*

   Esistono molte eccezioni all'andamento N°2, e precisamente:

Andamenti nell'Energia di Ionizzazione

Esistono vari piccoli avvallamenti nell'altrimenti monotonico incremento nelle energie di ionizzazione lungo un periodo.
Per esempio:

Gruppo 3A:

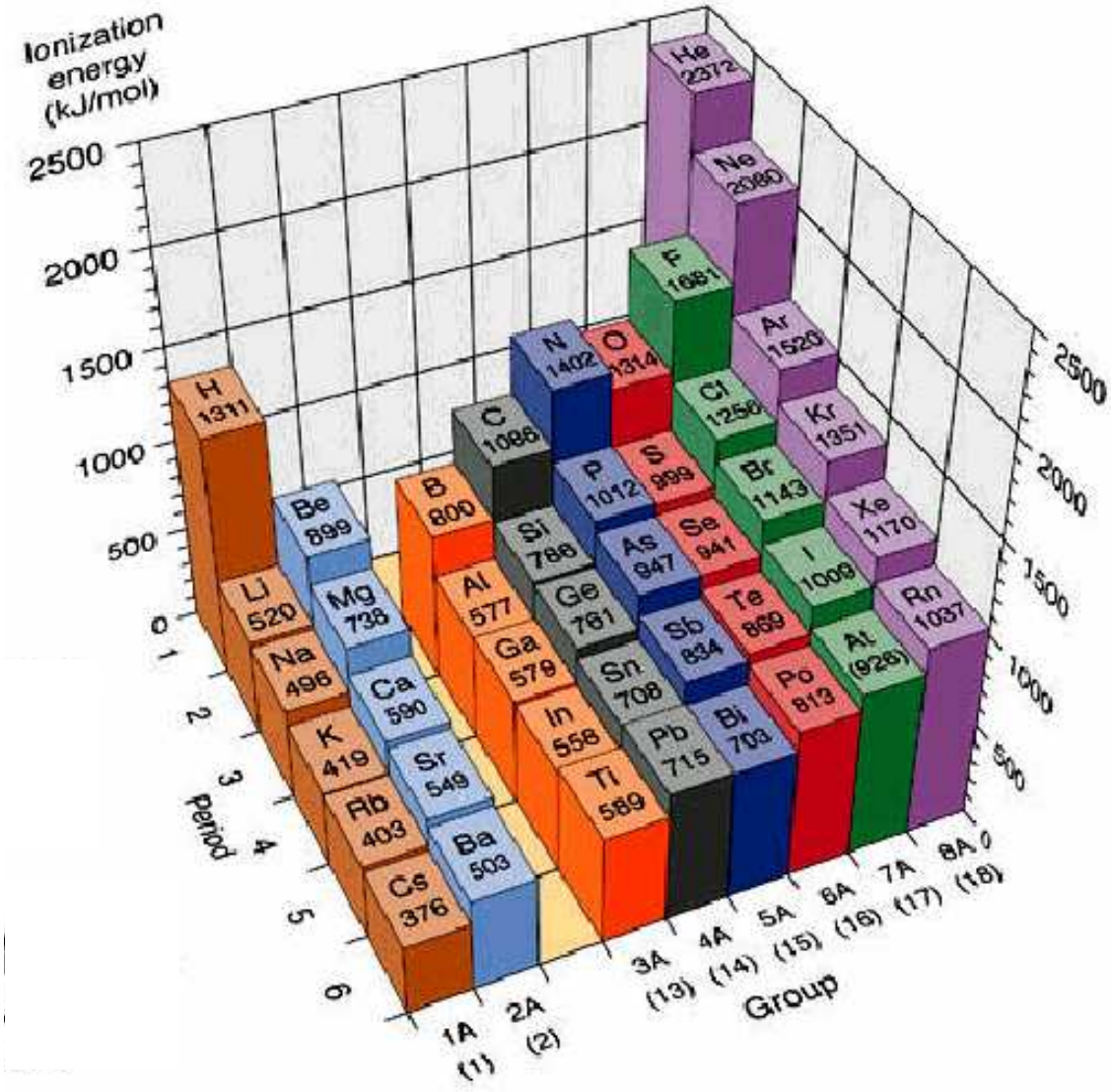
Boro e Alluminio: Questo è il primo elemento in cui un elettrone entra in un orbitale p che è più alto in energia dell'orbitale 2s. Perciò IE_1 diminuisce.

Gruppo 5A:

Ossigeno e Zolfo: Due elettroni devono essere a spin appaiato nello stesso orbitale, perciò si ha un aumento nell'energia per la regola di Hund.

Energie di Prima Ionizzazione degli Elementi dei Gruppi Principali

N.B.
Notare i valori elevati di IP_1 per l'Idrogeno per l'azoto e il fluoro, oltre che tutti i gas nobili.

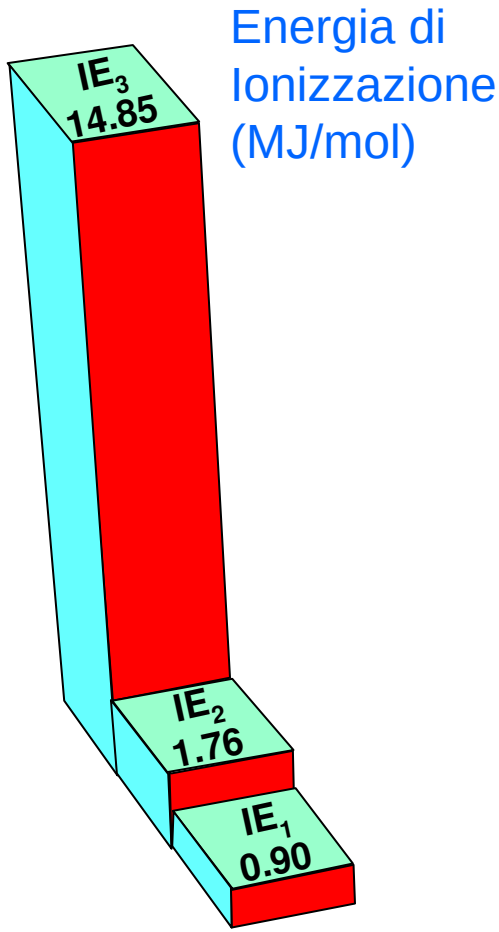


Variazioni nelle Energie di Ionizzazione Successive

Dopo aver rimosso tutti gli elettroni di valence, le energie di ionizzazione aumentano rapidamente.

Per il berillio (Be), le prime due energie di ionizzazione (*IE_1 e IE_2*) sono basse in quanto si rimuovono i 2 elettroni di valenza nell'orbitale 2s, raggiungendo la configuration del gas nobile precedente.

L'allontanamento del 3° elettrone è estremamente difficile, per cui si osserva un grosso balzo nel *IE_3*.



Energie di Ionizzazione Successive di Elementi del Secondo Periodo (*MJ/mol*)

Z	e^- valenza		IE_1	IE_2	IE_3	IE_4	IE_5	IE_6	IE_7
3	**Li**	1	0.52	7.30	11.81				
4	**Be**	2	0.92	1.76	14.85	21.01			
5	**B**	3	0.80	2.43	3.66	25.02	32.82		
6	**C**	4	1.09	2.35	4.62	6.22	37.83	47.28	
7	**N**	5	1.40	2.86	4.58	7.48	9.44	53.27	64.36
8	**O**	6	1.31	3.39	5.30	7.47	10.98	13.33	71.33
9	**F**	7	1.68	3.37	6.05	8.41	11.02	15.16	17.87

Elettroni interni

Da notare il balzo nel valore del *IE* nel passaggio tra elettrone di valenza ed elettrone interno.

Energie di Ionizzazione Successive di Elementi del Terzo Periodo (*kJ/mol*)

ELEMENTO	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	490	4560					
Mg	736	1445	7730				
Al	580	1815	2740	11.600			
Si	780	1575	3220	4350	16.000		
P	1060	1890	2905	4950	6270	21.200	
S	1005	2260	3375	4565	6950	8490	27.000
Cl	1255	2295	3850	5160	6560	9360	11.000
Ar	1525	2665	3945	5770	7230	8780	12.000

Elettroni interni

Da notare il balzo nel valore del IE nel passaggio tra elettrone di valenza ed elettrone interno.

Ordine degli Elementi Secondo l'Energia di 1ª Ionizzazione

Problema: Utilizzando solo la Tabella Periodica, ordinare i seguenti elementi in ognuna delle serie in ordine di aumento di *IE* .

a) Ar, Ne, Rn

Rn, Ar , Ne. Questi elementi sono tutti gas nobili ed il loro *IE* diminuisce scendendo nel gruppo.

b) At, Bi, Po

Bi, Po, At. Questi elementi sono tutti del Periodo 6 e i *IE* aumentano da sinistra a destra.

c) Be, Na, Mg

Na, Mg, Be. Questi elementi sono vicini nella tabella periodica, Be e Mg appartengono allo stesso gruppo, il Be è sopra il Mg e il Na precede il Mg ed ha un *IE* inferiore.

Identificare un Elemento dalle sue Energie di Ionizzazione Successive

Problema: Data la seguente serie di energie di ionizzazione (in *kJ/mol*) per un elemento nel periodo 3, individuare l'elemento e scriverne la configurazione elettronica :

IE_1	IE_2	IE_3	IE_4
580	1,815	2,740	11,600

***Piano*:** Esaminare i valori per individuare il salto maggiore nelle energie di ionizzazione, che si verifica dopo che sono stati rimossi tutti gli elettroni di valenza. Usare la tabella periodica!

***Soluzione*:**

Il salto in *IE* maggiore si verifica dopo IE_3 per cui l'elemento ha 3 elettroni di valenza. Perciò di tratta dell'Alluminio (**Al**, Z=13), la cui configurazione elettronica è:

$$\mathbf{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1}$$

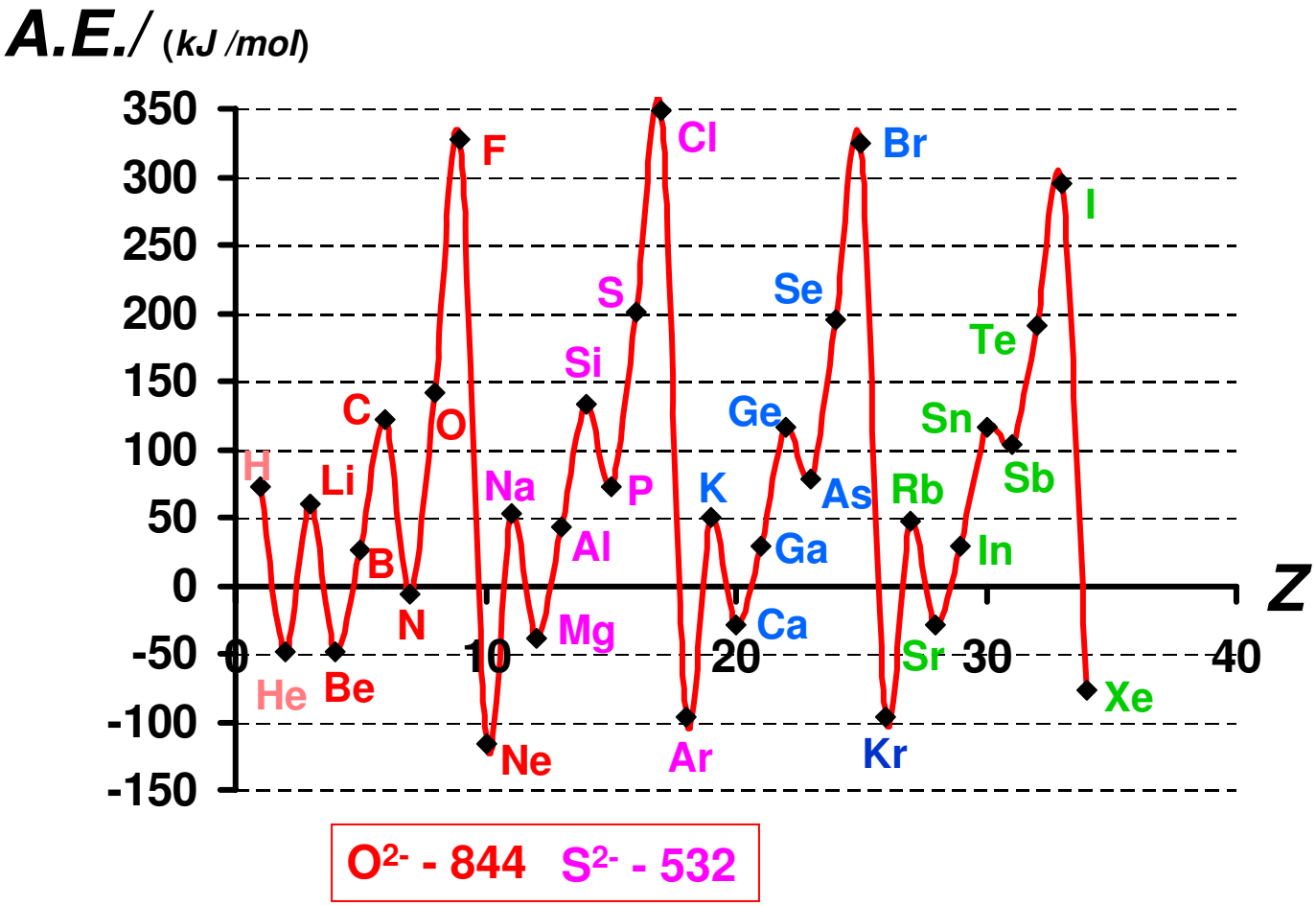
Affinità Elettroniche

Atomo (g) + e^- → Ione$^-$ (g) $\qquad \Delta E = EA_1$

- Nella maggior parte dei casi, si ha un rilascio di energia quando si aggiunge un primo elettrone in quanto è attratto dalla carica nucleare del nucleo dell'atomo.
- *Perciò, $\Delta E = EA_1$ è normalmente negativa, cioè si tratta di un processo esotermico.*
- La 2ª affinità elettronica è normalmente positiva, in quanto un ulteriore elettrone porterà ad un aumento della repulsione.
- Fattori diversi dalla Z_{eff} e dalla dimensione influenzano le A.E., e non si hanno andamenti così regolari come nei IP e nei raggi at..

Affinità Elettronica dei Primi 34 Elementi

$$X_{(g)} + e^- \longrightarrow X^-_{(g)}$$



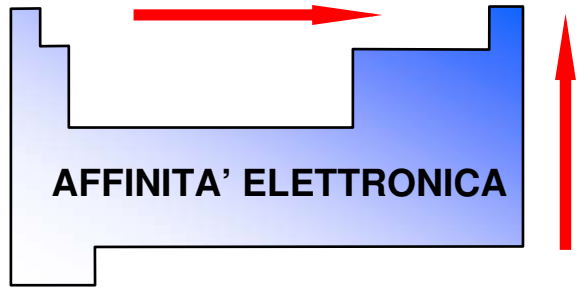
Affinità Elettroniche degli Elementi dei Gruppi Principali

1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
H - 72.8							He (+ 21)
Li - 59.6	Be (+241)	B - 26.7	C - 122	N 0	O . 141	F - 328	Ne (+ 29)
Na - 52.9	Mg (+230)	Al - 42.5	Si - 134	P - 72.0	S - 200	Cl - 349	Ar (+ 34)
K - 48.4	Ca (+156)	Ga - 28.9	Ge - 119	As - 78.2	Se - 195	Br - 325	Kr (+ 39)
Rb - 46.9	Sr (+167)	In - 28.9	Sn - 107	Sb - 103	Te - 190	I - 295	Xe (+ 40)
Cs - 45.5	Ba (+52)	Tl - 19.3	Pb - 35.1	Bi 91.3	Po - 183	At - 270	Rn (+ 41)

Andamenti dell'Affinità Elettronica

- **Nel periodo tende a crescere (verso il fondo)**
- **Nel gruppo le variazioni sono meno prevedibili.** (*EA* è dominata da effetti di riempimento di strato e dall'energia di appaiamento).

Andamenti Periodici



- **L'acquisizione di elettroni può essere sia endotermica (- *EA*) che esotermica (+ *EA*).**

- **Anche i nonmetalli più attivi si saturano di elettroni. Così, O^{2-} e S^{2-} hanno valori di *EA* totale negativi. Per stabilizzare queste specie occorrono energie reticolari e effetti di solvatazione.**

Affinità Elettroniche, Principali Punti

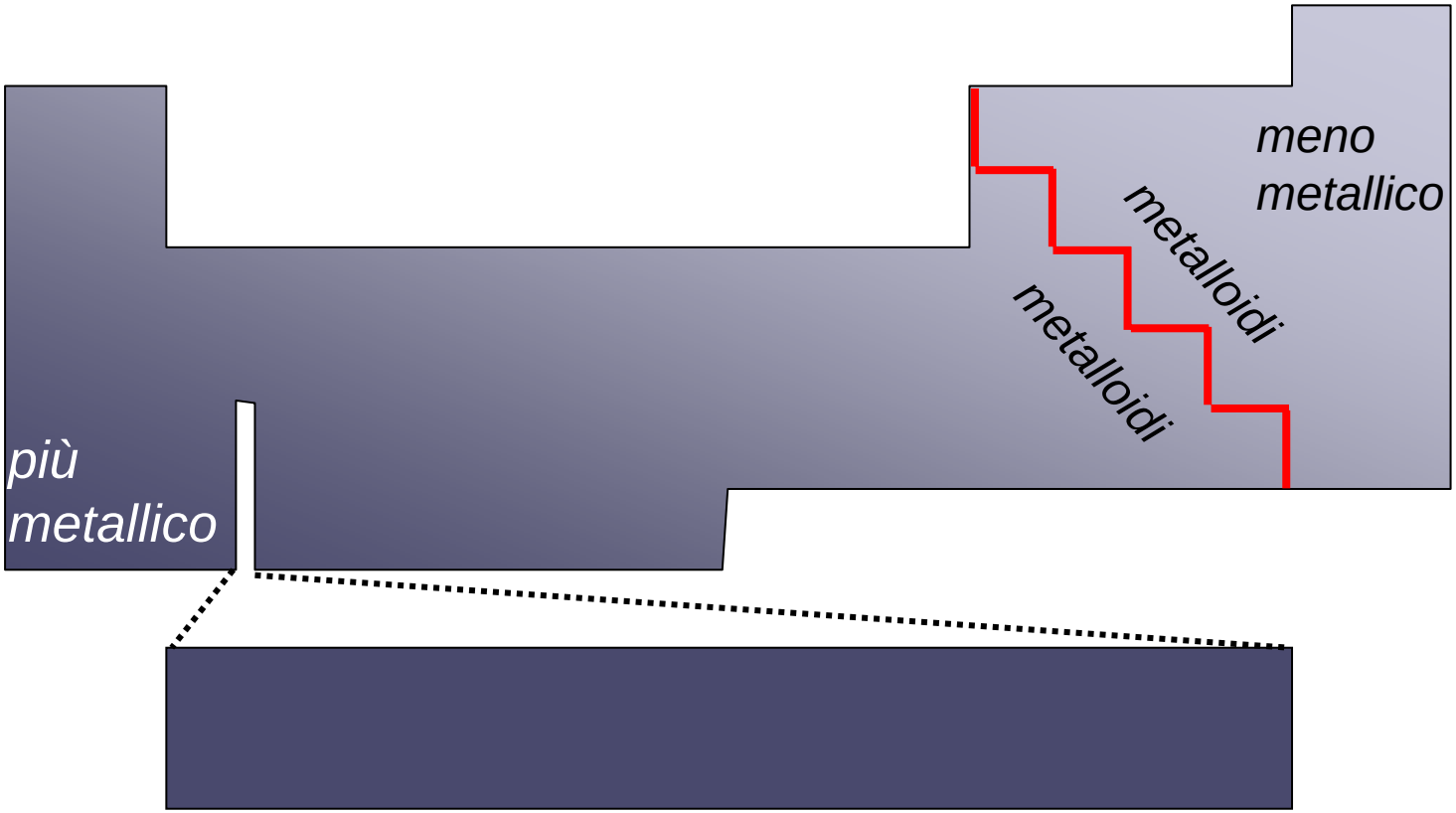
Nonostante le irregolarità nelle *EA*, dall'analisi degli andamenti di *EA* ed *IE* emergono 3 punti chiave :

1. Gli elementi nei Gruppi 6A e 7A (alogeni) presentano alte energie di ionizzazione ed alte affinità elettroniche negative (esotermici). Questi elementi perdono elettroni con difficoltà, ma li attraggono fortemente. Formano con facilità ioni negativi.
2. Gli elementi nei Gruppi 1A e 2A hanno energie di ionizzazione basse ed affinità elettroniche o lievemente negative o positive (endotermici). Formano pertanto ioni positivi.
3. I gas nobili hanno energie di ionizzazione molto alte ed affinità elettroniche alte e positive. Questi elementi non tendono ad acquistare ne a perdere elettroni.

Periodicità Chimica

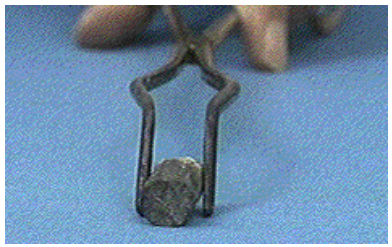
- **Connessione tra la Struttura Atomica e la Reattività Chimica**

Andamenti nel Comportamento Metallico



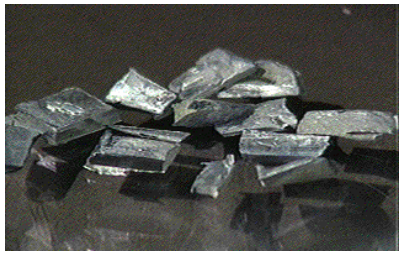
Comportamento Metallico nel Gruppo 1A (11)

Li

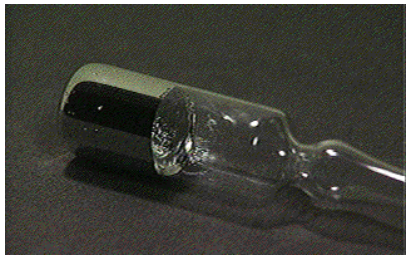


Na

K



Rb



- Solidi più soffici scendendo nella tabella periodica (sono conservati sotto oli).
- Si scuriscono per reazione con O_2:

  $2Na(s) + O_2(g) \rightarrow Na_2O_2(s)$

  $4Na(s) + O_2(g) \rightarrow 2Na_2O(s)$
- Reagiscono con l'acqua::

  $2Li(s) + 2H_2O(l) \rightarrow 2Li^+(aq) + H_2(g) + 2OH^-(aq) + \text{energia (fusione!)}$

  a) Danno soluzioni acquose basiche:

  $OH^-(aq) + HIn(aq) \rightarrow H_2O(l) + In^-(aq)$

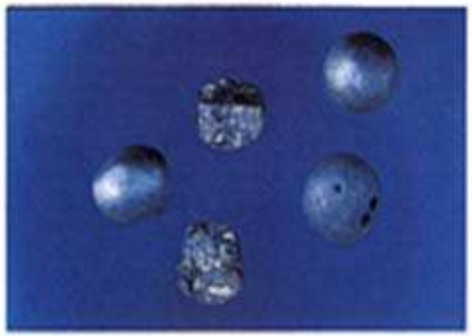
  (incolore) (rosa)

  b) Il calore svolto può infiammare l'H_2::

  $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + \text{energia}$
- Il Litio reagisce perfino con N_2:

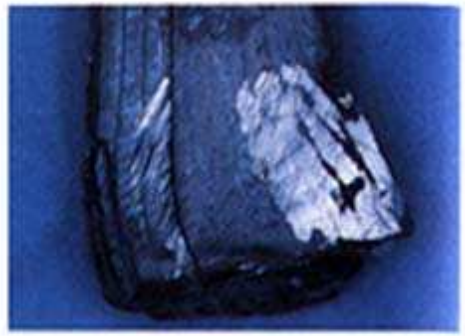
  $6Li(s) + N_2(g) \rightarrow 2Li_3N(s)$

Comportamento Metallico nel Gruppo 2A (12)

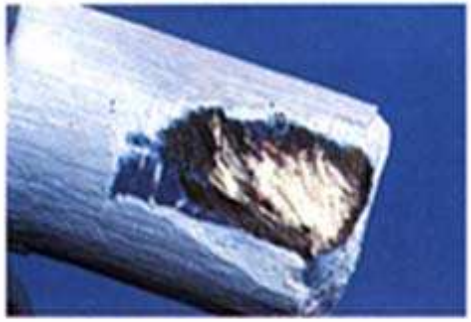


Berillio (Be)

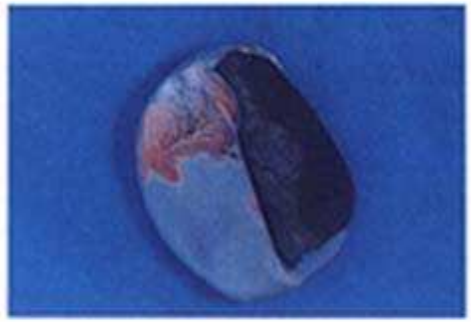
Magnesio (Mg)



Calcio (Ca)



Stronzio (Sr)

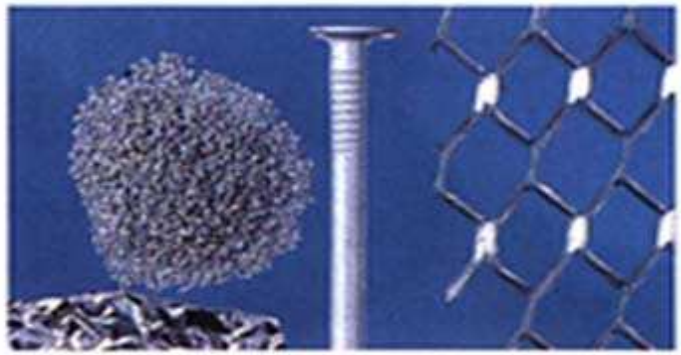


Bario (Ba)

Radio (Ra)

Variazione del Comportamento Metallico nel Gruppo 3A (13)

Boro (B)

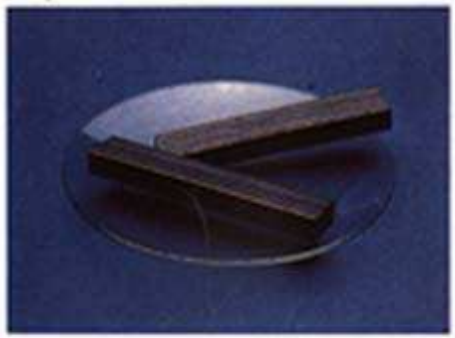


Alluminio (Al)

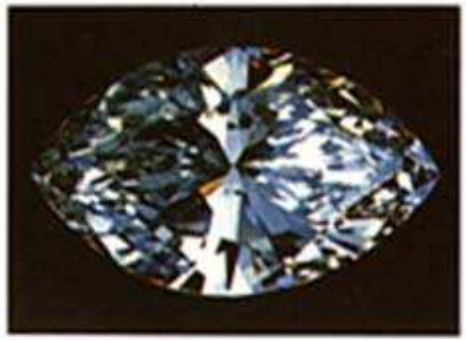
Gallio (Ga)

Indio (In)

Variazione del Comportamento Metallico nel Gruppo 4A (14)

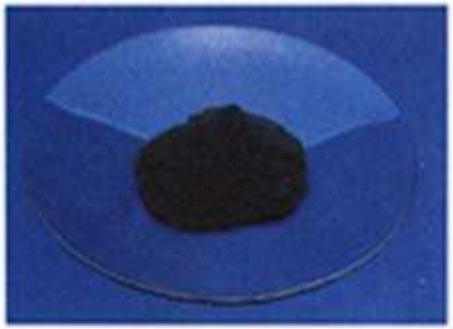


Carbonio (grafite)

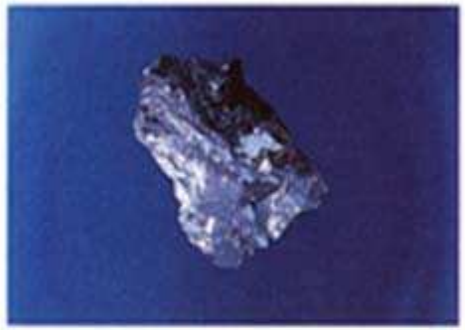


Carbonio (diamante)

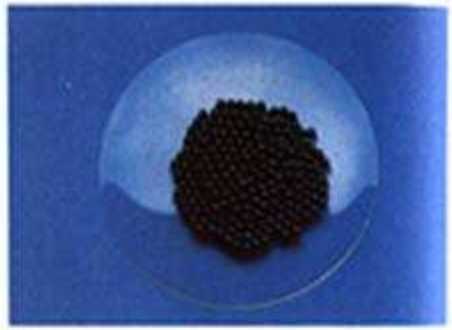
Silicio (Si)



Germanio (Ge)

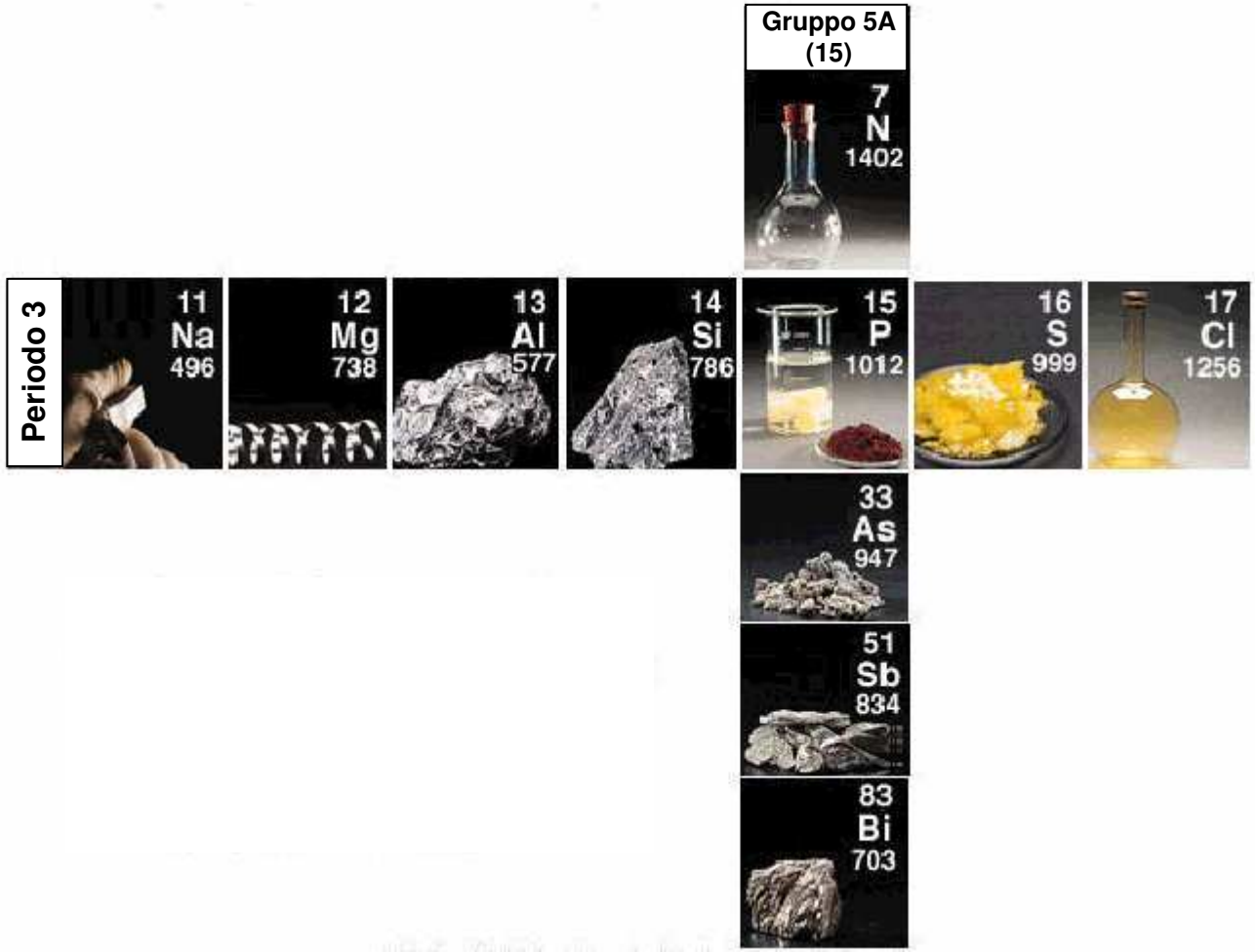


Stagno (Sn)



Piombo (Pb)

Variazione del Comportamento Metallico nel Gruppo 5A (15) e nel 3° Periodo



Tendenza a Perdere Elettroni

I metalli tendono a perdere elettroni nel corso di reazioni chimiche perché possiedono potenziali di ionizzazione relativamente bassi.

Il comportamento metallico diminuisce da sinistra a destra e aumenta dall'alto al basso nella tabella periodica.

L'aumento nel comportamento metallico scendendo in un gruppo è più ovvio nei gruppi 3A – 6A.

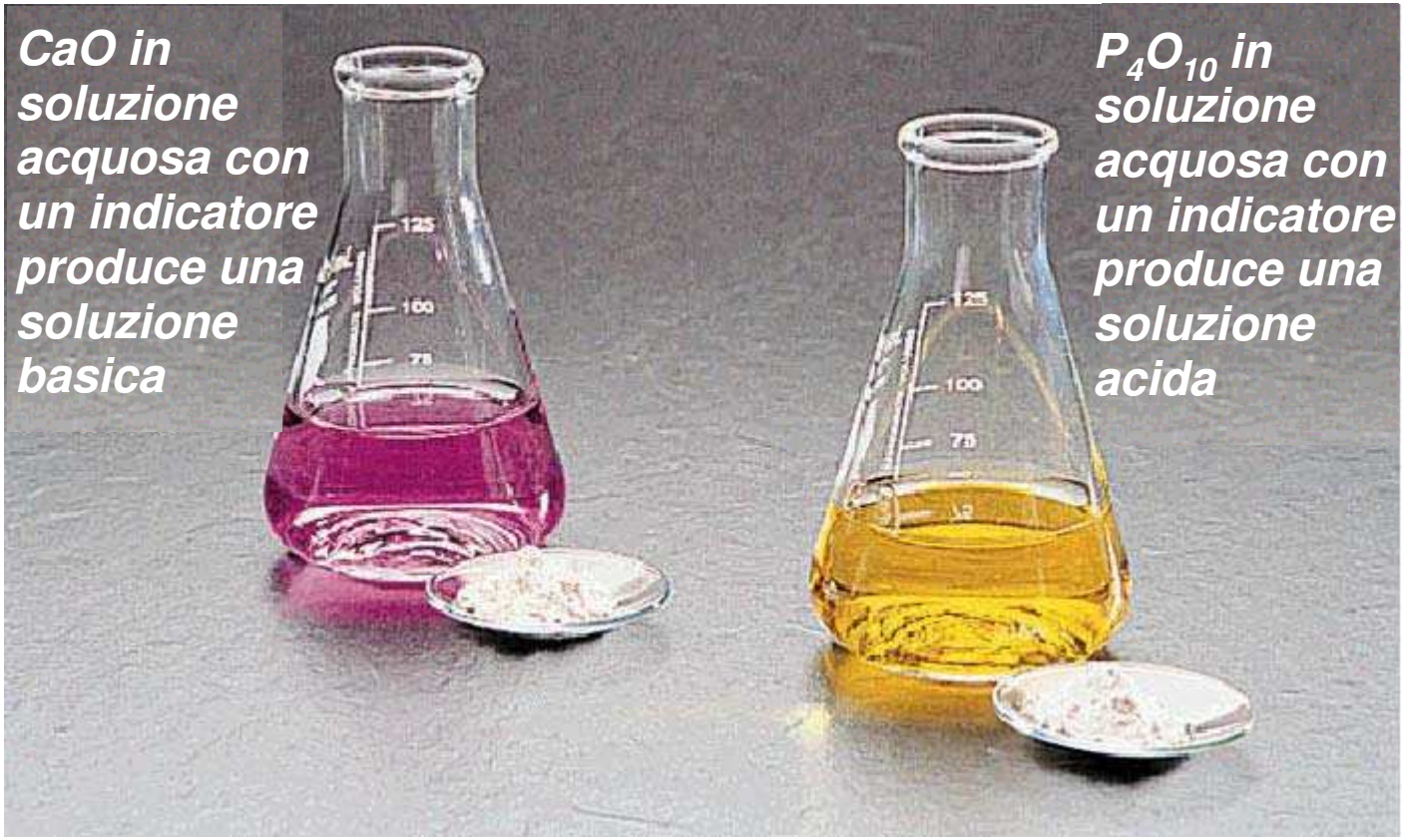
Considerare il groppo 5A, per esempio:

N e P sono non-metalli, formando anioni 3-.

As e Sb sono metalloidi, non formando ioni facilmente.

Bi è un tipico metallo, formando cationi 3+.

Comportamento Acido-Base di Ossidi Metallici (Ionici) e Ossidi Non-Metallici (Covalenti)



Comportamento Acido-Base degli Ossidi degli Elementi

1. I metalli dei gruppi principali trasferiscono elettroni all'ossigeno, formando ossidi metallici ionici. In acqua, essi agiscono da basi, producendo OH^- e reagendo con acidi.

$$Bi_2O_3\ (s) + 6HNO_3\ (aq) \rightarrow 2Bi(NO_3)_3\ (aq) + 3H_2O\ (l)$$

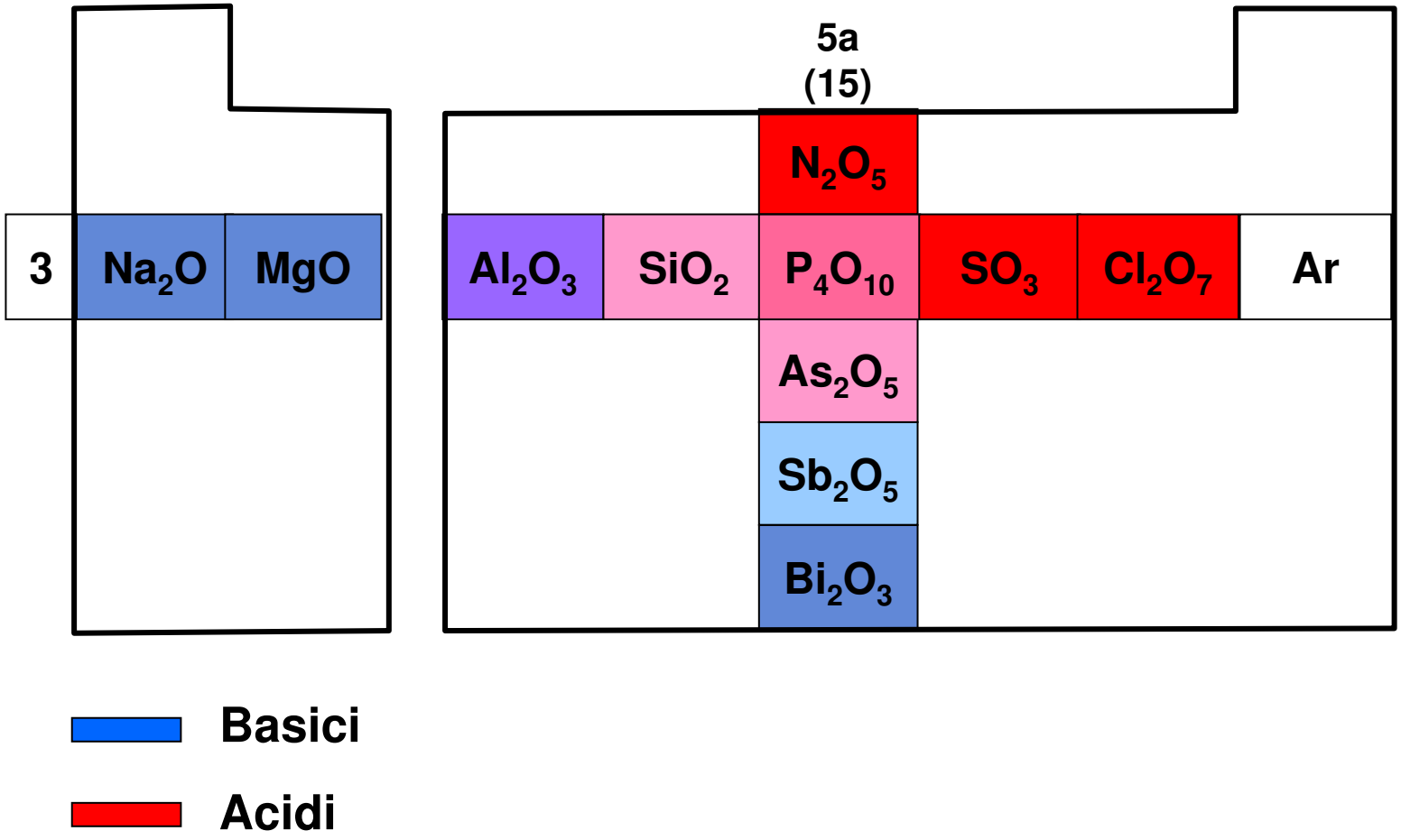
2. *I non-metalli condividono elettroni con l'ossigeno, per cui gli ossidi dei non-metalli sono covalenti. Essi agiscono da acidi, producendo H^+ e reagendo con le basi.*

$$N_2O_5\ (s) + H_2O\ (l) \rightarrow 2HNO_3\ (aq)$$

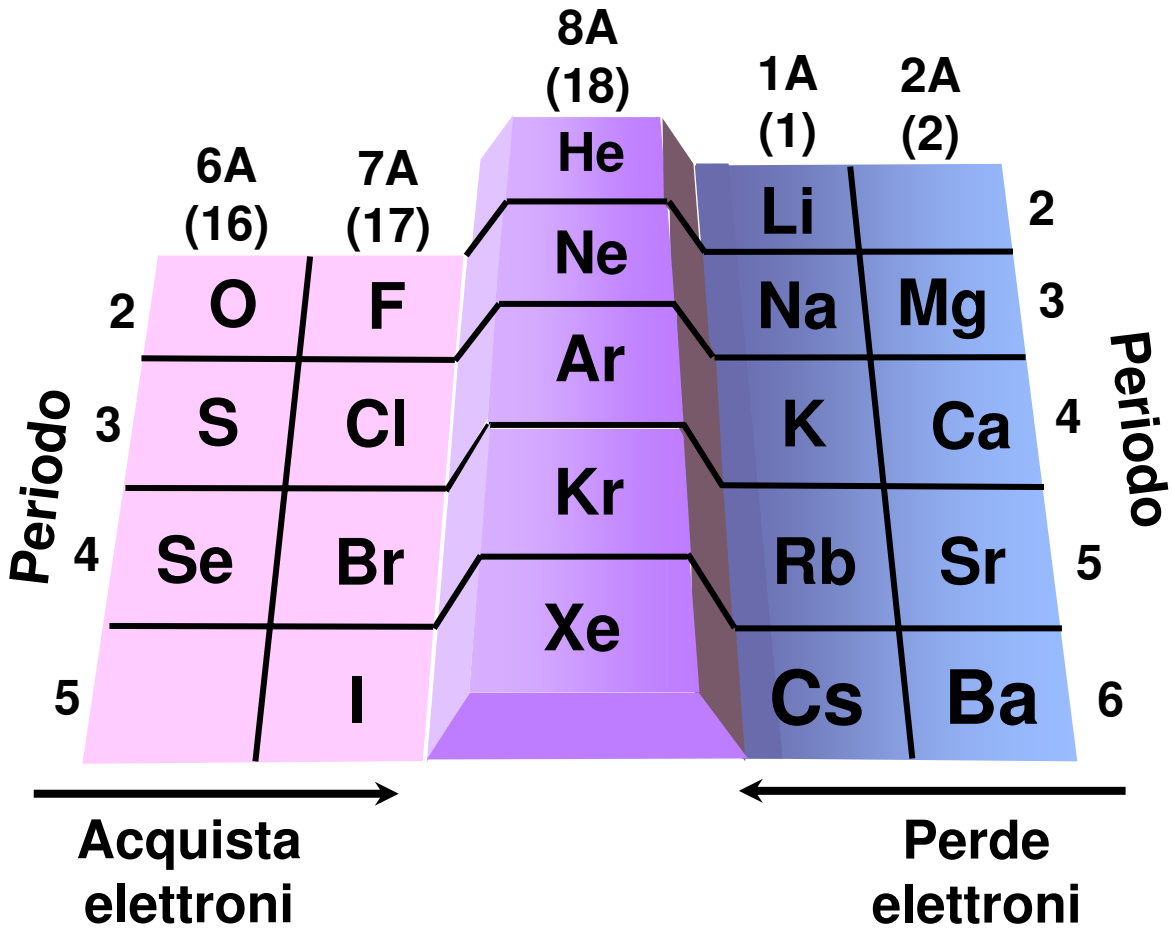
$$P_4O_{10}\ (s) + 6H_2O\ (l) \rightarrow 4H_3PO_4\ (aq)$$

3. Alcuni metalli e metalloidi possono reagire da acidi e da basi in acqua. Al_2O_3 è un esempio, reagendo con HCl o con NaOH (anfoteri).

Andamenti nel Comportamento Acido-Base di Ossidi di Elementi



Ioni del Gruppo Principale e la Configurazione Elettronica di Gas Nobile



Atomi e Ioni Isoelettronici

elettroni	*serie*
2	H^{1-} { He } Li^{+} Be^{2+}
10	N^{3-} O^{2-} F^{-} { Ne } Na^{+} Mg^{2+} Al^{3+}
18	P^{3-} S^{2-} Cl^{-} { Ar } K^{+} Ca^{2+} Sc^{3+} Ti^{4+}
36	As^{3-} Se^{2-} Br^{-} { Kr } Rb^{+} Sr^{2+} Y^{3+} Zr^{4+}
48	Sb^{3-} Te^{2-} I^{-} { Xe } Cs^{+} Ba^{2+} La^{3+} Hf^{4+}

Configurazioni Elettroniche di Ioni di Elementi dei Gruppi Principali

Problema: Scrivere le reazioni a configurazioni elettroniche condensate relative alla formazione degli ioni comuni dei seguenti elementi:

a) Zolfo (Z=16) **b)** Bario (Z=56) **c)** Antimonio (Z= 51)

***Piano*:** Identificare la posizione dell'elemento nella tabella periodica, e usare le seguenti due generalizzazioni:

1. Ioni di elementi nei gruppi 1A, 2A, 6A, e 7A sono tipicamente isoelettronici al gas nobile più vicino.

2. I metalli nei gruppi da 3A a 5A possono perdere i loro elettroni ns oppure l'insieme degli *ns* e *np*.

Configurazione a Pseudo Gas Nobile

I gruppi 3A, 4A e 5A formano cationi perdendo elettroni n*p* e n*s*.

E' energeticamente sfavorevole perdere tutti gli elettroni per raggiungere la configurazione di gas nobile.

Esempio: Lo stagno (Sn) dovrebbe perdere 14 elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile precedente. Invece, esso può perdere i suoi elettroni 5*s e* 5*p* diventando $\mathbf{Sn^{4+}}$. La configurazione diviene

$$[Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2 \rightarrow [Kr]\ 4d^{10}$$

La configurazione (n-1)d^{10} viene detta configurazione a ***pseudo-gas nobile***.

Sn può anche formare la configurazione $\mathbf{Sn^{2+}}$ perdendo gli elettroni $5p^2$.

$$[Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2 \rightarrow [Kr]\ \mathbf{5s^2}\ 4d^{10}$$

La coppia di elettroni $\mathbf{5s^2}$ rimasta è detta **coppia inerte**. E' più difficile rimuovere questi elettroni $5s^2$ che non gli elettroni $5p^2$.

Formazione di Ioni

a) Zolfo (S)

$$[Ne]\ 3s^2\ 3p^4 + 2e^- \rightarrow S^{2-}\ [Ne]\ 3s^2\ 3p^6 = [Ar]$$

b) Bario (Ba)

$$[Xe]\ 6s^2 \rightarrow Ba^{2+}\ [Xe] + 2\ e^-$$

c) Antimonio (Sb)

Se si perdono 3 elettroni 5p :

$$Sb\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3 \rightarrow Sb^{3+}\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2 + 3\ e^-$$

Se si perdono 3 elettroni 5p e 2 5s:

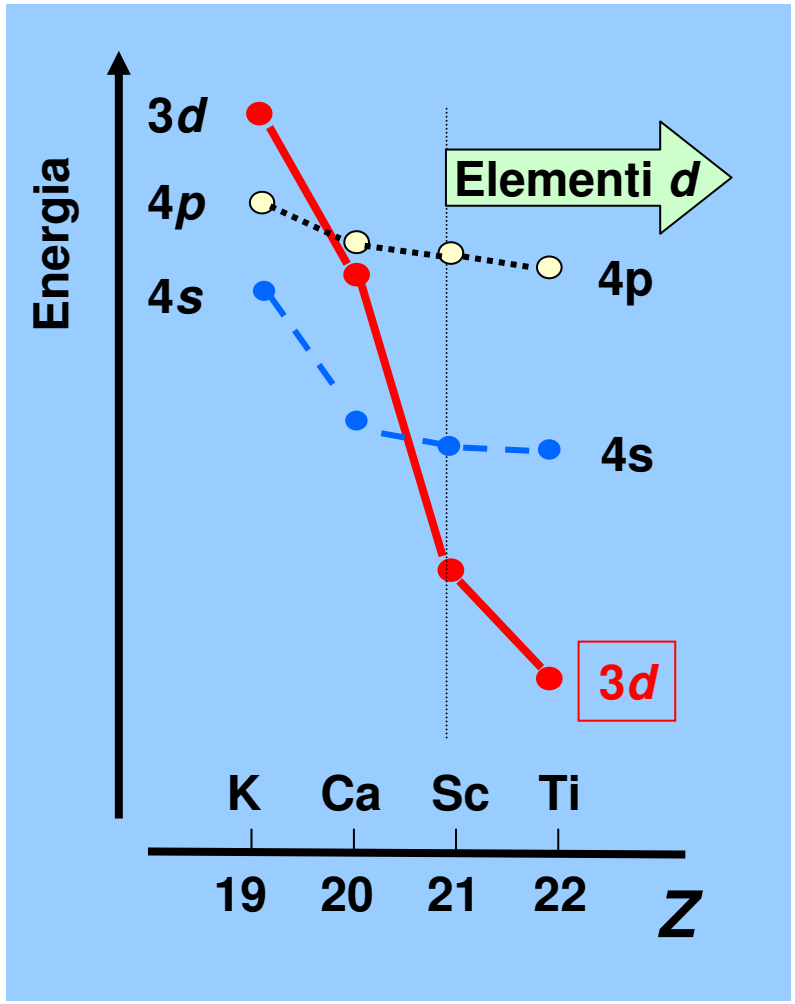
$$Sb\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3 \rightarrow Sb^{5+}\ [Kr]\ 4d^{10} + 5\ e^-$$

Configurazioni Elettroniche degli Ioni dei Metalli di Transizione

Nel 4° periodo, gli orbitali 3 *d* divengono di energia più bassa degli orbitali 4*s*.

3*d* non è ben schermato dagli orbitali 4*s*.

Perciò, gli orbitali 3*d* si riempiono per primi.
Nel formare ioni, gli elettroni 4*s* saranno persi per primi.



Regole per la Configurazione Elettronica di Ioni

I metalli di transizione raramente raggiungono la configurazione del gas nobili che li precedono.

⇨ Troppi elettroni da perdere, troppo energeticamente sfavorevole.

Comportamento tipico: perdere gli elettroni ns e alcuni *(n*-1)d.

Regole Generali :

- Per metalli dei gruppi principali blocco*s*, allontanare tutti gli elettroni con il valore di *s* più elevato.
- Per i gruppi principali, metalli del blocco p, allontanare quelli n*p* prima degli n*s*.
- Per i metalli di transizione (blocco*d*), allontanare gli elettroni n*s* prima di quelli (n-1)*d*.
- Per non-metalli, aggiungere elettroni agli orbitali*p* di più alto n.

Configurazioni Elettroniche a Pseudo Gas - Nobile

Gli elementi dei gruppi 3A, 4A, e 5A possono formare cationi perdendo abbastanza elettroni da lasciare una configurazione a “pseudo gas nobile” molto stabile!. Perdendo elettroni s e lasciando orbitali d pieni.

$$Sn\ [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2 \longrightarrow Sn^{4+}\ [Kr]\ 4d^{10} + 4\ e^-$$
$$Sn\ [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^2 \longrightarrow Sn^{2+}\ [Kr]\ 5s^2\ 4d^{10} + 2\ e^-$$

$$Pb\ [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2 \longrightarrow Pb^{+4}\ [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10} + 4\ e^-$$
$$Pb\ [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2 \longrightarrow Pb^{+2}\ [Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2 + 2\ e^-$$

$$As\ [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3 \longrightarrow As^{5+}\ [Ar]\ 3d^{10} + 5\ e^-$$
$$As\ [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^3 \longrightarrow As^{3+}\ [Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2 + 3\ e^-$$

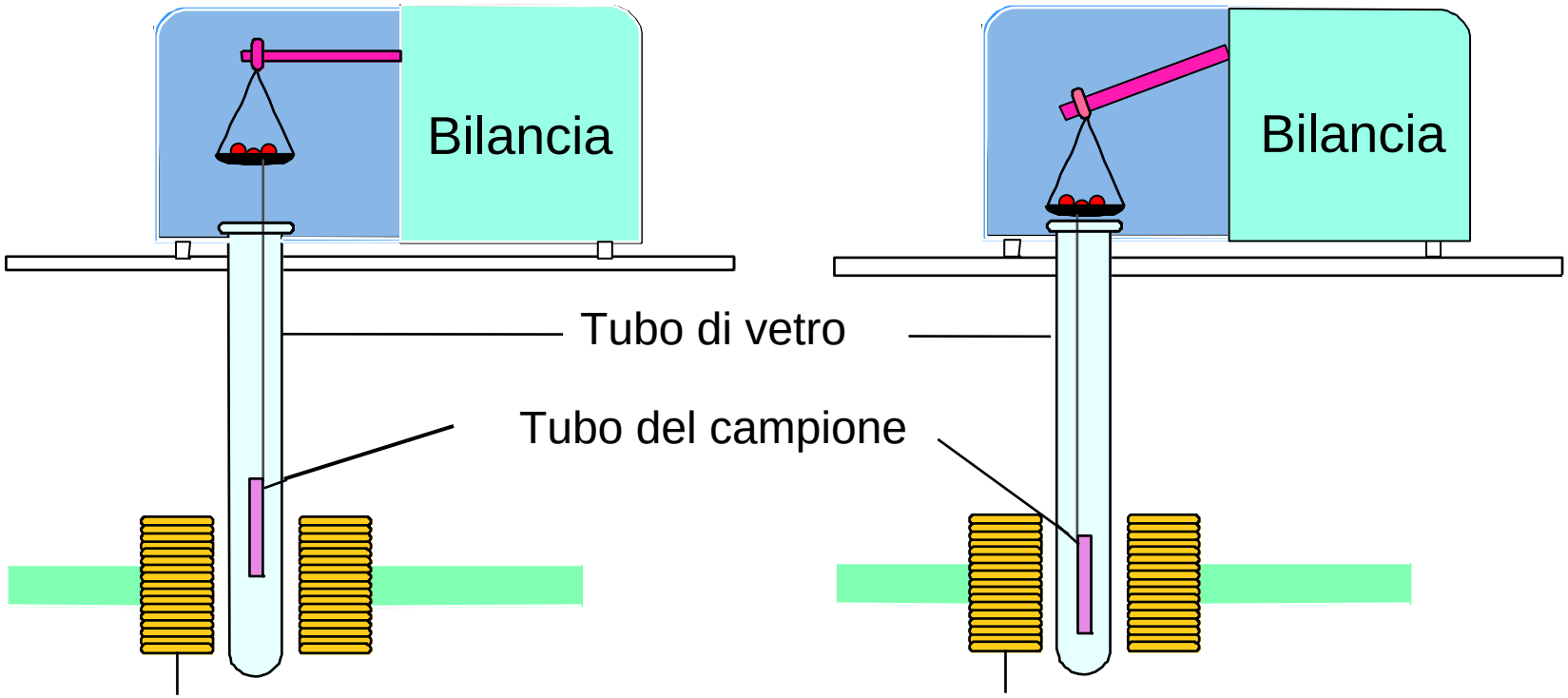
$$Sb\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3 \longrightarrow Sb^{5+}\ [Kr]\ 4d^{10} + 5\ e^-$$
$$Sb\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^3 \longrightarrow Sb^{3+}\ [Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2 + 3\ e^-$$

Proprietà Magnetiche : Definizioni

- **Paramagnetico** - Un atomo o ione che possiede elettroni ***spaiati***, in grado di sommarsi per dare un vettore magnetico di spin. Essi sono perciò attratti dai campi magnetici.

- **Diamagnetico** - Un atomo o ione con tutti gli elettroni ***appaiati e*** perciò senza risultante di spin.

Apparato per Misurare il Comportamento Magnetico di un Campione

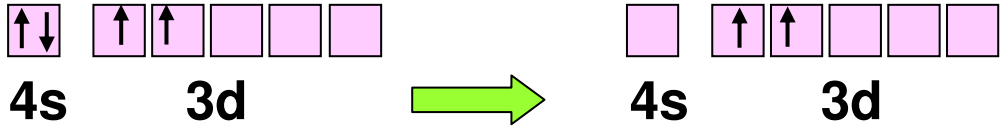


Campione lievemente allontanato dall'elettromagnete (diamagnetico)

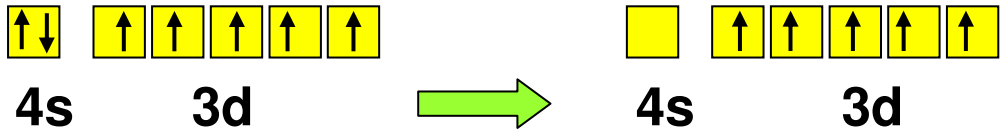
Campione fortemente attratto dall'elettromagnete (paramagnetico)

Esempi di Elementi e Ioni Paramagnetici

a) $Ti\ [Ar]4s^2\ 3d^2 \rightarrow Ti^{2+}\ [Ar]\ 3d^2 + 2\,e^-$

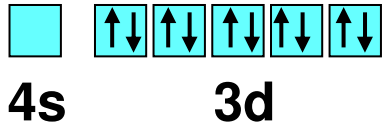


b) $Fe\ [Ar]\ 4s^2\ 3d^6 \rightarrow Fe^{3+}\ [Ar]\ 3d^5 + 3\,e^-$



c) $Cu\ [Ar]\ 4s^1\ 3d^{10} \rightarrow Cu^{1+}\ [Ar]\ 3d^{10} + 1e^-$

Cu^{+} or Zn^{+2}



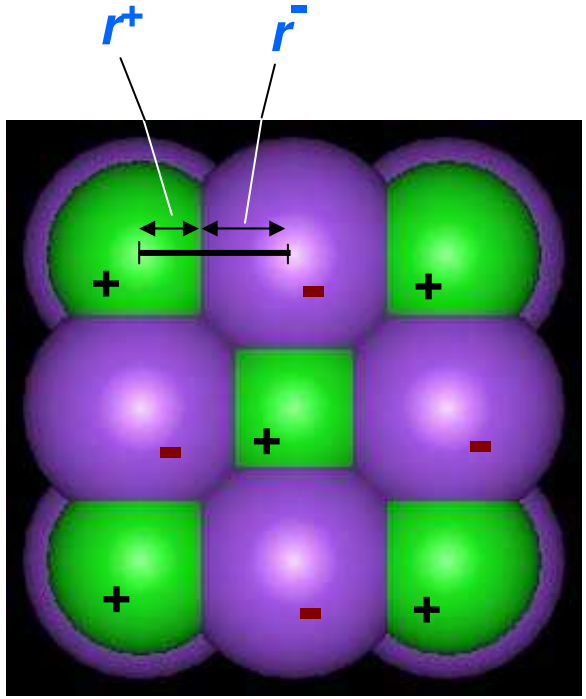
$Zn\ [Ar]\ 4s^2\ 3d^{10} \rightarrow Zn^{2+}\ [Ar]\ 3d^{10} + 2\,e^-$

Visualizzazione del Raggio Ionico

Il raggio ionico è una stima della dimensione di uno ione in un composto ionico.

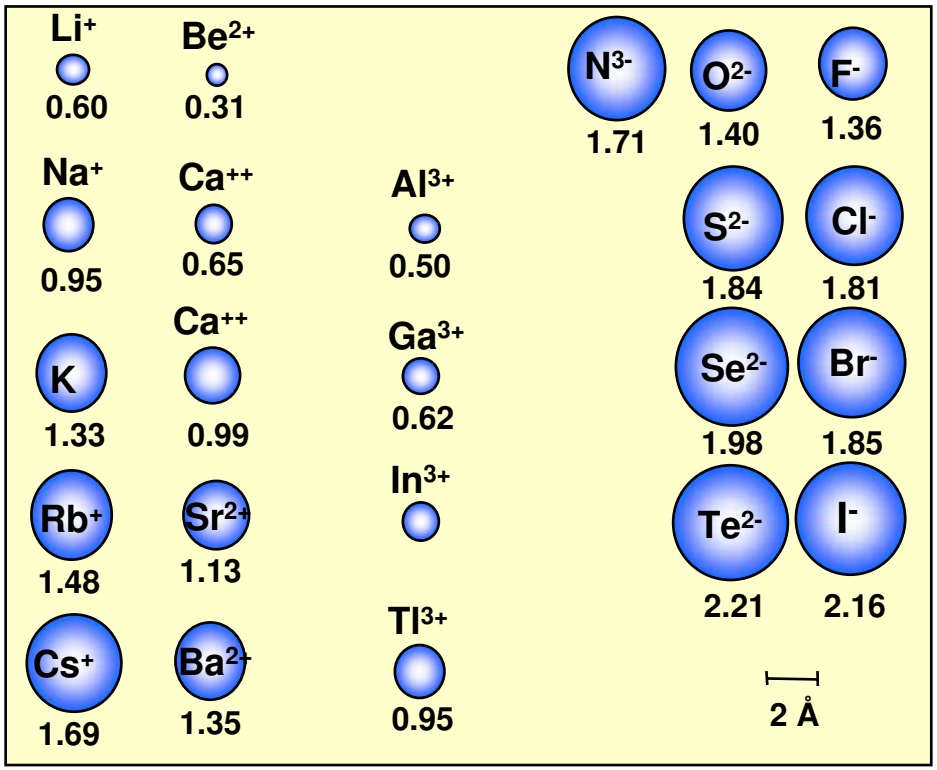
I cationi sono più piccoli dei loro atomi originari.

Gli anioni sono più grossi dei corrispondenti atomi neutri.

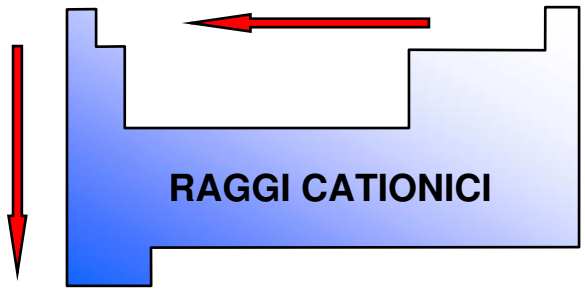


NaCl
reticolo cubico

Raggi Ionici

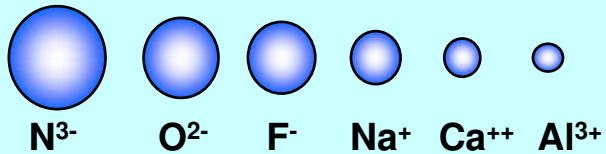


Andamenti Periodici

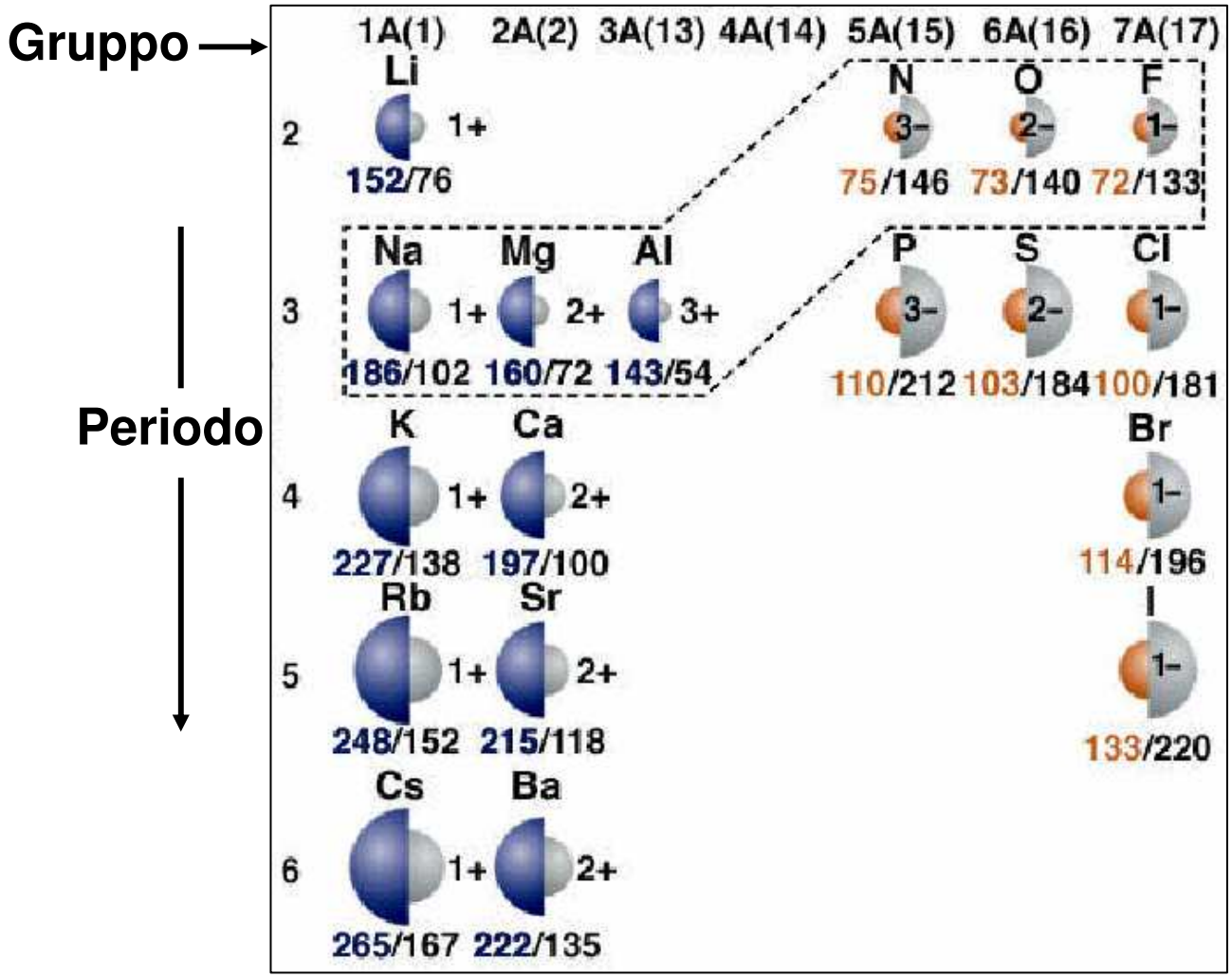


- La carica è il fattore dominante che determina la dimensione degli ioni.
- La geometria, il numero di coordinazione, e lo stato di spin contribuiscono ma in misura inferiore.

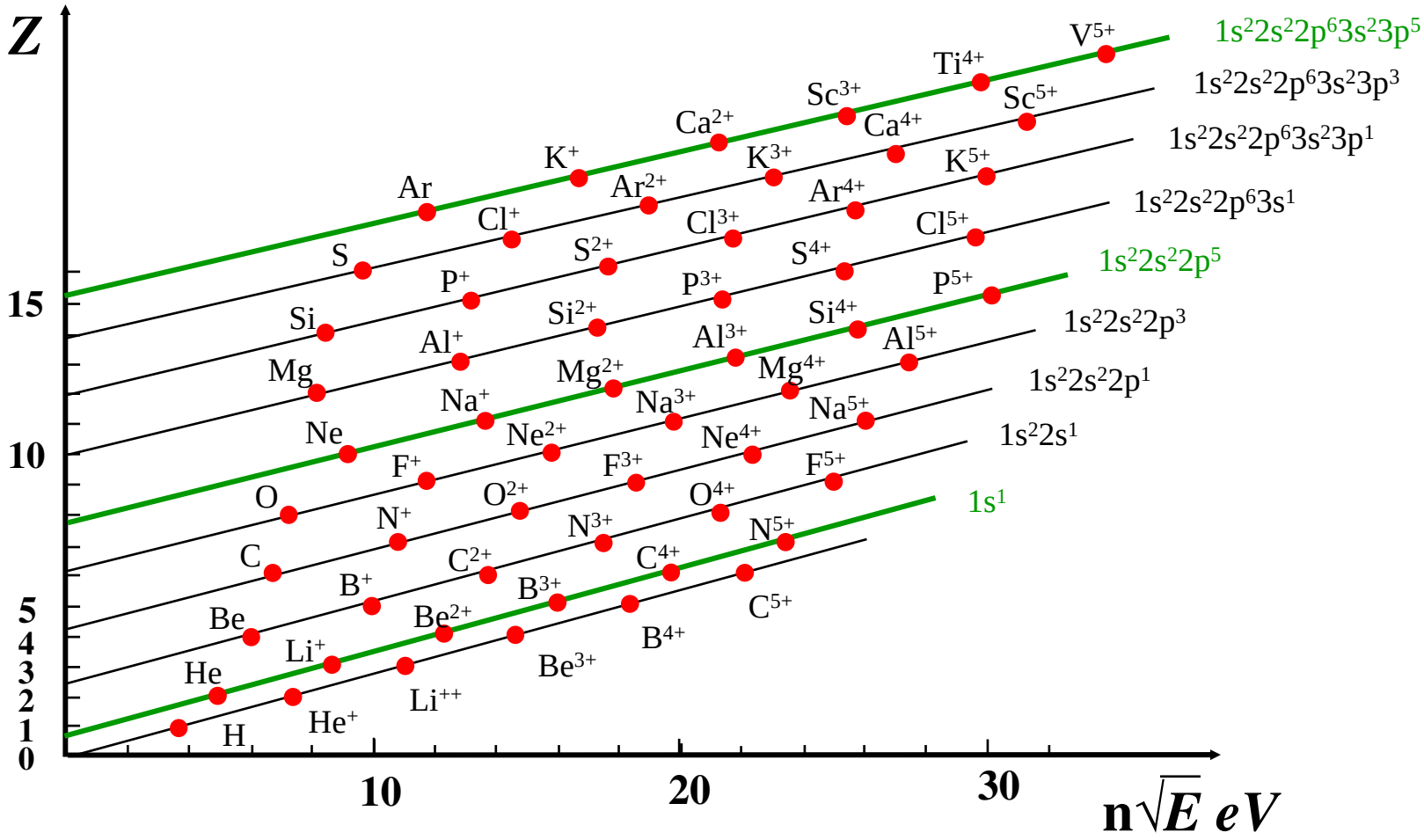
Serie isoelettronica
n = 10



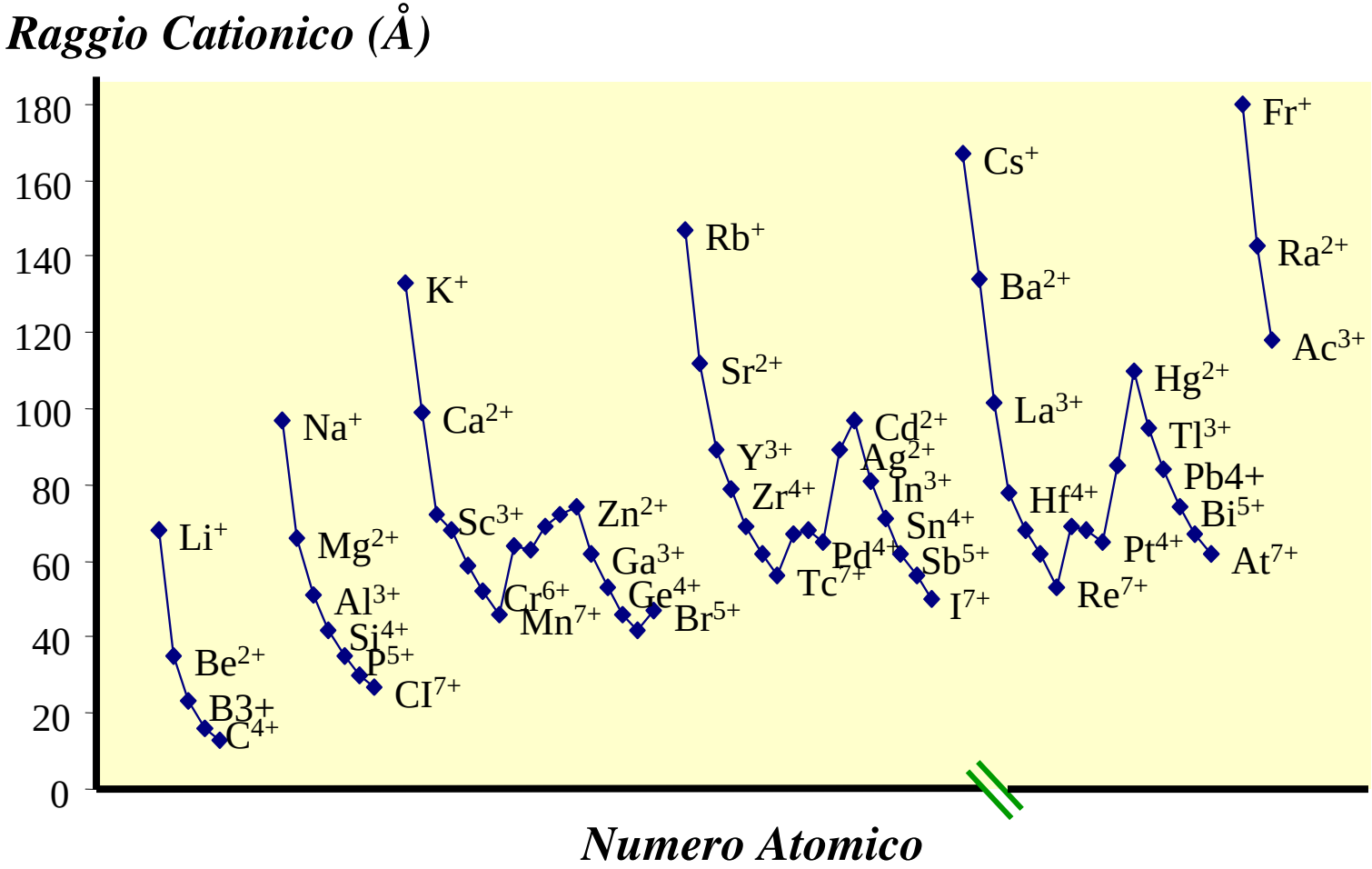
Raggi Ionici vs. Atomici



Serie Isoelettroniche



Andamenti dei Raggi Ionici



Ordine di Ioni in Base alla Dimensione

Problema: Ordinare ciascun gruppo di ioni in ordine di dimensione crescente.

a) K^+ , Rb^+ , Na^+ **b)** Na^+ , O^{2-} , F^- **c)** Fe^{+2} , Fe^{+3}

***Piano*:** Trovata la posizione di ciascun elemento nella tabella periodica, si applicano i fondamenti delle dimensioni atomiche:

i) La dimensione aumenta lungo un gruppo,

ii) La dimensione diminuisce lungo un periodo ma aumenta da catione ad anione.

iii) In una serie isoelectronica la dimensione diminuisce con l'aumento della carica positiva (diminuzione della negativa).

iv) i cationi dello stesso elemento diminuiscono in dimensione come la carica cresce.

Ordine di Ioni In Base alle Dimensioni (cont.)

***Soluzione*:**

a) Poiché K^+ , Rb^+ , e Na^+ appartengono allo stesso gruppo (1A), aumentano di dimensione lungo il gruppo:

$$\mathbf{Na^+ < K^+ < Rb^+}$$

b) Gli ioni Na^+ , O^{2-} , e F^- sono isoelettronici. O^{2-} ha uno Z_{eff} inferiore di quello del F^- ; per cui è più grosso. Na^+ è un catione, e possiede la Z_{eff} più elevata, per cui è il più piccolo:

$$\mathbf{Na^+ < F^- < O^{2-}}$$

c) Fe^{2+} ha una carica inferiore del Fe^{+3}, per cui è più grosso :

$$\mathbf{Fe^{3+} < Fe^{2+}}$$

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Il Legame Chimico

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

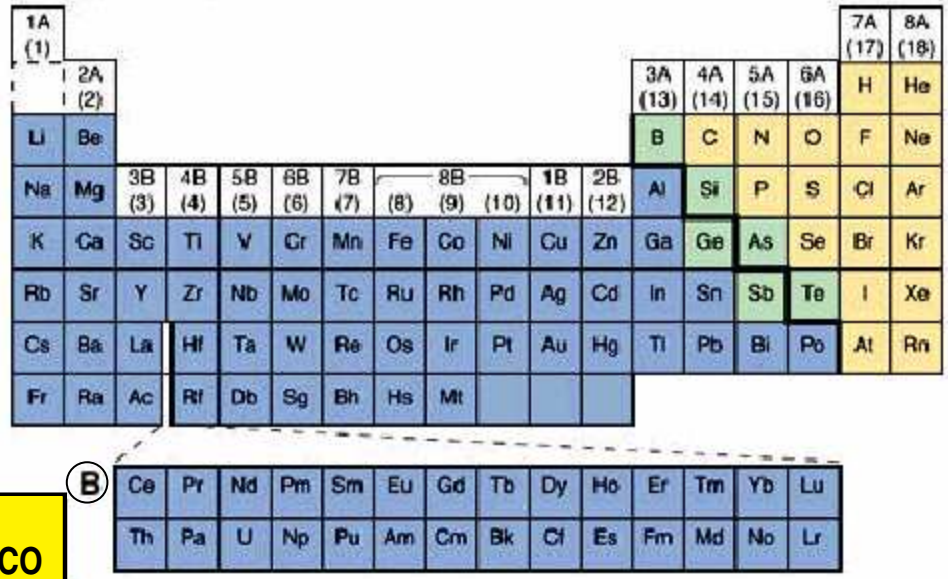
I Modelli del Legame Chimico

- Proprietà Atomiche e Legami Chimici

- Il Modello del Legame Ionico

Confronto Generale tra Metalli e Nonmetalli

- Metalli
- Nonmetalli
- Metalloidi



PROPRIETA'	ATOMO METALLICO	ATOMO NONMETALLICO
Dimensione	Più grosso	Più piccolo
Z_{eff}	Più basso	Più alto
IP	Più basso	Più alto
EA	Più basso	Più alto

A Valori relativi delle proprietà atomiche lungo i periodi

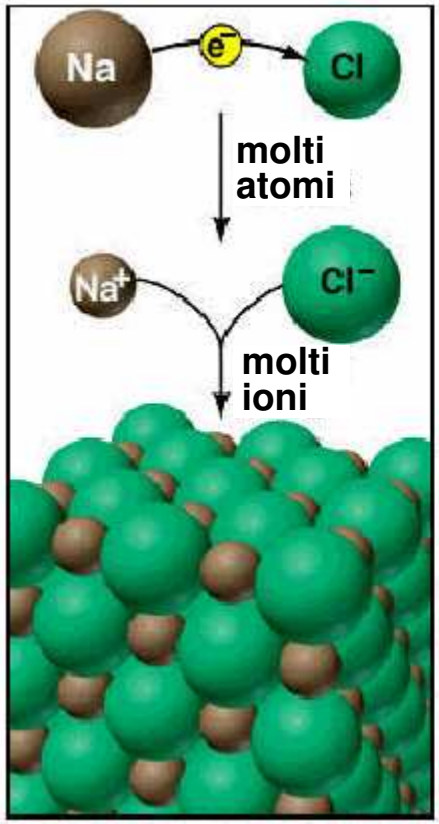
I Tre Modelli di Legame Chimico

1. **Trasferimento di Elettroni e legame ionico**: si verifica tra atomi con una grossa differenza nella tendenza ad acquistare o perdere elettroni. I metalli cedono elettroni a non-metalli, ioni di carica opposta si attraggono per formare un esteso reticolo.

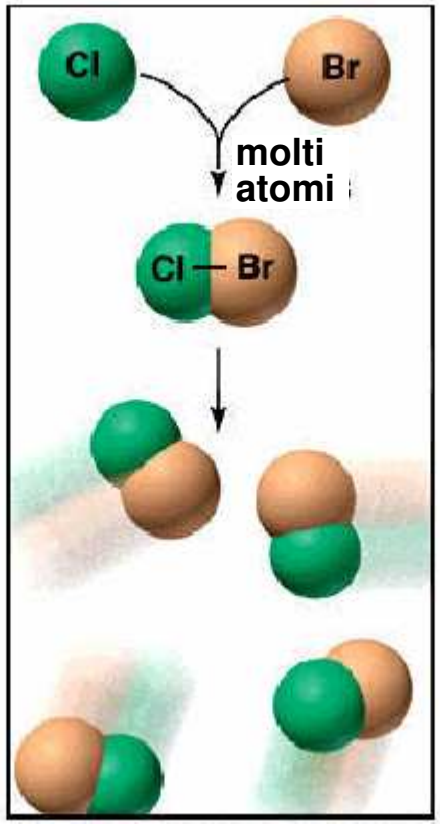
2. **Condivisione di elettroni e legame covalente**: si verifica tra atomi con una piccola differenza nella tendenza ad acquistare o perdere elettroni – normalmente tra due nonmetalli. Ciascun atomo trattiene i suoi elettroni di valenza e ne attrae un altro.

3. **Accumulo di elettroni e legame metallico**. Gli elettroni esterni sono schermati da quelli interni. Tutti gli atomi condividono i loro elettroni in un mare che fluttua attorno agli ioni metallici (nucleo + elettroni interni). Gli elettroni nel legame metallico sono delocalizzati.

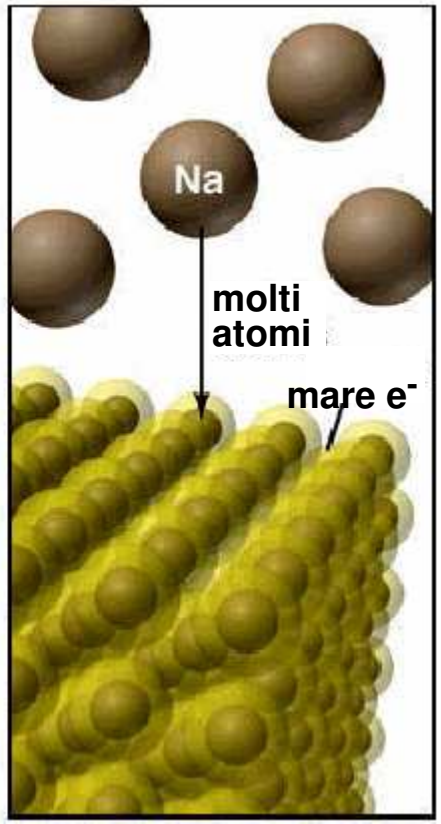
I Tre Modelli di Legame Chimico



A Legame ionico



B Legame covalente



C Legame metallico

Formule di Lewis (Punto-Elettrone) per gli Elementi del 2° & 3° Periodo

Periodo	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^5
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Nella struttura a punti (elettroni), i punti attorno al simbolo rappresentano gli elettroni di valenza dell'atomo. Per tutti gli elementi dei gruppi principali:

1. Prendere il numero del gruppo A, che dà il N° di elettroni di valenza.
2. Disporre 1 punto alla volta sui quattro lati del simbolo.
3. Appaiare i punti fino ad esaurirli tutti.

Ulteriori Regole per la Scrittura delle Formule di Lewis

1. Per un metallo, il numero totale di punti è il numero di elettroni che l'atomo perde nel formare un catione.

2. Per un nonmetallo, il numero di punti spaiati è il numero di elettroni che si appaiano per acquisto o condivisione di elettroni.

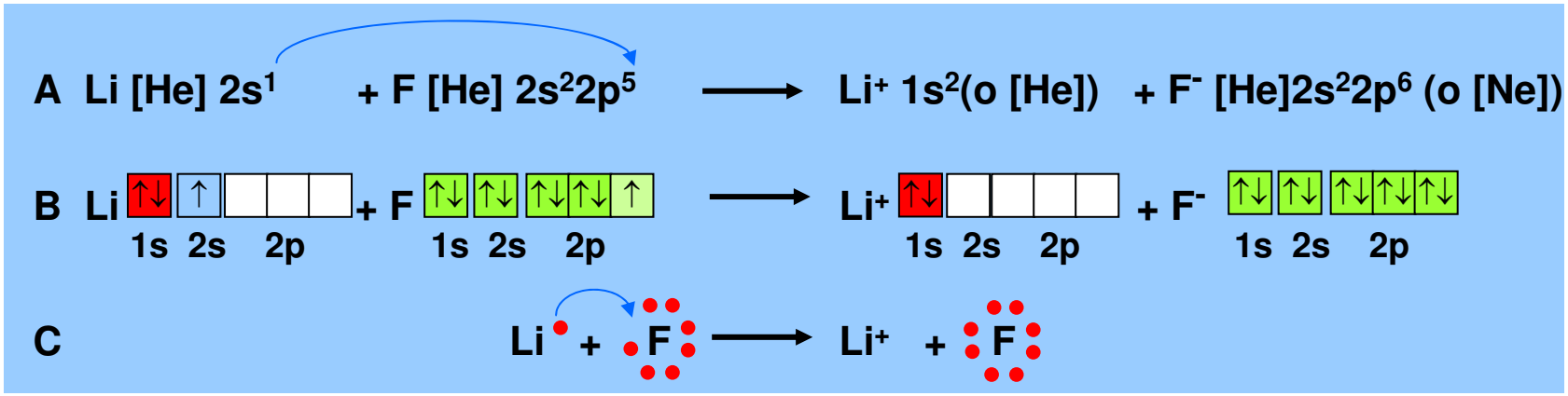
3. Il numero di punti spaiati uguaglia o la carica negativa dell'anione dell'atomo o il numero di legami covalenti che questo forma.

Legame Ionico e Regola dell'Ottetto

Regola dell'Ottetto : Quando gli atomi si legano, perdono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere uno strato esterno di 8 elettroni. Funziona per elementi del 2° periodo e per una gran parte degli altri in composti semplici.

Gli atomi tendono a perdere o acquistare elettroni per assumere la configurazione del gas nobile più vicino.

Formazione di Li^+ e F^- per Trasferimento Elettronico

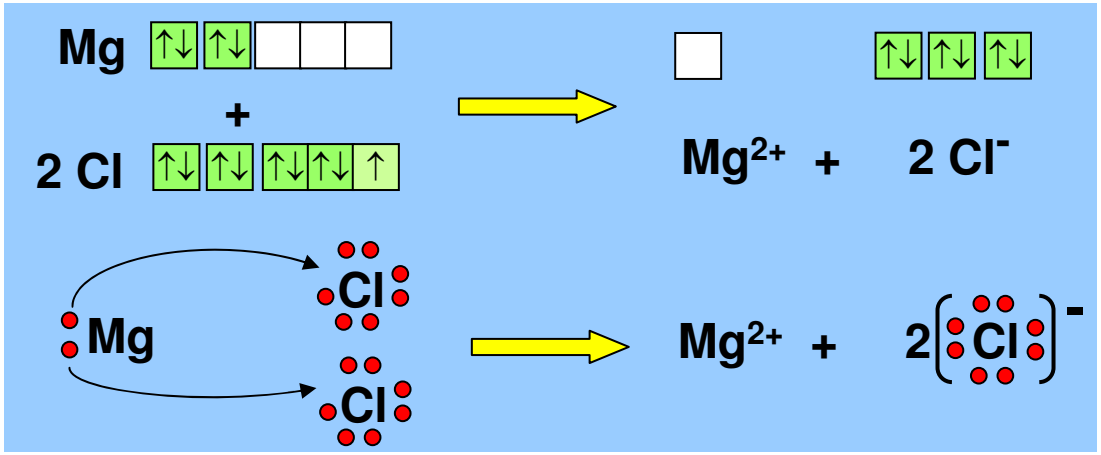


Descrizione della Formazione di Ioni mediante i Diagrammi Orbitalici e la Simbologia a Punti

Problema: Utilizzare i diagrammi orbitalici a riquadri e le strutture di Lewis per rappresentare la formazione degli ioni magnesio e cloruro a partire dagli atomi, e determinare la formula del composto.

***Piano*:** Disegnare i diagrammi orbitalici per Mg e Cl. Per riempire i livelli esterni il Mg perde 2 elettroni, e il Cl acquista 1 elettrone.

Perciò, è richiesto l'impiego di due atomi di Cl per ogni atomo di Mg.

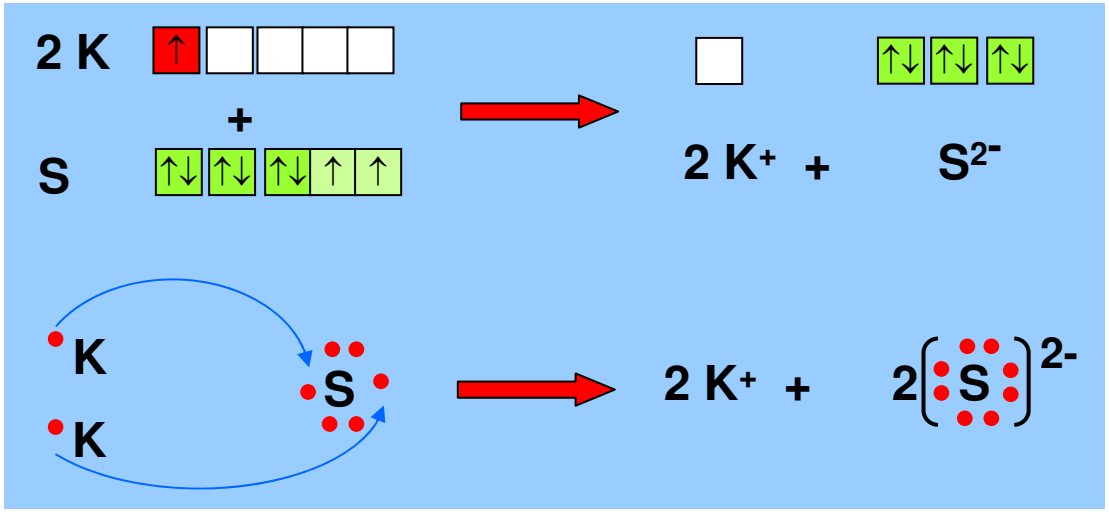


Descrizione della Formazione di Ioni con Diagrammi Orbitalici e Simbologia a Punti - II

Problema: Utilizzare i diagrammi orbitalici a riquadri e le strutture di Lewis per rappresentare la formazione degli ioni potassio e sulfuro dagli atomi, e determinare la formula del composto.

***Piano*:** Disegnare i diagrammi orbitalici per K e S. Per riempire i livelli esterni lo zolfo acquista 2 elettroni e il K perde 1 elettrone.

***Soluzione*:**



Considerazioni Energetiche nella Formazione di un Legame Ionico

Formazione di LiF (s) dagli elementi:

1. Per far perdere 1 mole di elettroni ad 1 mole di Li è necessaria un'energia pari al potenziale di 1ª ionizzazione del Li. $IE_1 = 520\ kJ$

2. Per far acquistare 1 mole di elettroni ad 1 mole di F è necessaria un'energia pari all'affinità elettronica del F. $EA = -328\ kJ$

$$IE_1 + EA = 520\ kJ + -328\ kJ = 192\ kJ$$

La formazione degli ioni isolati non è energeticamente favorevole. Al contrario un'elevata quantità di energia viene rilasciata quando gli ioni gassosi Li^+ e F^- si combinano per formare il composto LiF in fase gassosa:

$$Li^+ (g) + F^- (g) \rightarrow LiF (g) \qquad \Delta H° = -755\ kJ$$

Energia Reticolare

LiF non si trova a temperatura ambiente come molecola in fase gassosa. Esso esiste come solido cristallino condensato.

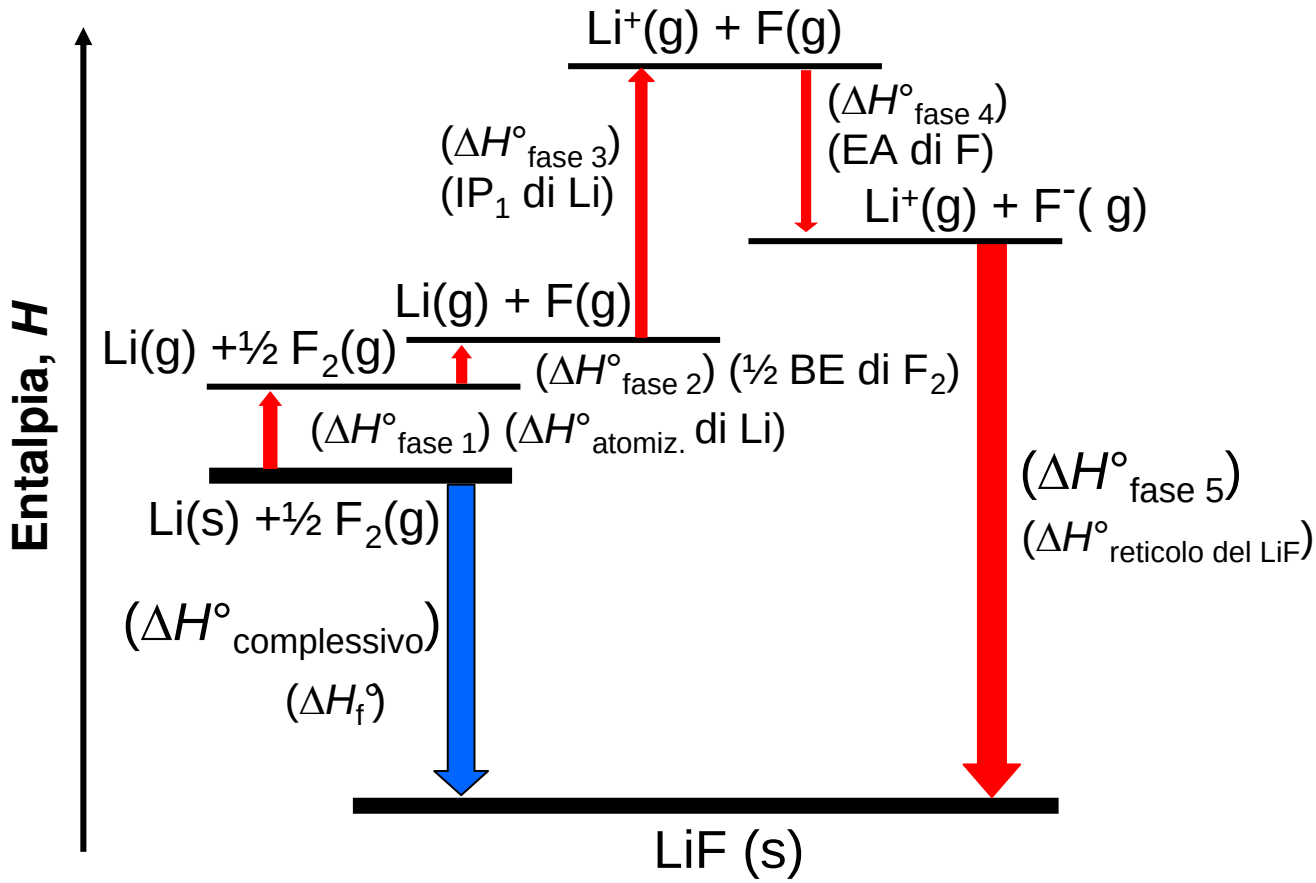
Una quantità di energia ancora più elevata viene rilasciata quando gli ioni gassosi si condensano organizzandosi nello stato solido:

$$Li^+ (g) + F^- (g) \rightarrow LiF (s) \qquad \Delta H° = -1050\ kJ$$

energia reticolare

L' ***energia reticolare*** è l'entalpia rilasciata quando 1 mole di ioni gassosi si condensa in un solido ionico (reticolo perfetto).

Ciclo di Born-Haber per la Formazione di LiF



Energia Reticolare dal Ciclo di Born-Haber (cont.)

Se si conosce la variazione di entalpia per la reazione di formazione:

$$\mathbf{Li(s) + 1/2\ F_2\ (g) \rightarrow\ LiF(s)\quad \Delta H^\circ_{compl.} = -\ 617\ kJ}$$

e sono note le variazioni di entalpia per ogni singola fase (1-4) nel ciclo di Born-Haber, si può calcolare l'energia reticolare.

$$Li^+\ (g) + F^-\ (g)\ \rightarrow\ LiF\ (s) \qquad \Delta H^\circ = ?$$

Deduzione dell'Energia Reticolare dal Ciclo di Born-Haber

(fase 1) $Li(s) \rightarrow Li(g)$ $\Delta H°$ (1)= 161 *kJ*

(fase 2) Convertire F_2 in 2 atomi di F

$1/2\ F_2\ (g) \rightarrow F(g)$ $\Delta H°$ (2) = 1/2 Energia di legame F_2 = 1/2 (159 *kJ*) = 79.5 *kJ*

(fase 3) Allontanare l'elettrone 2s da Li a dare Li^+

$Li(g) \rightarrow Li^+(g) + e^-$ $\Delta H°$ (3) = IE_1 = 520 *kJ*

(fase 4) Aggiungere un elettrone a F per formare F^-

$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$ $\Delta H°$ (4) = *EA* = -328 *kJ*

(fase 5) Formazione del solido cristallino dagli ioni gassosi

$Li^+(g) + F^-(g) \rightarrow LiF(s)$ $\Delta H°$ LiF = energia reticolare

Risolvendo per l'Energia Reticolare

Ora sommando le energie per le fasi (1)-(5) si recupera la variazione di energia:

$$\Delta H°_f = 161 + 79.5 + 520 - 328 + \Delta H°_{LiF}$$
$$= - 617\ kJ$$

E risolvendo per l'energia reticolare (fase 5) dalla legge di Hess:

$$\Delta H°_{LiF} = \Delta H_f - [\Delta H°(1) + \Delta H°(2) + \Delta H°(3) + \Delta H°(4)]$$

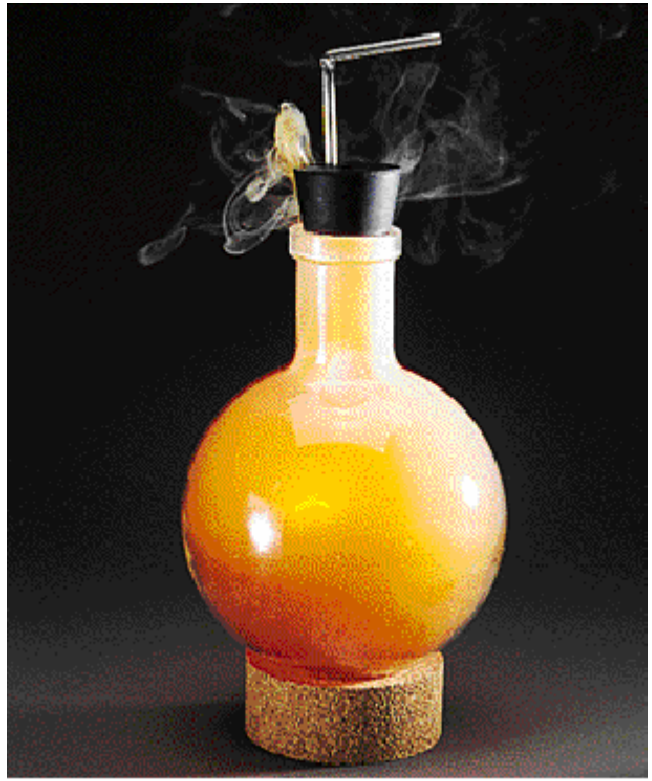
$$\Delta H°_{LiF} = - 617\ kJ/mol - [\ 161\ kJ/mol + 79.5\ kJ/mol + 520\ kJ/mol + + (\ -328\ kJ/mol)]$$

$$\Delta H°_{LiF} = - 1050\ kJ/mol$$

L'energia reticolare rende possibile il trasferimento elettronico sfavorevole!

Reazione di Na e Br_2 a Formare NaBr

Gli Elementi



In Reazione!

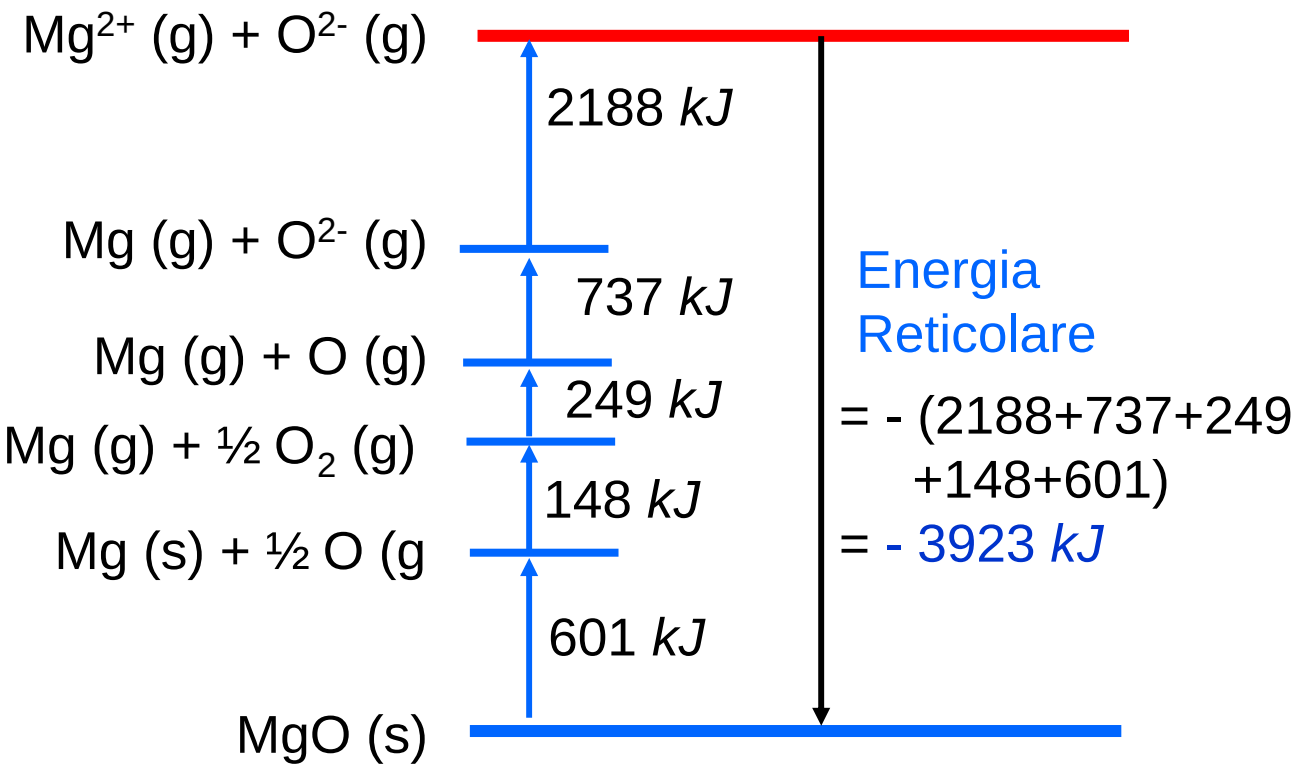
Energia Reticolare per MgO

$Mg(s) \rightarrow Mg(g)$	$\Delta H°_{atom} = 148\ kJ/mol$
$Mg(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + 2e^-$	$\Delta H° = IE_1 + IE_2 = 738\ kJ + 1450\ kJ$
	$\Delta H° = 2188\ kJ$
$O(g) + e^- \rightarrow O^-(g)$	$\Delta H° = EA_1 = -141\ kJ$
$O^-(g) + e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	$\Delta H° = EA_2 = 878\ kJ$
$O(g) + 2\ e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	$\Delta H° = EA_1 + EA_2 = 737\ kJ$
$1/2\ O_2(g) \rightarrow O(g)$	$\Delta H°$ = 1/2 Energia di legame di O_2
	$\Delta H° = 1/2 \times 498\ kJ/mol = 249\ kJ$

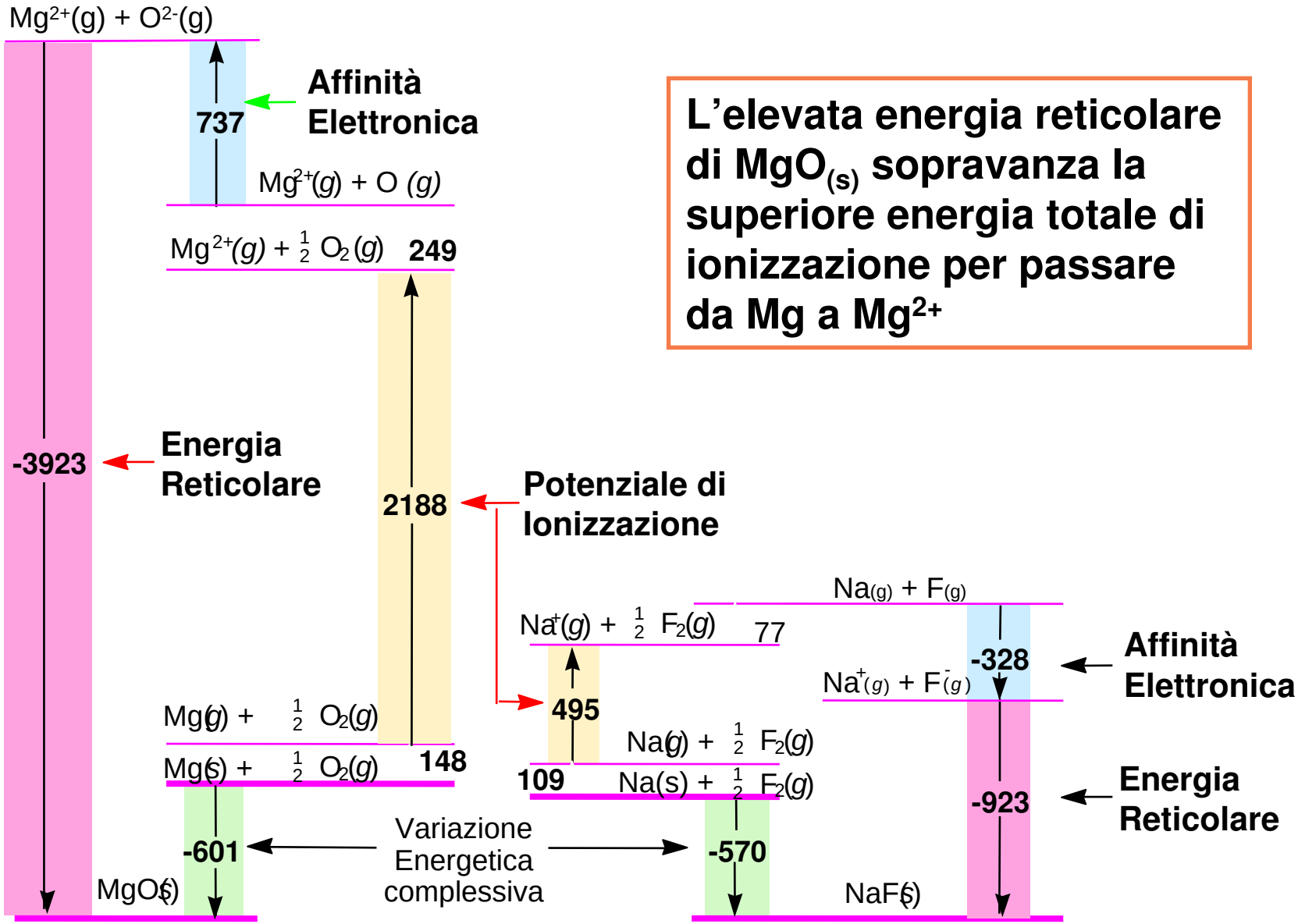
Benché le varie fasi siano endotermiche, la fase di formazione del reticolo (non riportata) con un $\Delta H°_{MgO} = -3923\ kJ/mol$ è così esotermica che la formazione complessiva di MgO è esotermica.

In effetti bruciando Mg all'aria, $\Delta H°_f$ di MgO(s) = - 601 *kJ/mol*.

Calcolo dell'Energia Reticolare di MgO dal Ciclo di Born-Haber



Energetica della Formazione di MgO e NaF



L'elevata energia reticolare di $MgO_{(s)}$ sopravanza la superiore energia totale di ionizzazione per passare da Mg a Mg^{2+}

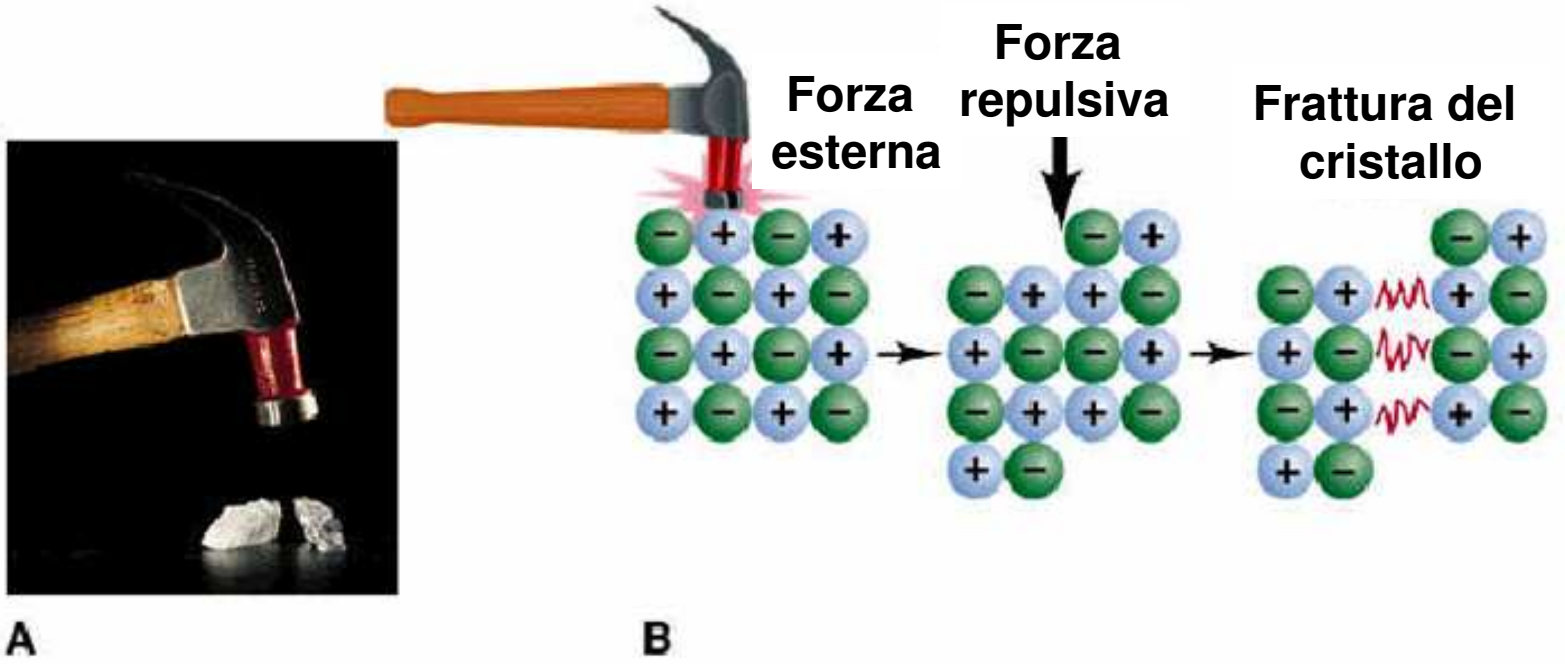
Proprietà Fisiche dei Composti Ionici

1. I composti ionici sono:
    a. Duri (non si incidono facilmente)
    b. Rigidi (non si flettono)
    c. Fragili (si rompono senza deformarsi)

2. Conducono l'elettricità in soluzioni acquose ma in stato solido sono generalmente buoni isolanti (a bassa temperatura).

3. Presentano elevate temperature di fusione. Si deve superare l'energia reticolare per formare le coppie ioniche (→ processo altamente endotermico). I composti ionici normalmente esistono in stato solido con cariche alternate positive e negative.

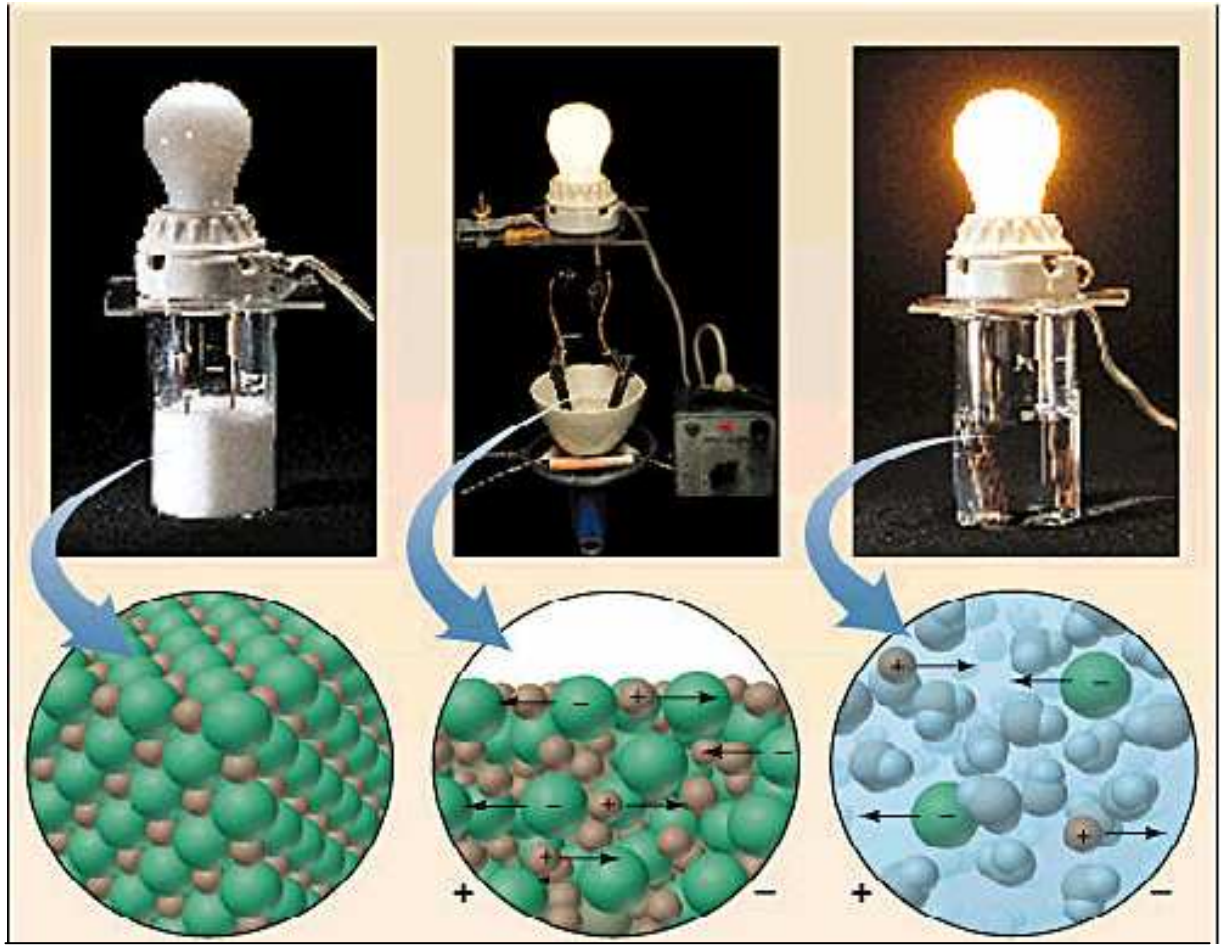
Forze Elettrostatiche e Origine delle Fratture in Composti Ionici



Punti di Fusione e di Ebollizione di Alcuni Composti Ionici

Composto	*mp*(°C)	*bp*(°C)
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
$MgCl_2$	714	1412
KBr	734	1435
$CaCl_2$	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600

Conducibilità Elettrica di Composti Ionici

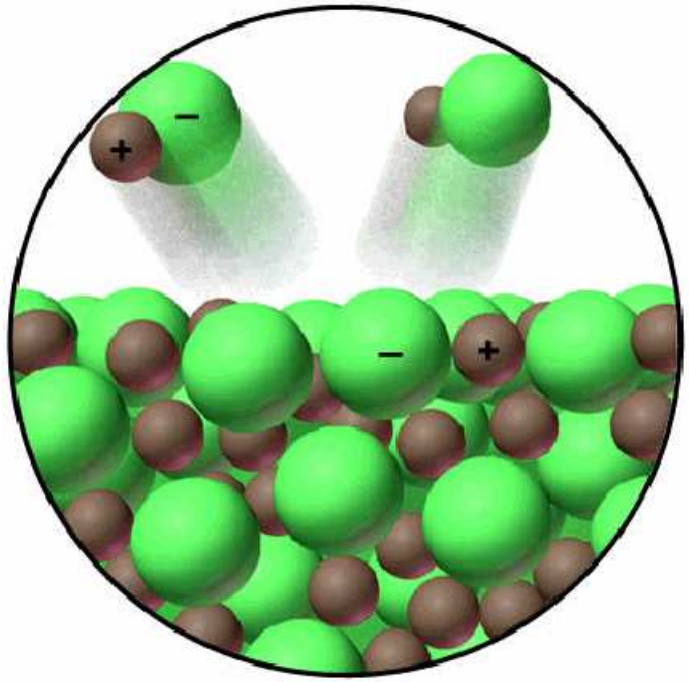


A Composto ionico solido

B Composto ionico fuso

C Composto ionico sciolto in acqua

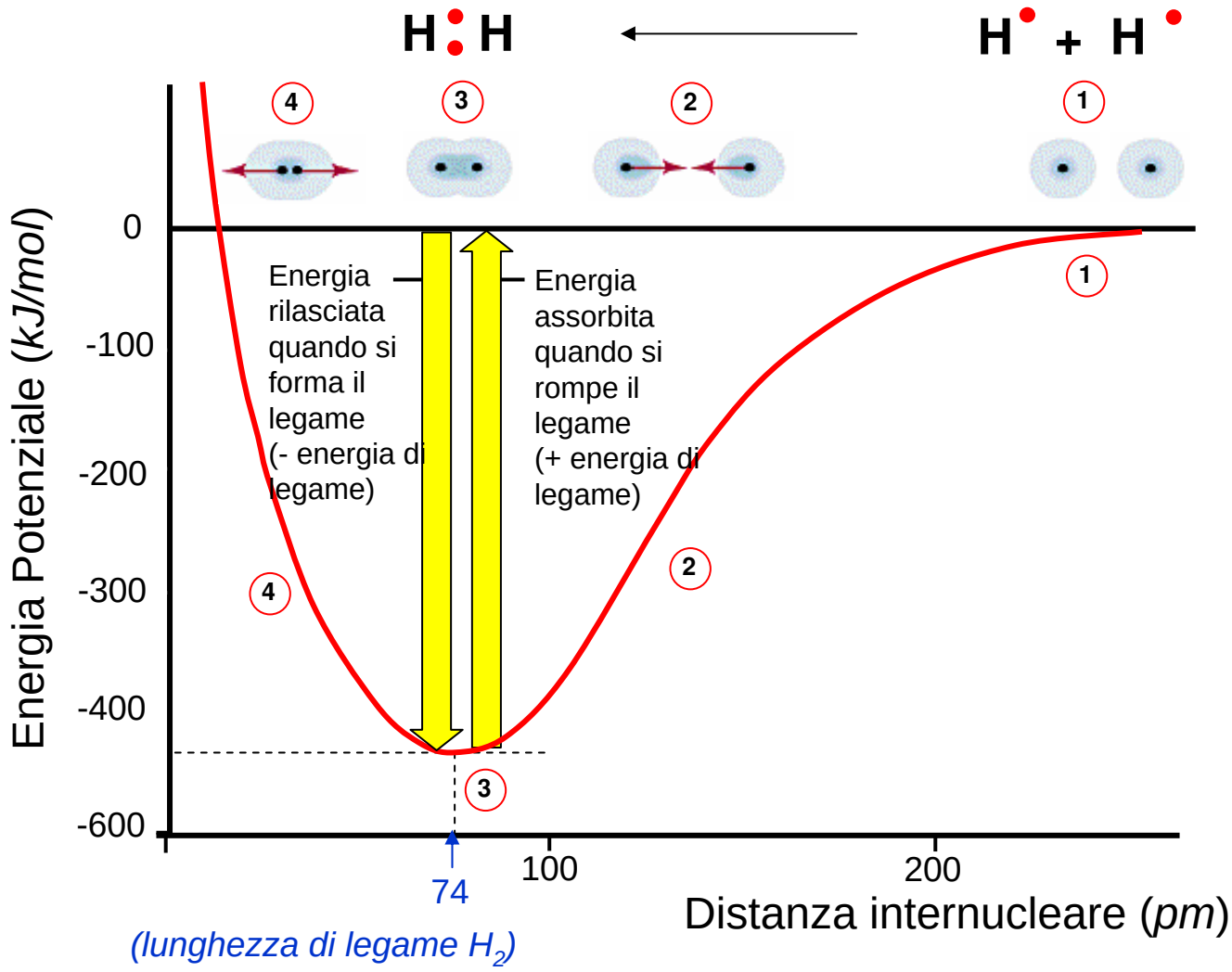
Gassificazione di un Composto Ionico



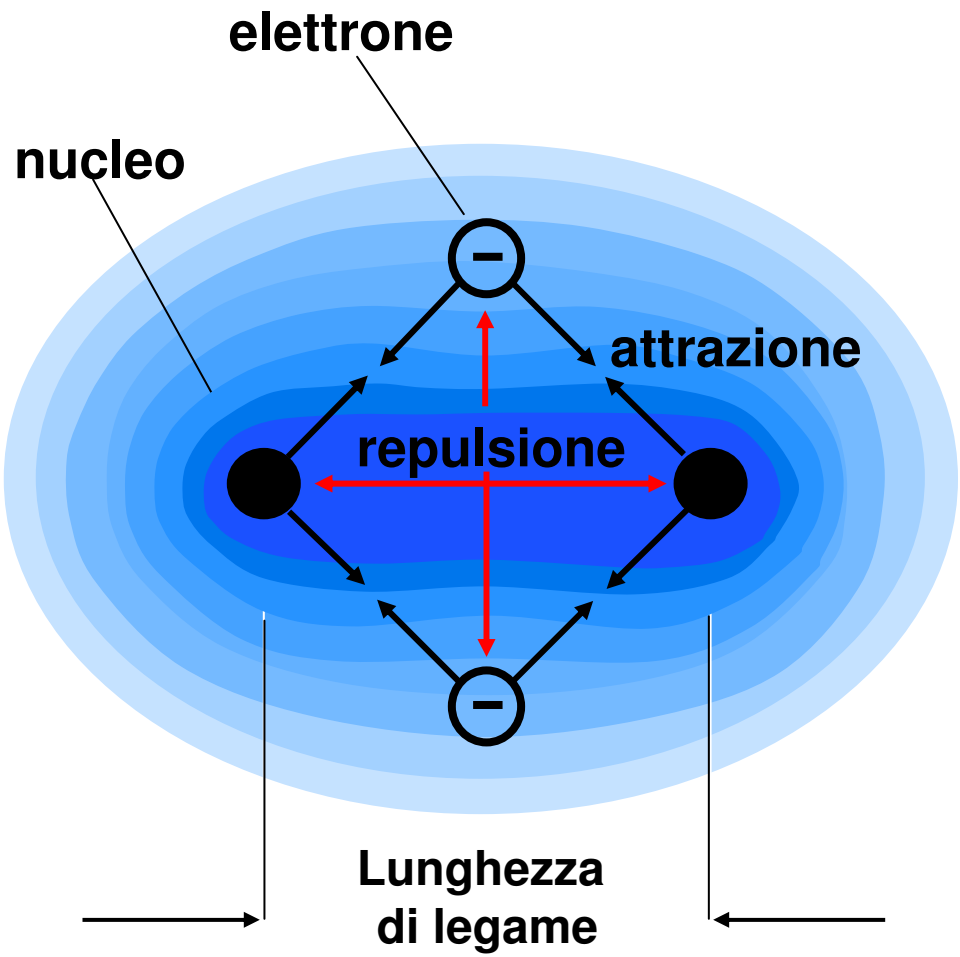
Il gas che sovrasta un solido ionico ad alta temperatura è costituito da molecole (coppie ioniche).

- Il Modello del Legame Covalente

Legame Covalente nell'Idrogeno, H_2



Forze Attrattive e Repulsive nel Legame Covalente



Legame e Coppie Elettroniche (Lone-Pairs)

- Nel legame covalente, ciascun atomo raggiunge il riempimento del livello energetico condividendo gli elettroni. Pertanto si devono “contare” le coppie elettroniche condivise come se appartenessero totalmente agli atomi.

- La coppia elettronica condivisa è rappresentata da un coppia di punti o da una linea che stanno ad indicare il legame.

H:H or H-H

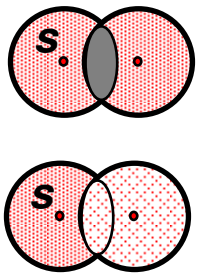
Legame (Bond)

O.M. Leganti ed Antileganti *sigma*

ψ (VB) = ψ(1s)A + ψ(1s)B
(combinazione legante)

ψ^* (VB) = ψ(1s)A - ψ(1s)B
(combinazione antilegante)

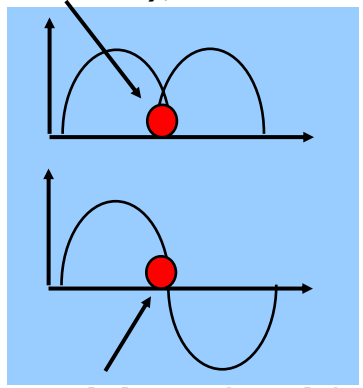
H-H



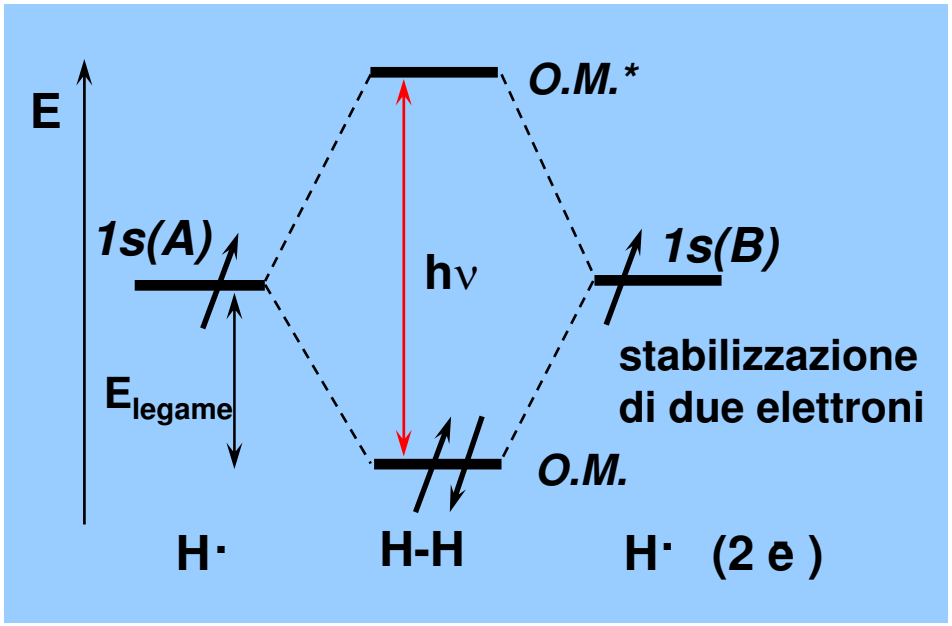
Sovrapposizione in fase (costruttiva), d.e. aumenta

sσ
gerade

sσ*
ungerade



Sovrapposizione fuori fase (distruttiva), nodo



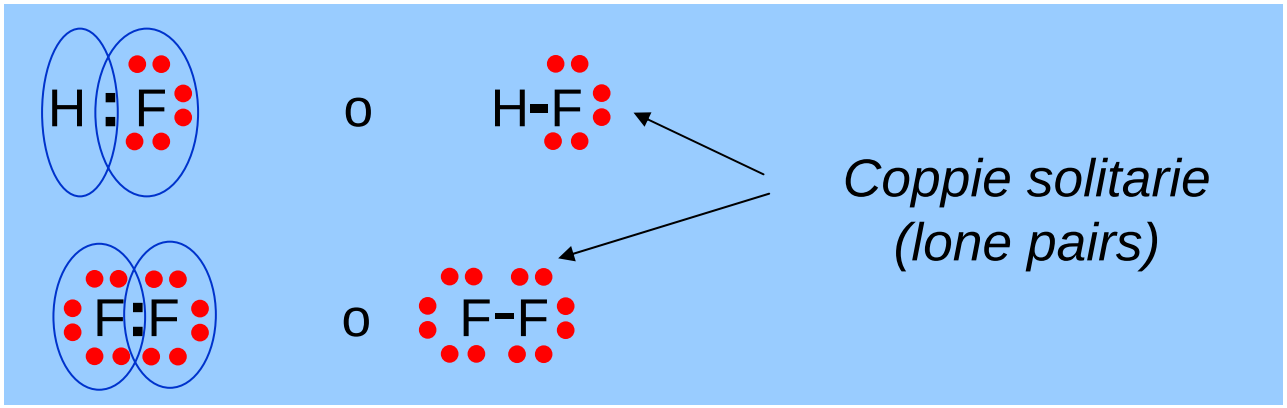
O.L. = (N° e⁻ $OM_{leganti}$ - N° e⁻ $OM_{antileganti}$)

O.L. = (2 - 0)/2 = 1

Rappresentazione di Lewis (Punti-Elettroni) del Legame Covalente

Una coppia elettronica che appartiene allo strato di valenza di un atomo ma non è implicata nel legame è detta “coppia solitaria (lone pair)”.

La coppia di legame in HF riempie lo strato esterno dell’atomo H e, assieme alle 3 coppie elettroniche sul F, riempie lo strato esterno dell’atomo F.



Tipi di Legami e Ordine di Legame

Ordine di Legame = N° di elettroni condivisi fra qualsiasi coppia di atomi legati diviso due.

Il legame covalente in H_2 , HF e F_2 è costituito da una singola coppia elettronica di legame.

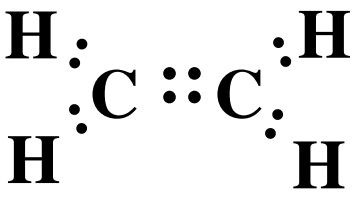
Un legame singolo ha un ordine di legame di uno (O.L. = 1).

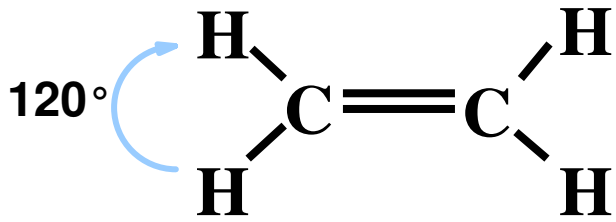
I legami singoli sono molto comuni, ma molte molecole possiedono anche legami multipli (O.L. = 2, 3) e talvolta legami con ordine di legame frazionario (O.L. = 1/2, 2/3).

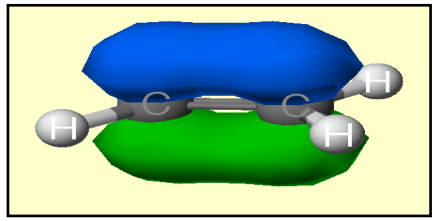
Legami Multipli

Legame multiplo: due o più coppie elettroniche condivise tra due atomi legati tra loro covalentemente. I legami multipli si incontrano frequentemente tra atomi C, O, N, o S.

Doppio legame: due coppie di legame (4 elettroni in totale) condivisi tra i due atomi. L'ordine di legame è 2.



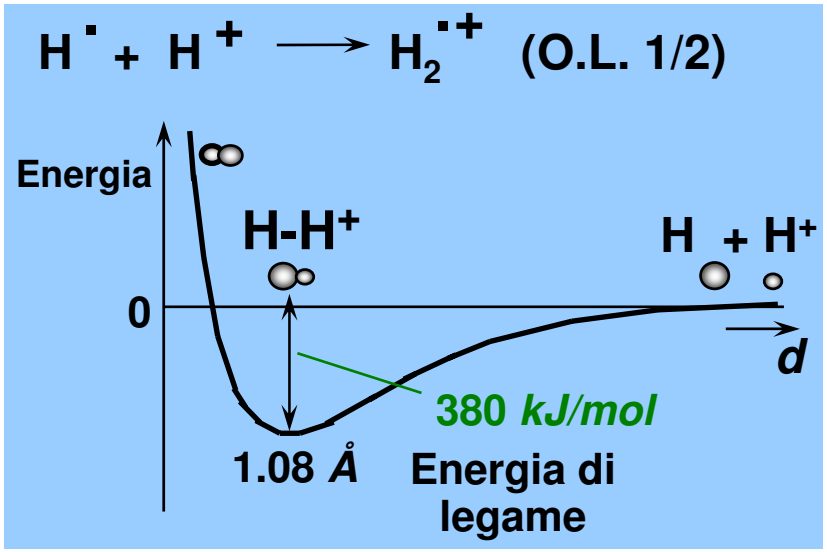


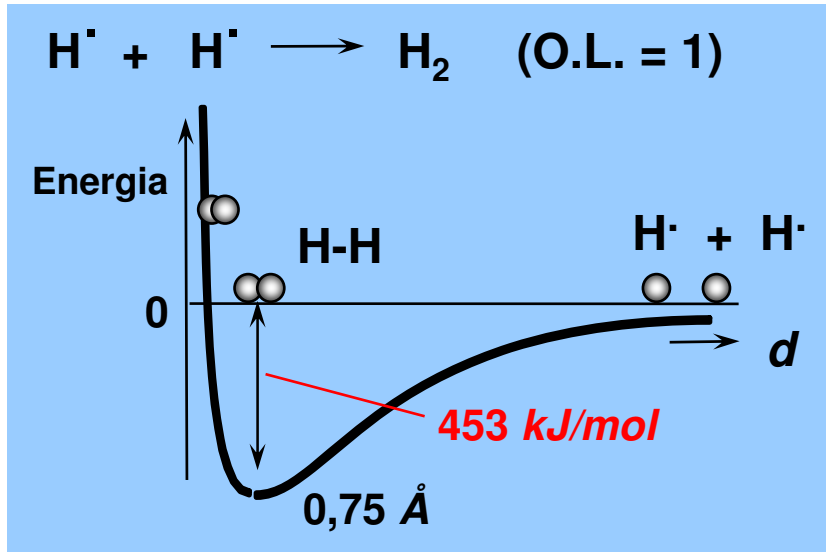


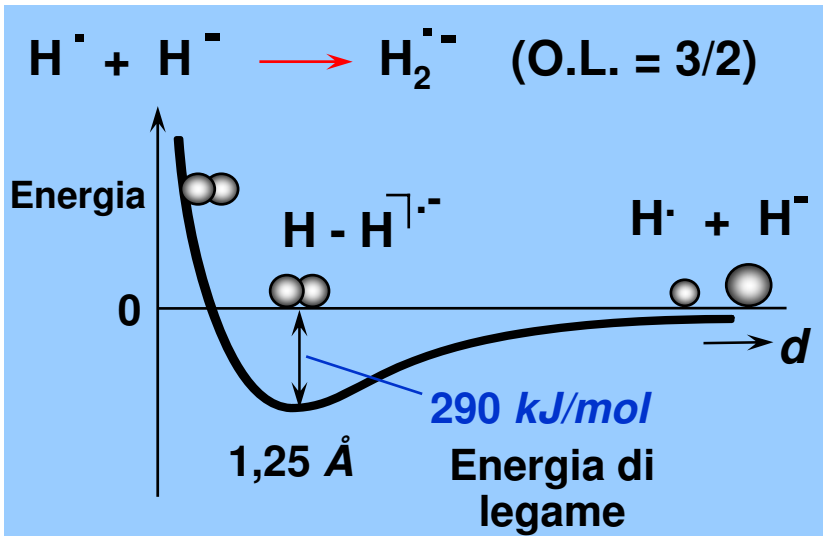
Triplo legame: è costituito da 3 coppie di legame, due atomi condividono 6 elettroni. L'ordine di legame è 3.

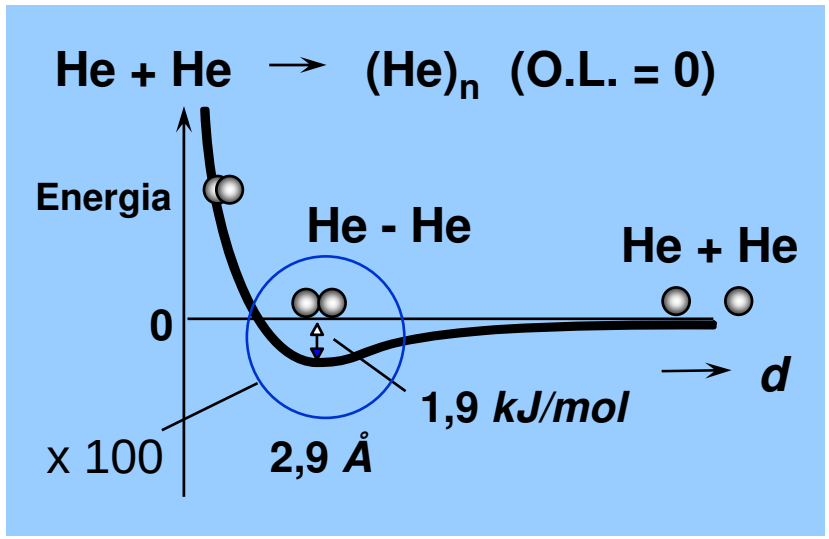
:N:::N: IN≡NI

Legami a 1, 2, 3 e 4 Elettroni



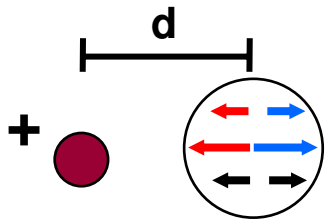






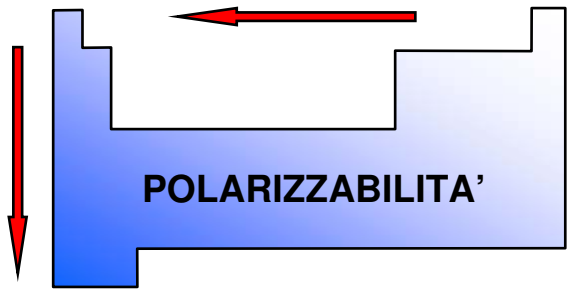
Polarizzabilità di Atomi e Molecole

La Polarizzabilità (α) è la capacità di un atomo o molecola di deformare la distribuzione elettronica più esterna in presenza di un campo elettrico (generato da ioni o molecole polari).



$$E_{att} = \frac{-Z^2 \cdot \alpha \cdot e^2}{2 \cdot r^2} \propto \frac{1}{r^4}$$

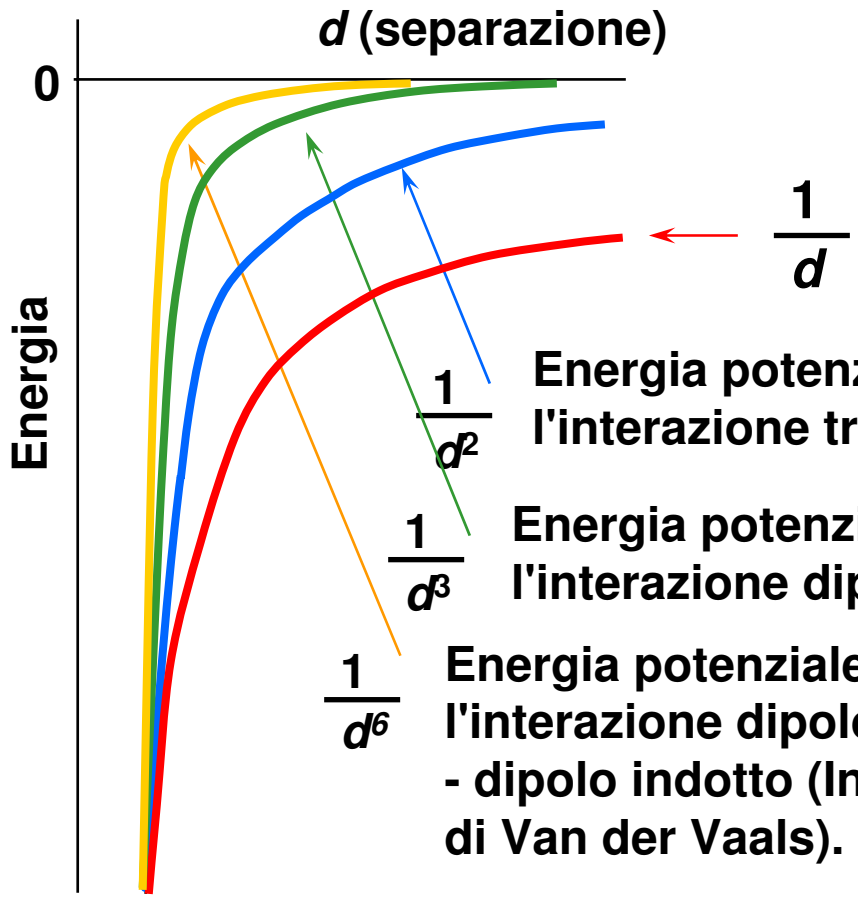
Andamenti Periodici



Polarizzabilità statica media per atomi nello stato fondamentale (10^{-14} cm^{-1})

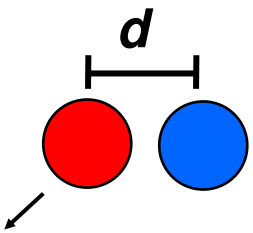
H	0.667													He	0.2
Li	24.3	Be	5.6	B	3.03	C	1.76	N	1.10	O	0.80	F	0.56	Ne	0.4
Na	23.6	Mg	10.6	Al	8.34	Si	5.38	P	3.63	S	2.9	Cl	2.18	Ar	1.6
K	43.4	Ca	22.8	Ga	8.1	Ge	6.1	As	4.3	Se	3.8	Br	3.1	Kr	2.5
Rb	47.,3	Sr	27.6	In	10.2	Sn	7.7	Sb	6.6	Te	5.5	I	5.5	Xe	4.0

Interazioni Intermolecolari
(Dipendenza dalla Distanza)



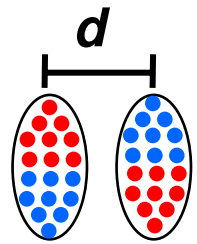
Energia potenziale per l'interazione tra ioni

$$E \propto \frac{-q_A \cdot q_B}{d^2}$$



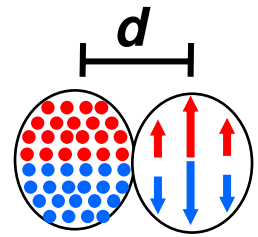
Energia potenziale per l'interazione dipolo-dipolo

$$E \propto \frac{-\mu_A \cdot \mu_B}{d^3}$$



Energia potenziale per l'interazione dipolo indotto - dipolo indotto (Interazione di Van der Vaals).

$$E \propto \frac{-\mu_A^2 \cdot \mu_B^2}{d^6}$$



Energia di Legame

La forza di un legame dipende dall'entità con cui le attrazioni superano le repulsioni.

Energia di Legame (*BDE* = Bond dissociation energy) = energia necessaria a spezzare l'attrazione netta tra due atomi in un legame e formare atomi o aggregati di atomi senza separazione di carica (**rottura omolitica**). L'energia di legame è definita come la variazione di entalpia per rompere il legame in 1 mole di gas.

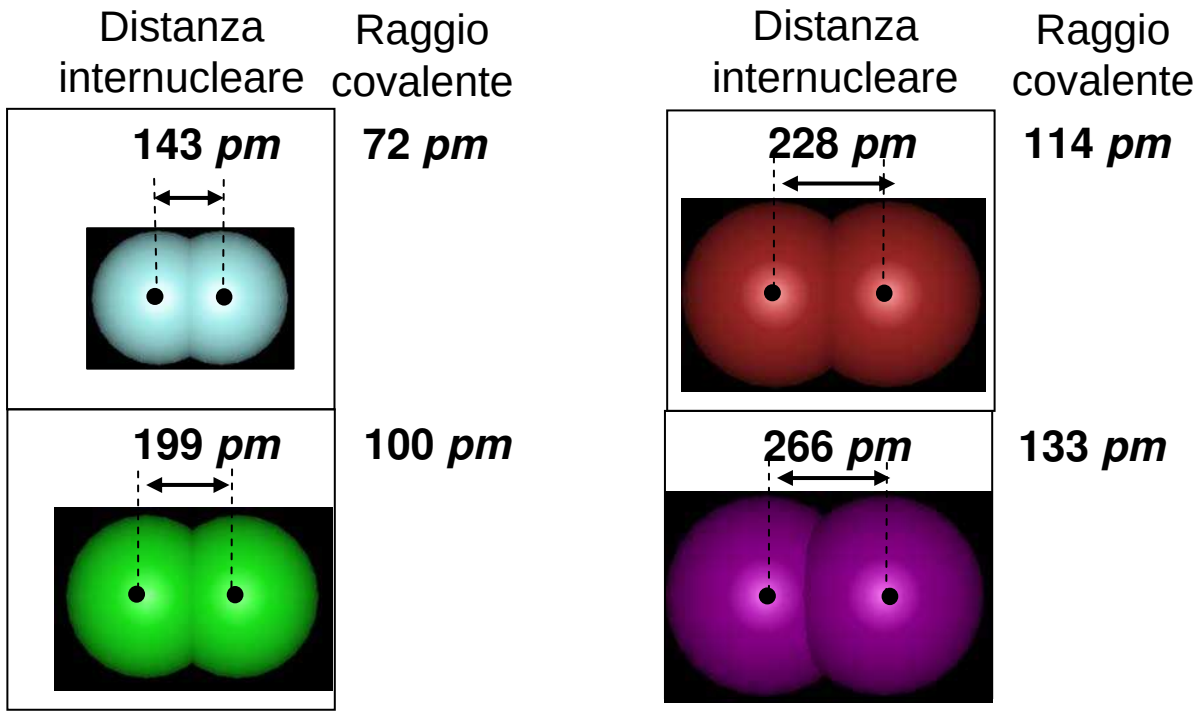
La rottura di un legame è sempre endotermica:

$$A\text{-}B\ (g) \rightarrow A(g) + B(g) \qquad \Delta H^{\circ}_{bond\ breaking} = BE_{A\text{-}B} > 0 \text{ sempre}$$

La formazione di un legame è sempre esotermica.

Lunghezza di Legame

Lunghezza di legame = distanza tra i nuclei in due atomi legati.



Le lunghezza di legame in serie omologhe di legami aumenta all'aumentare della dimensione atomica. Così $F_2 < Br_2 < Cl_2 < I_2$

Ordine di Legame e Energia di Legame

Per una certa coppia di atomi, la lunghezza di legame *diminuisce* all'*aumentare* dell'ordine di legame. I nuclei sono spinti più vicino dall'attrazione conseguente all'aumento del numero delle coppie elettroniche.

Inoltre, anche l'energia di legame aumenta con l'ordine di legame.

In generale, **più un legame è corto più è forte**.

- Andamento nelle lunghezze di legame: C-I > C-Br > C-Cl > C-H
- Andamento nelle energie di legame: C-I < C-Br < C-Cl < C-H

Per legami singoli, i legami più lunghi sono normalmente più deboli.

Relazione tra Ordine di Legame, Lunghezza di Legame e Energia di Legame

Legame	Ordine di Legame	Lunghezza media di Legame (*pm*)	Energia Media di Legame (*kJ/mol*)
C-O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C-C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N-N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945

Esempi di Problemi

Ordinare i legami in ogni serie in ordine di lunghezza di legame e forza di legame crescenti:

(a) Si-F, Si-C, Si-O

(b) N=N, N-N, N:::N

Proprietà Fisiche di Composti Covalenti

Due tipi di forze:

1) Forti forze di legame covalente tengono assieme gli atomi in una molecola.
2) Deboli forze intermolecolari trattengono le molecole vicine in un campione macroscopico.

Quando un composto covalente fonde o bolle, le deboli forze intermolecolari sono facilmente sopravanzate dall'energia termica

→ le sostanze covalenti sono facili da fondere e bollire.

Alcuni composti consistono di reticoli macroscopici di atomi tenuti assieme da legami covalenti.

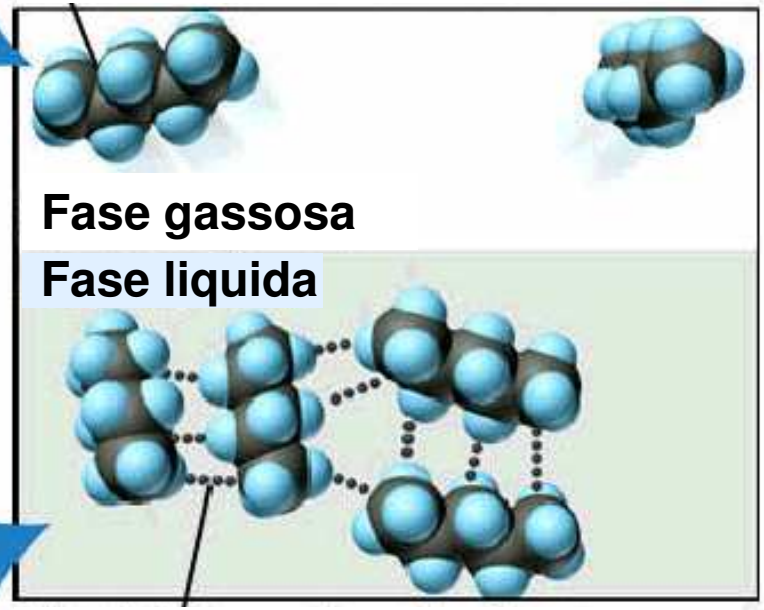
→ diamante (reticolo di legami C-C), *m.p.* = 3550 ℃.

→ quarzo (reticolo di legami Si-O), *m.p*. = 1550 ℃.

Forti Forze all'Interno delle Molecole e Deboli Forze tra Queste

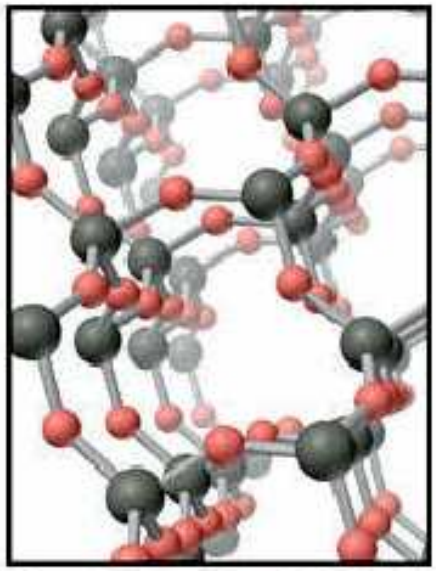
Pentano (C_5H_{12})

Forti forze di legame covalente *all'interno* delle molecole

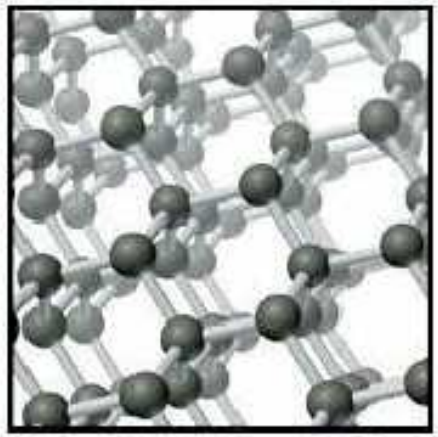


Deboli forze intermolecolari *tra* le molecole

Reticoli di Legami Covalenti in Solidi Covalenti



$(SiO_2)_n$



$(C)_n$

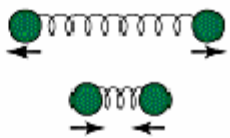
A Quarzo ● Silicio ● Ossigeno B Diamante ● Carbonio

Alti punti di fusione ed ebollizione

Alcuni Movimenti delle Molecole

MOLECOLE BIATOMICHE

Stiramento

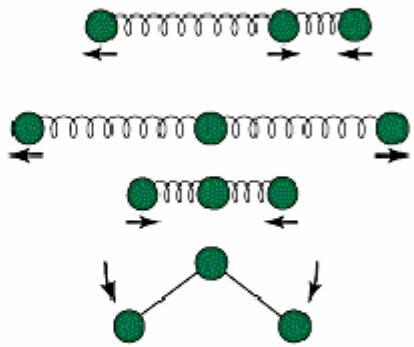


MOLECOLE LINEARI TRIATOMICHE

Stiramento asimmetrico

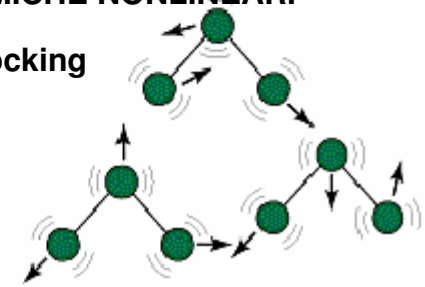
Stiramento simmetrico

Oscillazioni

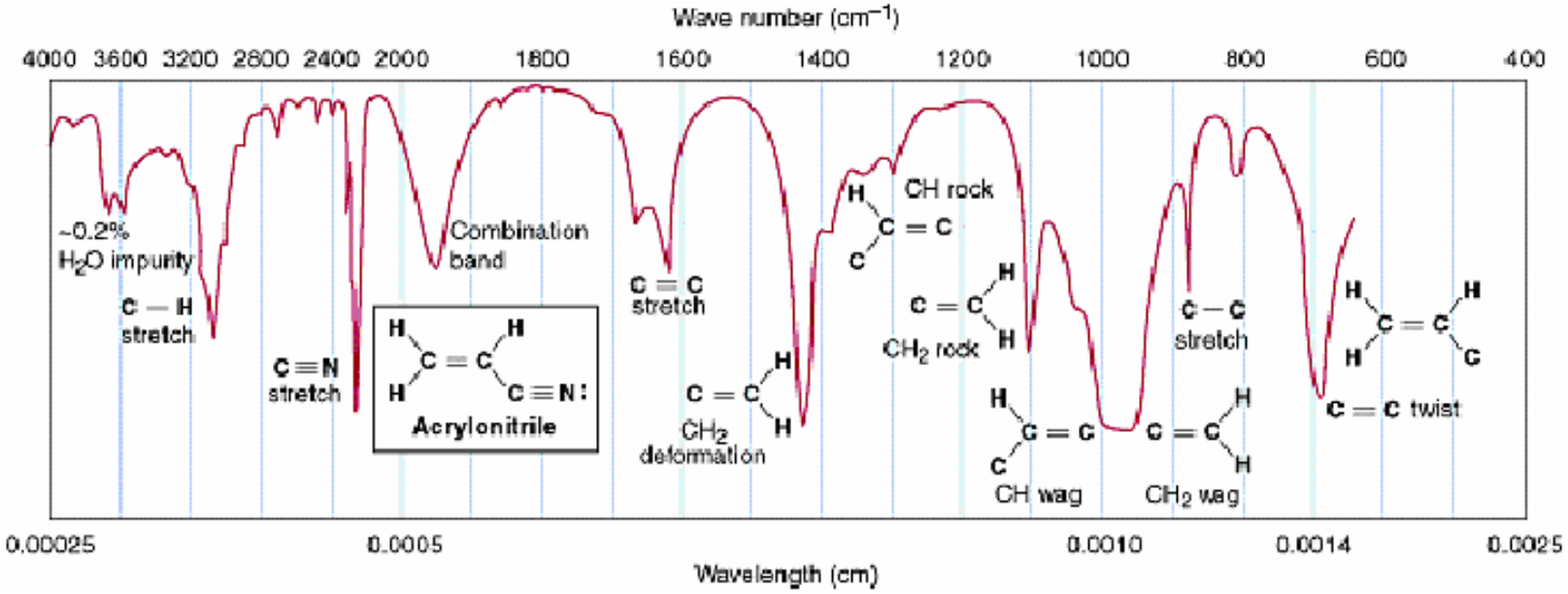


MOLECOLE TRIATOMICHE NONLINEARI

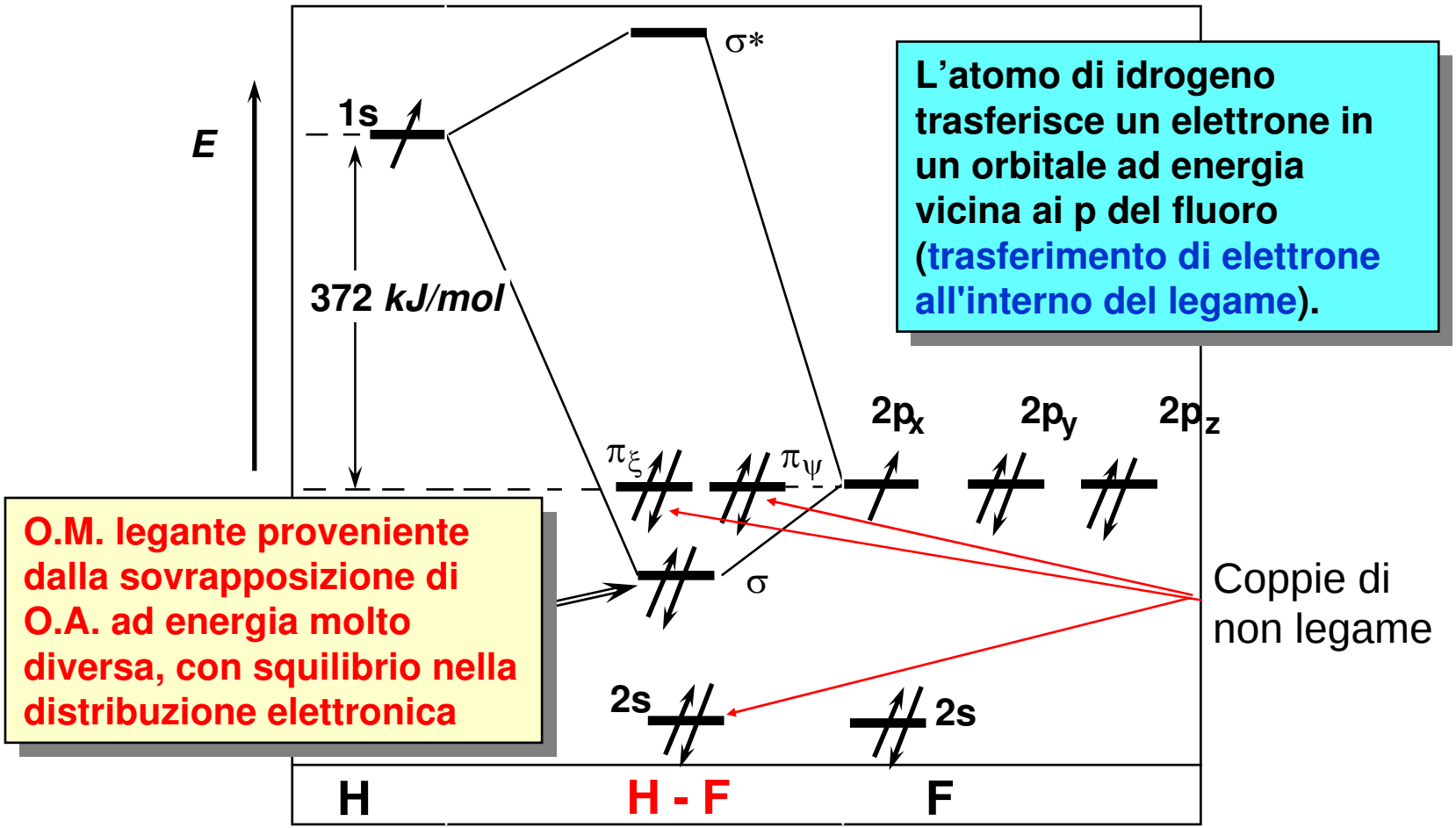
Wagging, twisting, rocking



Spettro Infrarosso dell'Acrilonitrile



Molecole Biatomiche Eteronucleari (HF)



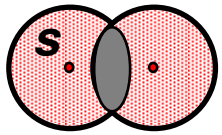
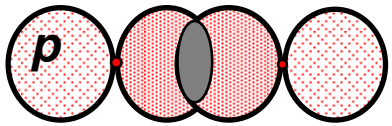
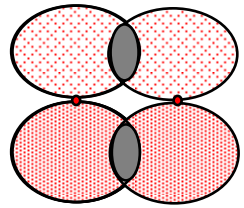
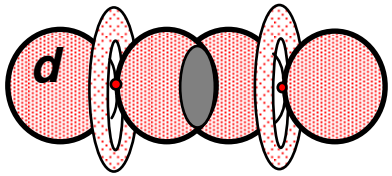
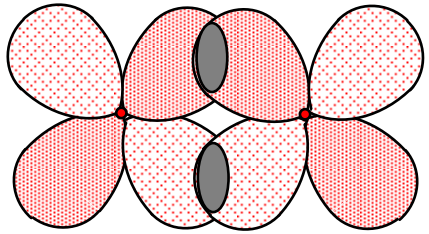
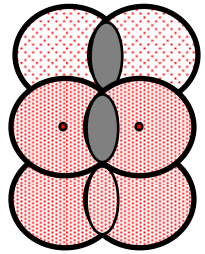
L'atomo di idrogeno trasferisce un elettrone in un orbitale ad energia vicina ai p del fluoro (trasferimento di elettrone all'interno del legame).

O.M. legante proveniente dalla sovrapposizione di O.A. ad energia molto diversa, con squilibrio nella distribuzione elettronica

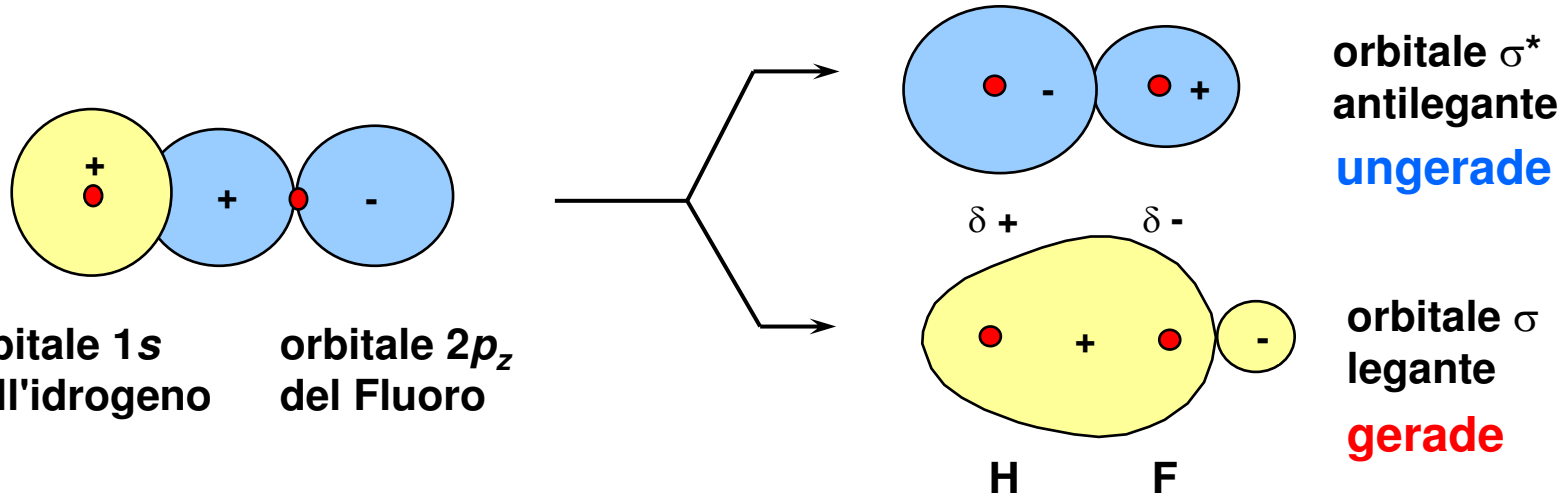
Coppie di non legame

Legami *Sigma*, *Pi-greca* e *Delta*

Un legame in una molecola deriva da sovrapposizioni positive di orbitali atomici (orbitale molecolare legante). Si classificano in funzione del numero dei piani nodali passanti per i nuclei :

	legami sigma (σ),	pi greca (π),	delta (δ)
orbitali *s*	 $s\sigma$	impossibile	impossibile
orbitali *p*	 $p\sigma$	 $p\pi$	impossibile
orbitali *d*	 $d\sigma$	 $d\pi$	 $d\delta$

Polarità di Legame

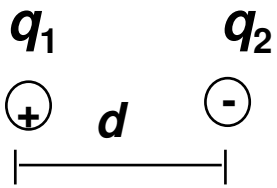


$\delta+$ $\delta-$
H - F Molecola polare nello stato fondamentale

La separazione di carica dipende dalla elettronegatività degli atomi, più sono elettronegativo e più trattengono gli elettroni di legame

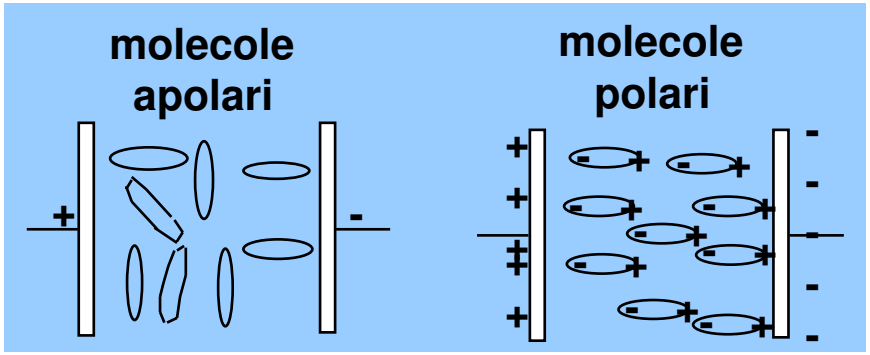
Momento dipolare : $\mu = q \cdot r$
momento elettrico generato dalla distribuzione non simmetrica della carica *q* a distanza *r*.

Momento Dipolare e Carattere Ionico di Legami

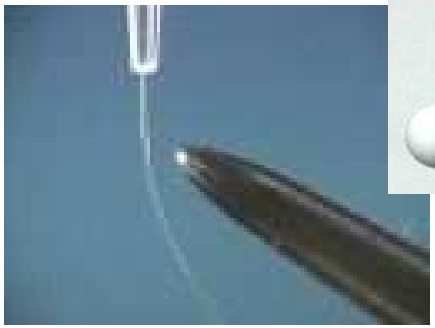


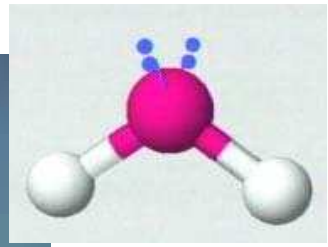
$\mu = q \times d$

Se $q = 4.8 \times 10^{-10}$ *u.e.s.* (e^-)
$d = 10^{-10}$ *m* (dist. legame)
$\mu = 4.8 \times 10^{-20}$ *u.e.s.* x m = 4.8 *debay*

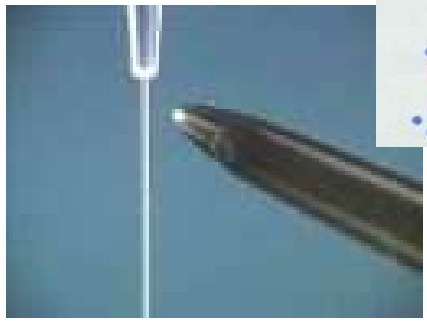


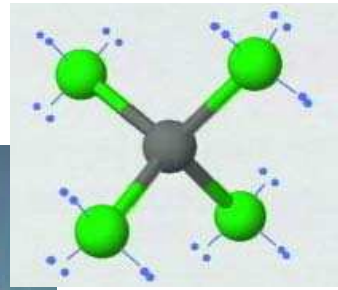
% Carattere ionico = $(\mu_{HF} / \mu_{teor.}) \times 100 = 41\%$





H_2O





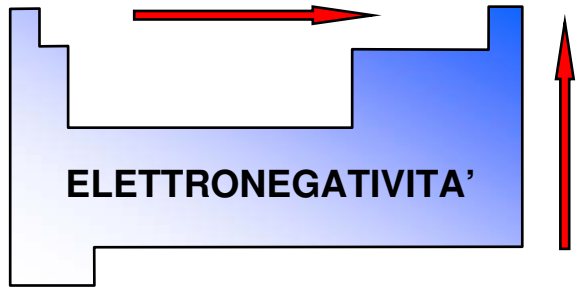
CCl_4

ELETTRONEGATIVITA'

UNA MISURA DELLA TENDENZA DI UN ATOMO AD ATTRARRE A SE' ELETTRONI IN UN COMPOSTO (i.e. QUANDO LEGATO CHIMICAMENTE)

VALORI IMPORTANTI : F = 4.0 su scala arbitraria
H = 2.2 (scala Pauling)

Andamenti Periodici



FLUORO

- **ELEMENTO PIU' ELETTRONEGATIVO**

ELETTRONEGATIVITA'

Tendenza di un atomo ad acquisire elettroni.

Normalmente l'elettronegatività si valuta secondo la tendenza a prendere elettroni in un legame chimico

$$\left|\chi_A - 2.2\right| = 0.10\sqrt{\Delta}$$

dove Δ è una quantità correlata all'energia del legame formato tra l'atomo A e l'Idrogeno. La definizione (secondo Pauling) si riferisce quindi ad un elettrone acquistato da un altro atomo anziché riferirsi alla particella libera in fase gas (misurato dall'Affinità Elettronica)

$$A_{(g)} + e^- \longrightarrow A^-_{(g)}$$

Elettronegatività secondo Pauling

F-F **En. legame = 156 *kJ/mol***

H-H **En. legame = 458 *kj/mol***

H-F (covalente) **= (458 + 156)/2 = *307 kJ/mol*** (media aritmetica)

H-F (covalente) **= $\sqrt{(458)(156)}$ = *267 kJ/mol*** (media geometrica)

H-F En. legame = 565 *kJ/mol*

Δ = (565 - 267) = 298 *kJ/mol* (energia elettrostatica in eccesso)

$$\chi_H - \chi_F = 0{,}10\sqrt{\Delta}$$

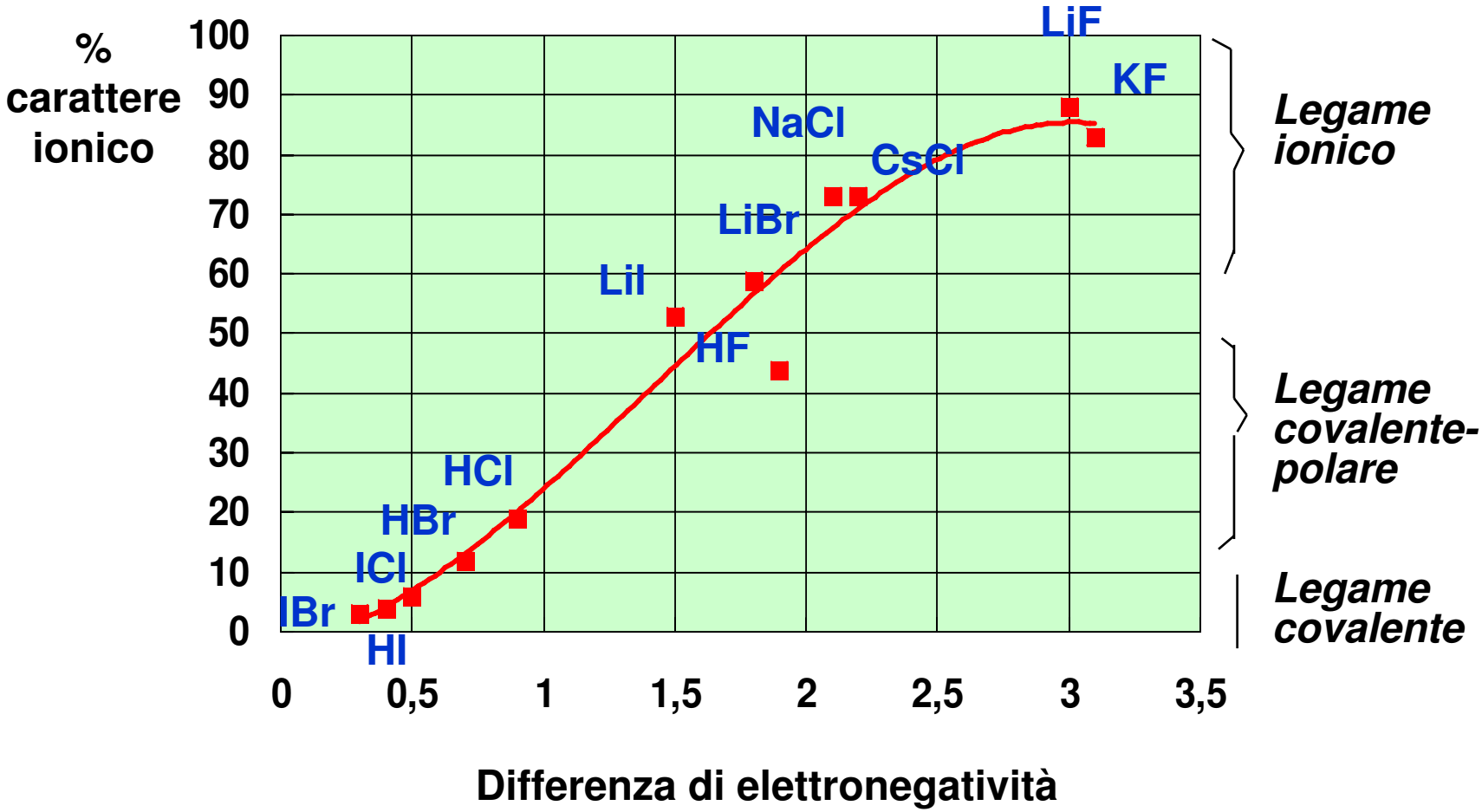
$\chi_H = 2.2$ (assunto per convenzione)

$\chi_F = 4.0$

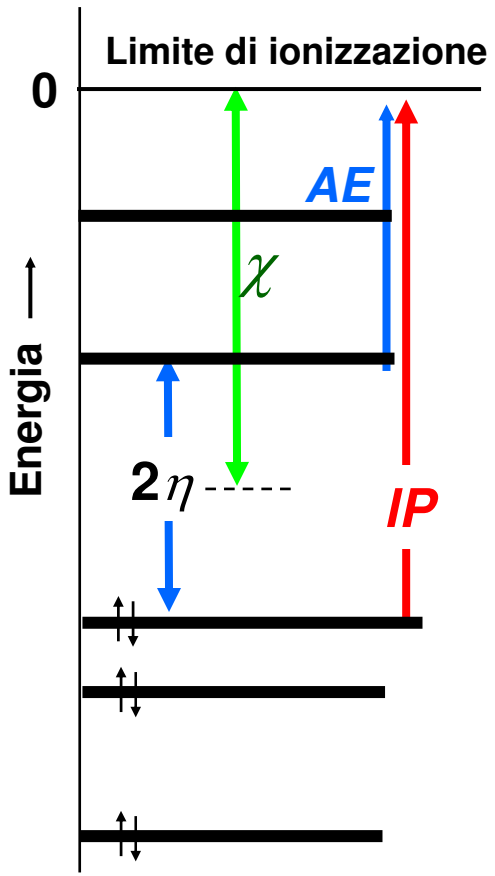
Le Tre Scale di Elettronegatività

Elemento	H																He
Pauling	2.20																NA
Sanderson	2.31																NA
Allred-Rochow	2.20																NA
Elemento	**Li**	**Be**										**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Pauling	0.98	1.57										2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	NA
Sanderson	0.86	1.61										1.88	2.47	2.93	3.46	3.92	NA
A.-Rochow	0.97	1.47										2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	NA
Elemento	**Na**	**Mg**										**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Pauling	0.93	1.31										1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	NA
Sanderson	0.85	1.42										1.54	1.74	2.16	2.66	3.28	NA
A.-Rochow	1.01	1.23										1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20
Elemento	**K**	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Pauling	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
Sanderson	0.74	1.06	1.09	1.13	1.24	1.35	1.44	1.47	1.47	1.47	1.74	1.86	2.10	2.31	2.53	2.76	2.96	2.91
A.-Rochow	0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94
Elemento	**Rb**	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Pauling	0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.60
Sanderson	0.70	0.96	0.98	1.00	1.12	1.24	1.33	1.40	1.47	1.57	1.72	1.73	1.88	2.02	2.19	2.34	2.50	2.34
A.-Rochow	0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Elemento	**Cs**	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Pauling	0.79	0.89	1.10	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.00	2.20	NA
Sanderson	0.69	0.93	0.92	0.98	1.04	1.13	1.19	1.26	1.33	1.36	1.72	1.92	1.96	2.01	2.06	NA	NA	NA
A.-Rochow	0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	2.06

Relazione tra Carattere Ionico e Differenza di Elettronegatività

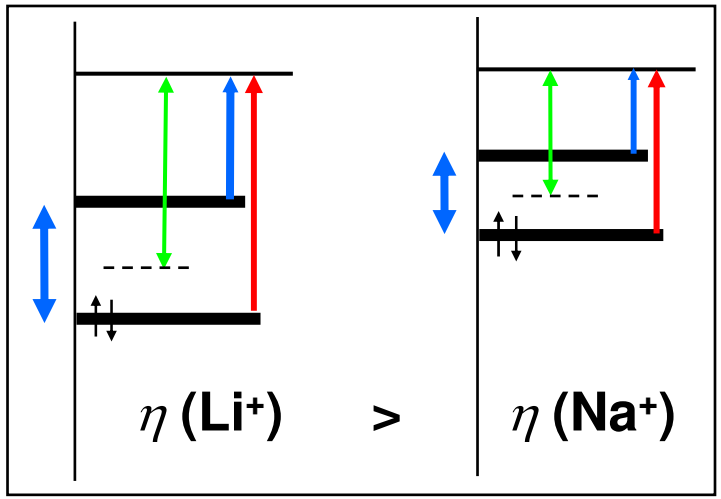


Elettronegatività e Durezza Atomica

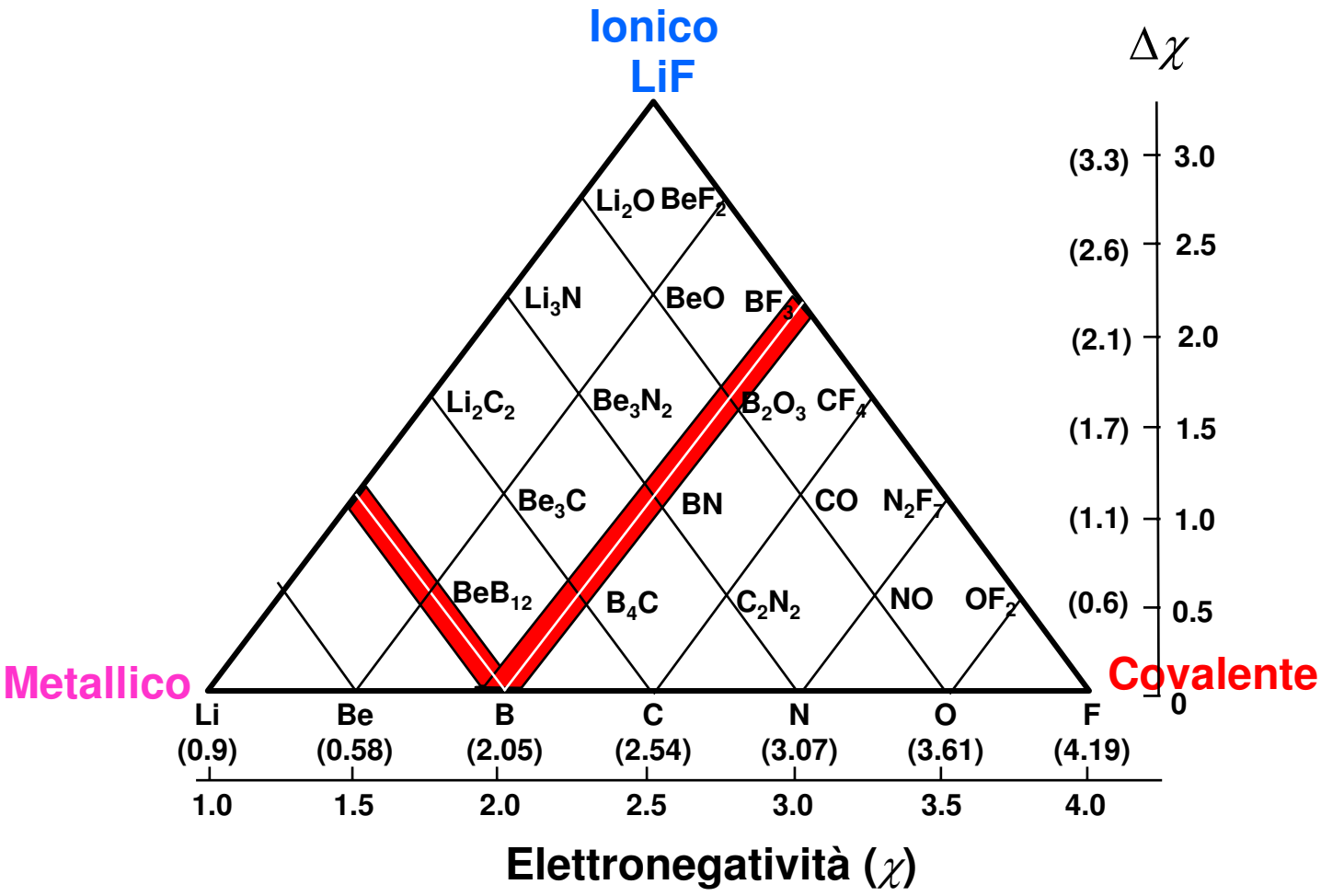


Interpretazione della elettronegatività assoluta e durezza assoluta in termini di livelli energetici atomici.

IP **= Potenziale i ionizzazione**
AE **= Affinità elettronica**
χ **= Elettronegatività assoluta**
η **= Durezza assoluta**

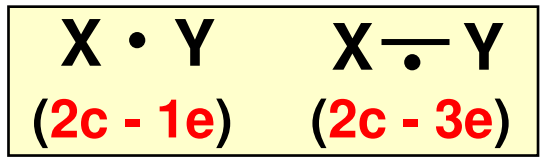


Carattere del Legame per Elementi del Primo Periodo



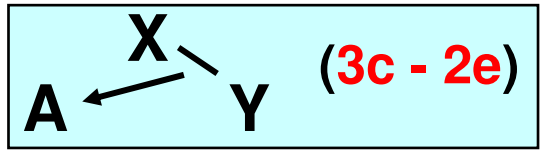
Situazioni Particolari di Legame

- Legami tra due atomi a uno o tre elettroni



$N \dot{=} O$

- Legami a tre atomi (centri) e due elettroni (3c - 2e)



B_2H_6

- Legami delocalizzati (solidi)

Legame Metallico

$Fe_{(s)}$

- Più di quattro legami (espansione dell'ottetto - implicati gli orbitali d e f). Regola dei 18 elettroni

Composti di coordinazione

Legati alla tendenza degli atomi a condividere gli elettroni in orbitali molecolari più stabili e delocalizzati su più atomi.

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Forze Intermolecolari

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

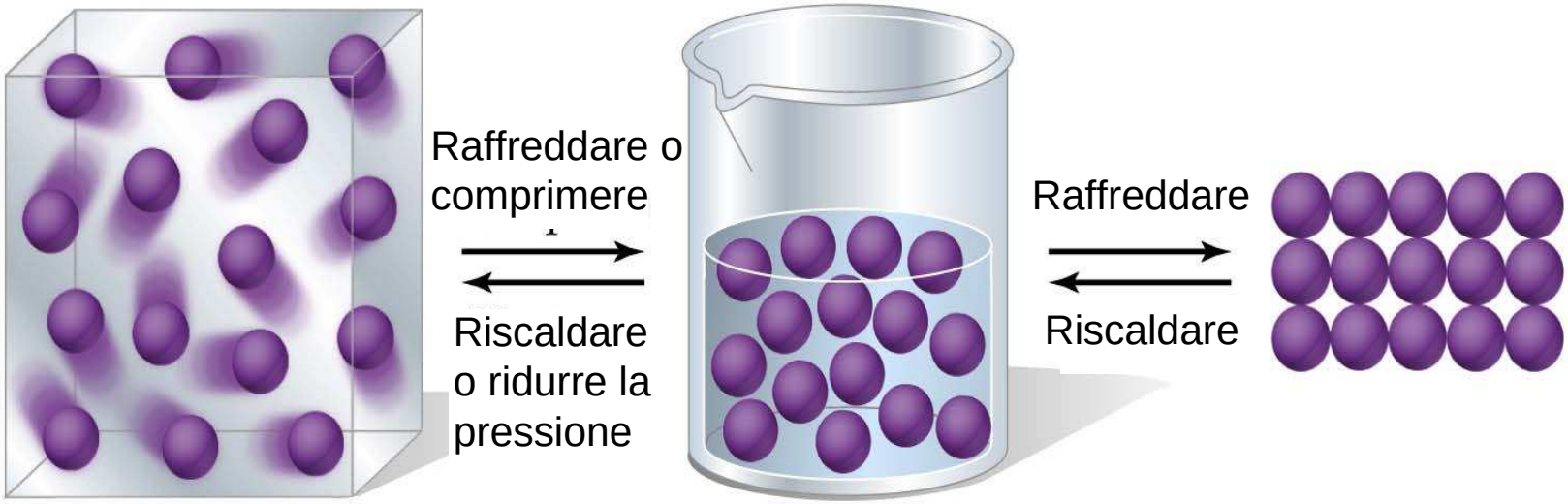
Stati Condensati – Forze intermolecolari

- Stati di aggregazione
- Ordine spaziale tra particelle
- Forze intermolecolari
- Tipi di forze intermolecolari
- Legame ad idrogeno
- Organizzazione sopramolecolare

Confronto a Livello Molecolare tra Liquidi e Solidi

- **Le proprietà fisiche delle sostanze sono comprensibili in termini della teoria cinetica molecolare:**
  - I**Gas** sono molto comprimibili, assumono la forma ed il volume del contenitore:
    - Le molecole di gas sono lontane e non interagiscono molto tra loro.
  - I**Liquidi** sono praticamente incomprimibili, assumono la forma ma non il volume del contenitore:
    - Le molecole dei liquidi interagiscono molto più intensamente di quelle dei gas, ma non così rigidamente da non potersi allontanare.
  - I**Solidi** sono incomprimibili e hanno forma e volume definiti:
    - Le molecole dei solidi sono strettamente impaccate. Le molecole sono così rigidamente connesse da non potersi allontanare (ma vibrare si!)

Confronto a Livello Molecolare tra Liquidi e Solidi



Gas

Disordine totale; molto spazio vuoto; particelle hanno completa libertà di movimento; le particelle sono lontane

Liquido

Disordine; le particelle o gruppi di particelle hanno libertà di movimento; le particelle sono vicine

Solido Cristallino

Disposizione ordinata; le particelle sono in posizioni fisse; le particelle sono vicine

Ordine e Disordine – Entalpia ed Entropia

Analisi preliminare dei fenomeni di aggregazione in sistemi atomici/molecolari

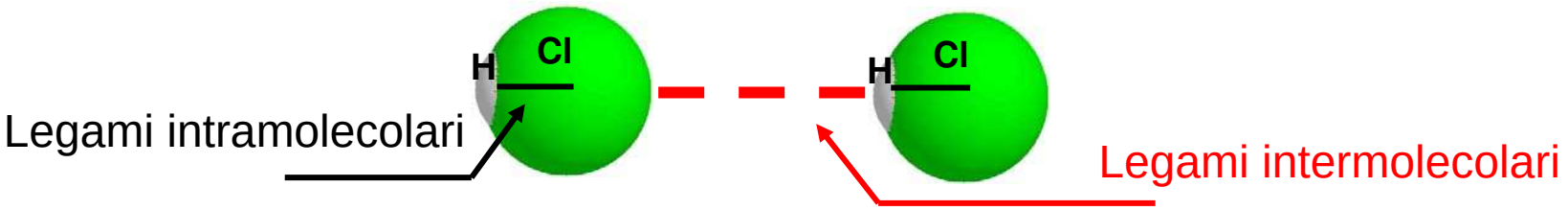
- **A temperature basse gli atomi e le molecole tendono sempre ad aggregarsi in solidi o liquidi perché le particelle si attraggono sempre ($\Delta H_{int} < 0$)**
- **Ad alte temperature gli atomi e le molecole tendono a disaggregarsi per dare particelle svincolate perché aumenta il disordine del sistema ($\Delta S > 0$)**
- **Quando i due effetti si bilanciano quantitativamente si raggiunge l'equilibro tra stati di aggregazione diversi ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$)**

Confronto a Livello Molecolare tra Liquidi e Solidi

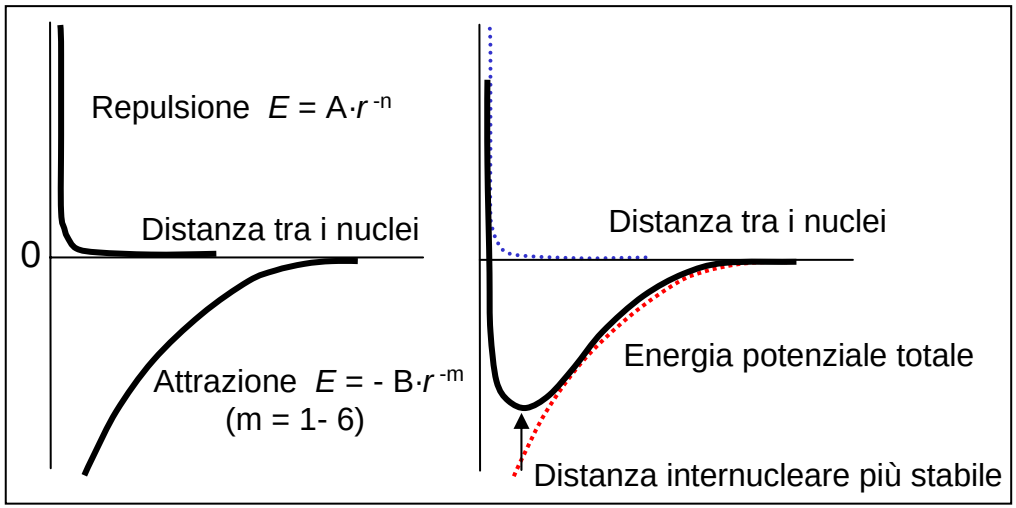
- **Convertire un gas in un liquido o solido richiede che le molecole si avvicinino:**
  - bisogna quindi raffreddare o comprimere**.**
- **Convertire un solido in un liquido o gas richiede che le molecole si allontanino:**
  - bisogna quindi riscaldare o ridurre la pressione.
- **Le forze che tengono assieme i solidi e i liquidi si chiamano *forze intermolecolari*.**

Forze Intermolecolari

- I legami covalenti che tengono assieme una molecola sono forze **intramolecolari**.
- Le attrazioni tra molecole sono forze**intermolecolari**.
- Le forze intermolecolari sono molto più deboli delle forze intramolecolari (p.es. 16 *kJ/mol* vs. 431 *kJ/mol* per HCl).
- Quando una sostanza fonde o bolle le forze intermolecolari si spezzano (non i legami covalenti!).



Energia Potenziale tra Particelle Interagenti



$$E = A \cdot r^{-n} + B \cdot r^{-m}$$

Tipi di unità	interazione dominante	n	m
ioni	coulomb	9	1
ioni - molecole polari	ione-dipolo	9	3
due molecole polari	dipolo-dipolo	9	3
ione - molecola non polare	ione-dipolo indotto	9	4
molecola polare-non polare	dipolo-dipolo indotto	9	6
molecole non polari o atomi	dispersione	12	6

Forze Ione-Ione

$$Energia = \frac{\left(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2\right)}{\left(\varepsilon \cdot r_{12}\right)}$$

$$F = E/r$$

$k = 1/4\pi\varepsilon_0$ = costante di Coulomb = $9 \cdot 10^9\ N \cdot m^2/C^2$

e = carica elementare = $1.6 \cdot 10^{-19} C$

ε = costante dielettrica

$r_{1,2}$ = distanza tra le particelle

L'energia di una interazione ione-ione diminuisce solo di una entità proporzionale a 1/r. Pertanto queste forze operano a grandi distanze.

Esempio

Quale è il guadagno energetico nell'avvicinare due particelle di carica opposta ad una distanza tra loro di 3 nm in acqua?

$$Energia = \frac{\left(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2\right)}{\left(\varepsilon \cdot r_{12}\right)}$$

$= [9 \cdot 10^{9} \times 1 \times (-1) \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2] / [78.5 \times (3 \cdot 10^{-9})]$

$= - 2.3 \cdot 10^{-28} / 2.4 \cdot 10^{-7}$

$= - 9.8 \cdot 10^{-22}\ J$

$= - 0.59\ kJ/mol$ (-0.14 *kcal/mol*)

Altri Esempi

1 *nm* in acqua?

$$\textbf{Energia} = \frac{\left(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2\right)}{\left(\varepsilon \cdot r_{12}\right)}$$

$= 9 \cdot 10^{9} \times 1 \times -1 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2 / 78.5 \times 1 \cdot 10^{-9}$
$= -2.3 \cdot 10^{-28} / 0.8 \cdot 10^{-7}$
$= -\ 29.4 \cdot 10^{-22}\ J$
$= -\ 1.77\ kJ/mol$ (-0.42 *kcal/mol*)

Costanti dielettriche dei due mezzi

1 *nm* in Cloroformio?

$= 9 \cdot 10^{9} \times 1 \times -1 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2 / 4.8 \times 1 \cdot 10^{-9}$
$= -2.3 \cdot 10^{-28} / 4.8 \cdot 10^{-9}$
$= -\ 4.79 \cdot 10^{-20}\ J$
$= -\ 28.8\ kJ/mol$ (-6.89 *kcal/mol*) $\rightarrow$ ***8% di un legame C-C !***

Forze Ione-Dipolo

- E' l'interazione che si instaura tra uno ione (p.es. Na^+) ed un dipolo (p.es. acqua).
- La più forte delle forze intermolecolari dopo quella ione-ione:

$$F = k \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

  - Poiché Q_1 è una carica completa e Q_2 è una carica parziale, F è comparativamente grande.

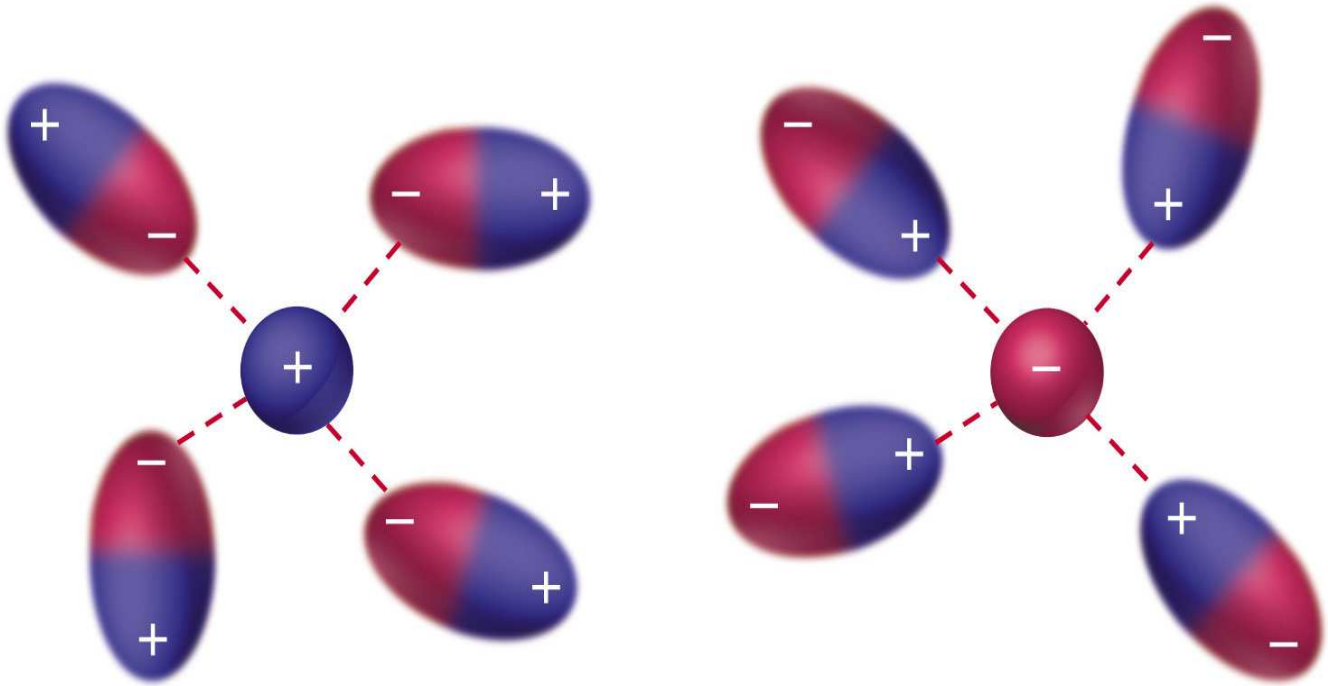
- F cresce al crescere di Q e al diminuire di r :
  - Più grande la carica e più piccolo lo ione, maggiore sarà l'attrazione ione-dipolo.
  - Sono direzionali

Forze Ione-Dipolo

Per gli ioni monoatomici monocarichi l'interazione con l'acqua varia nell'ordine:

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ \sim Cs^+$

$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$



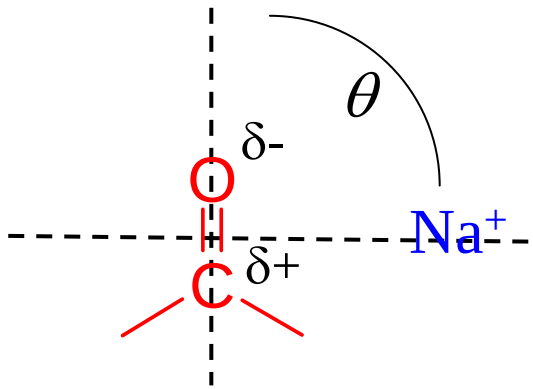
Solvatazione di ioni positivi e negativi

Direzionalità dell'Interazione Ione Dipolo

$$\text{Energia} = -\frac{(k \cdot Q \cdot \mu \cdot \cos\theta)}{(\varepsilon \cdot r^2)}$$

Massima quando θ = 0 o 180 gradi

Zero quando θ = 90 gradi



$\mu = q \times l$ (momento di dipolo)

l = lunghezza del dipolo

q = carica parziale sul dipolo

r = distanza tra la carica e il centro del dipolo

Q = carica dello ione

Esempio Ione-Dipolo

Acetone allineato con lo ione Na^+ ($\theta = 0$) ad una distanza di 1 *nm* (in cloroformio)

$$\textbf{Energia} = \frac{\left(k \cdot Q \cdot \mu \cdot cos\,\theta\right)}{\left(\varepsilon \cdot r^2\right)}$$

Se $\theta = 0$

$= - k \times Q \times \mu / \varepsilon \times r^2$

$= - 9 \cdot 10^{9} \times (1.6 \cdot 10^{-19}) \times 2.9 \times 3.336 \cdot 10^{-30} / \varepsilon \times r^2$

$= - 1.39 \cdot 10^{-38} / 4.8 \times (10^{-9})^2$

$= - 2.9 \cdot 10^{-21}\ J$

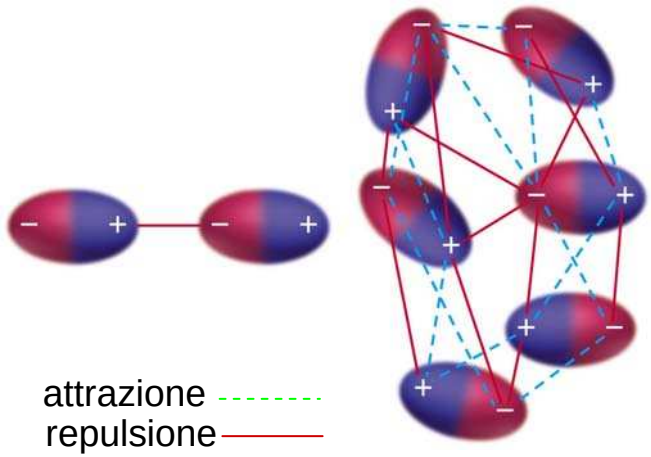
$= - 1.75\ kJ/mol$

Forze Dipolo-Dipolo

- **Le forze dipolo-dipolo si instaurano tra molecole neutre polari.**
- **Le molecole polari devono trovarsi vicine.**
- **Sono più deboli delle forze ione-dipolo, ma comunque forze direzionali.**
- **Al muoversi delle molecole si instaurano un insieme di forze dipolo-dipolo attrattive e repulsive.**
- **Se due molecole posseggono circa la stessa massa e dimensione, allora le forze dipolo-dipolo aumentano all'aumentare della polarità.**

$$F = k \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

Q_1 e Q_2 sono cariche parziali.



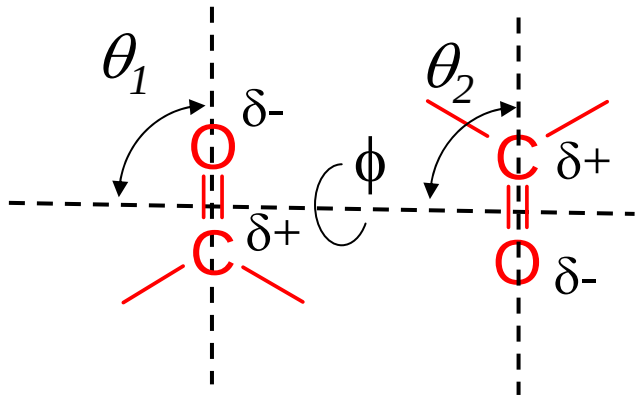
Dipolo - Dipolo

$$\textbf{Energia} = \frac{(k \cdot \mu_1 \cdot \mu_2)}{(\varepsilon \cdot r^3)} \cdot (2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\phi)$$

Massima se allineata, cioè $\theta = 0$

Si semplifica in:

$= -2\ (k \cdot \mu_1 \cdot \mu_2)/(\varepsilon \cdot r^3)$



Esempio: Due molecole di acetone in cloroformio in disposizione testa coda separate da 1 nm:

$= -\ 2\ (k \times \mu_1 \times \mu_2)/(e \times r^3)$
$= -\ 2(9 \cdot 10^9 \times (2.9 \times 3.336 \cdot 10^{-30})^2) / 4.8 \times (10^{-9})^3$
$= -\ 3.51 \cdot 10^{-22}\ J$
$= -\ 0.21\ kJ/mol$

Forze Dipolo-Dipolo - Correlazioni

Sostanza	**Peso Molecolare**	**Momento dipolare μ (*D*)**	**Punto di ebollizione (*K*)**
Propano ($CH_3CH_2CH_3$)	44	0.1	231
Etere dimetilico (CH_3OCH_3)	46	1.3	248
Cloruro di metile (CH_3Cl)	50	1.9	249
Acetaldeide (CH_3CHO)	44	2.7	294
Acetonitrile (CH_3CN)	41	3.9	355

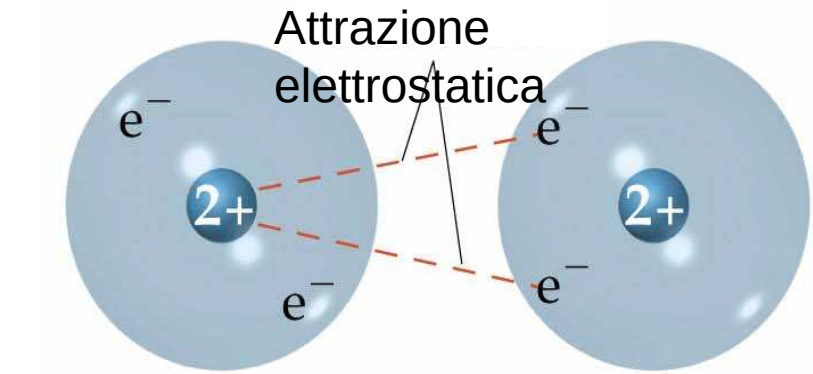
Forze di Dispersione di London

- Le più deboli di tutte le forze intermolecolari.
- Due molecole neutre adiacenti possono influenzarsi a vicenda.
- I nuclei di una molecola (oatomo) attraggono gli elettroni della molecola (o atomo) adiacente.
- Per un instante, le nuvole elettroniche si distorcono.
- In quel momento si forma un dipolo (dettodipolo istantaneo).

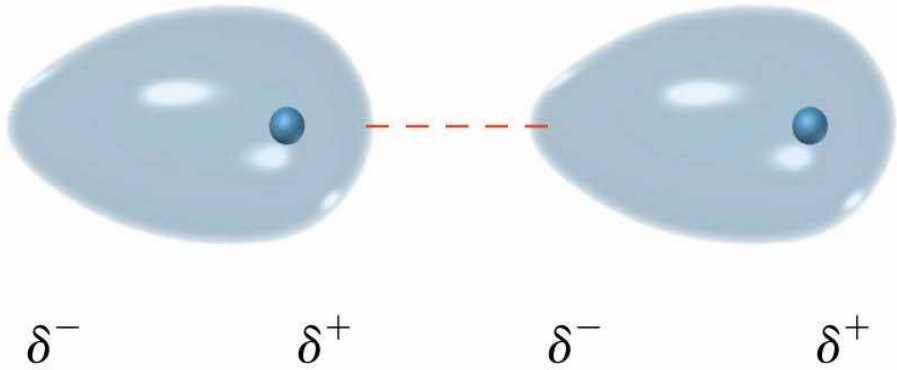
Forze di Dispersione di London

Un dipolo istantaneo può indurre un altro dipolo istantaneo in una molecola (o atomo) adiacente.

Le forze tra dipoli istantanei sono dette **forze di dispersione di London**.



Atomo di Elio 1 Atomo di Elio 2



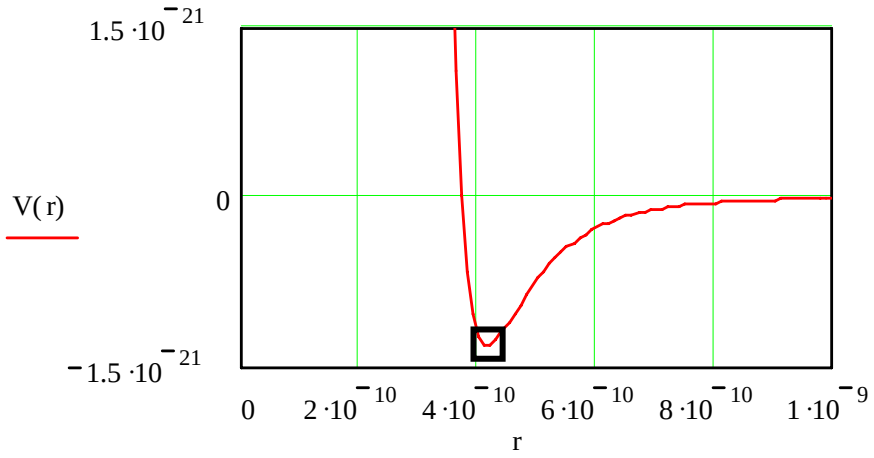
Esempio di Diagramma di Lennard-Jones

Il diagramma viene generato utilizzando le costanti tipiche di N_2 dove:

- ***r_o* = distanza per cui il potenziale è zero;**
- ***r_e* = distanza in cui il potenziale raggiunge il suo minimo (V_m)**
- ***k* = Costante di Boltzmann**
- ***V_m* = potenziale minimo alla distanza *r_e* = 95 x *k* (sempre per N_2)**

$ro := 3.70 \cdot 10^{-10}$ $re := 4.15 \cdot 10^{-10}$ $k := 1.380658 \cdot 10^{-23}$ $Vm := 95k$

$$V(r) := 4 \cdot Vm \left[\left(\frac{ro}{r} \right)^{12} - \left(\frac{ro}{r} \right)^{6} \right]$$



V_m = 20 kJ/mol
R_e = 4.15 Å

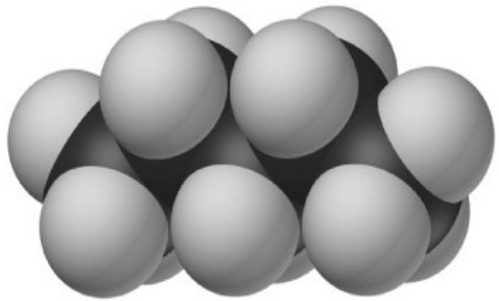
Forze di Dispersione di London

- La **polarizzabilità** è la facilità con cui un elettrone può essere deformato da una carica esterna.
- Più grossa è la molecola (maggiore è il numero di elettroni) più sarà polarizzabile.
- Le forze di dispersione di London aumentano al crescere del peso molecolare.
- Le forze di dispersione di London esistono tra tutte le molecole.
- Le forze di dispersione di London dipendono dalla forma della molecola.
- Maggiore è l'area superficiale disponibile per il contatto, maggiori sono le forze di dispersione (polimeri – solidi/liquidi).
- Le forze di dispersione di London tra molecole sferiche sono inferiori a quelle tra molecole allungate.

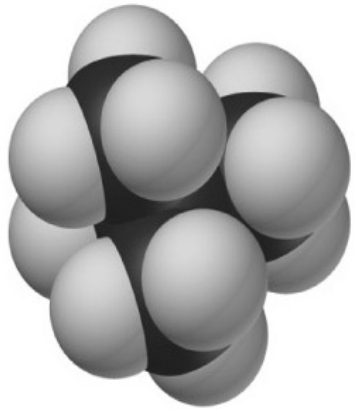
Forze di Dispersione di London

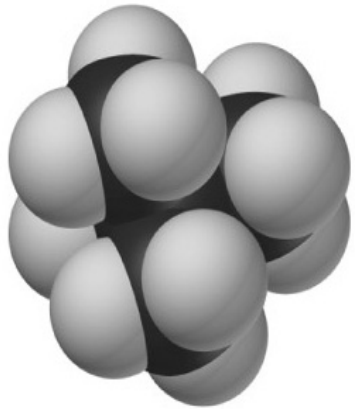
Forma e Punto di Ebollizione

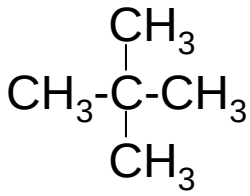
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$



n-Pentano
(b.p. = 309.4 *K*)







Neopentano
(b.p. = 282.7 *K*)

Forze di Dispersione di London

Alogeno	Peso Molecolare	Punto di ebollizione
F_2	38.0	85.1
Cl_2	71.0	238.6
Br_2	159.8	332.0
I_2	253.8	457.6
		℃

Gas Nobile	Peso Molecolare	Punto di ebollizione
He	4.0	4.6
Ne	20.2	27.3
Ar	39.9	87.5
Kr	83.8	120.9
Xe	131.3	166.1

Legame ad Idrogeno

Interazione debole di un idrogeno a ponte tra due atomi elettronegativi (X, Y) – caso speciale di forze dipolo-dipolo:

X--H ····· Y

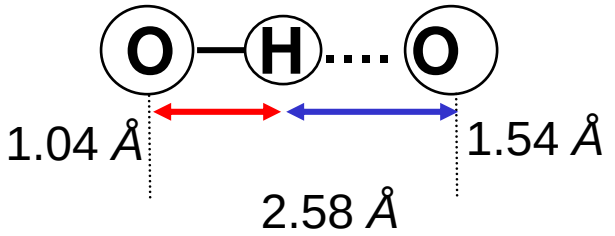
ΔH = - (10 - 60) *kJ/mol*

α = ~ 170-180 °

X = F, O, N legami forti, Y = F, O, N, meno spesso S e P

X = P, S, Cl legami deboli, X = Br, I, e talvolta C

Si evidenzia sperimentalmente in base alle proprietà fisiche dei composti, per spettroscopia infrarossa e NMR, per diffrazione neutronica e ai raggi X (dedotta da valori di distanze tra atomi X e Y inferiori di 0.2 *Å* rispetto alla somma dei loro raggi di Van der Waals).



HCOOH (s)

Legame ad Idrogeno: Definizioni

”In certe condizioni, un atomo di idrogeno è attratto da forze piuttosto intense a due atomi, anziché ad uno solo, cosicché si può considerare che agisca da legame fra questi.”
"Un atomo di idrogeno, con un solo orbitale stabile, non può formare più di un legame covalente e l'attrazione di due atomi osservata nella formazione del legame d’idrogeno deve essere dovuta prevalentemente a forze ioniche

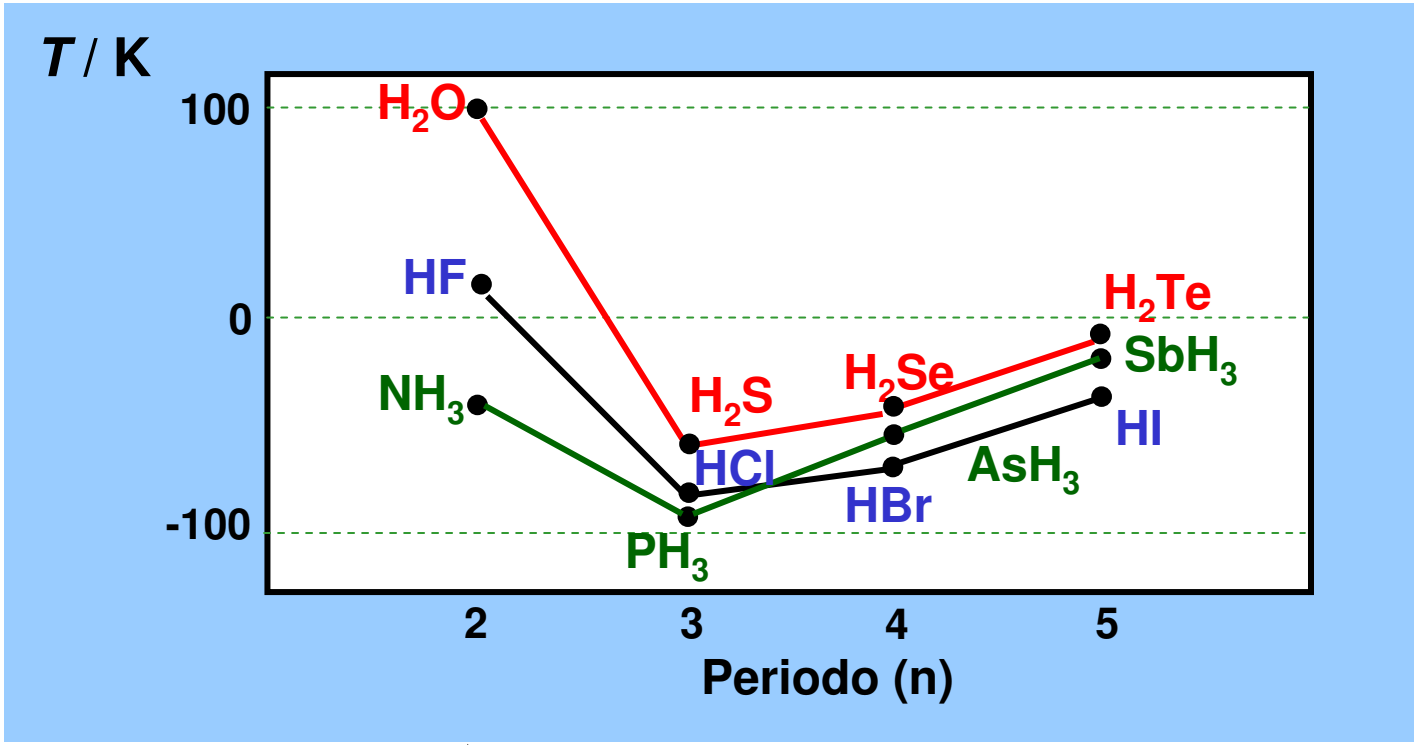
Pauling, L. “The Nature of the Chemical Bond” 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1960**, pp.449-504.

“Il legame idrogeno è un’interazione che dirige l’associazione di un atomo di idrogeno legato covalentemente verso uno o più atomi, gruppi di atomi o molecole in un aggregato che è sufficientemente stabile da essere considerato come una specie chimica propria”

Etter, M. C. *Acc. Chem. Res*. **1990**, *23*, 120.

Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. “The Hydrogen Bond” Freeman, W. H. and Co., San Francisco, **1960**

Legami ad Idrogeno - Punti di Ebollizione di Idruri di Elementi Elettronegativi



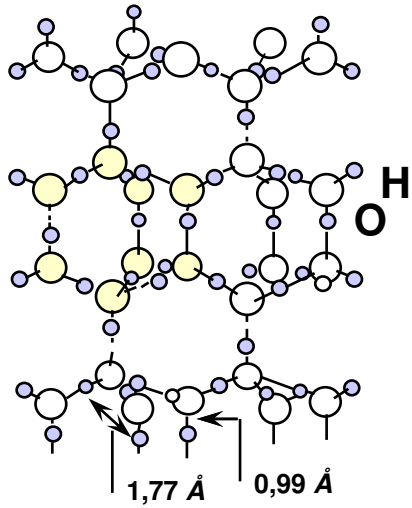
Forti legami a idrogeno

$T_{eb} = \Delta H_{eb} / \Delta S_{eb}$

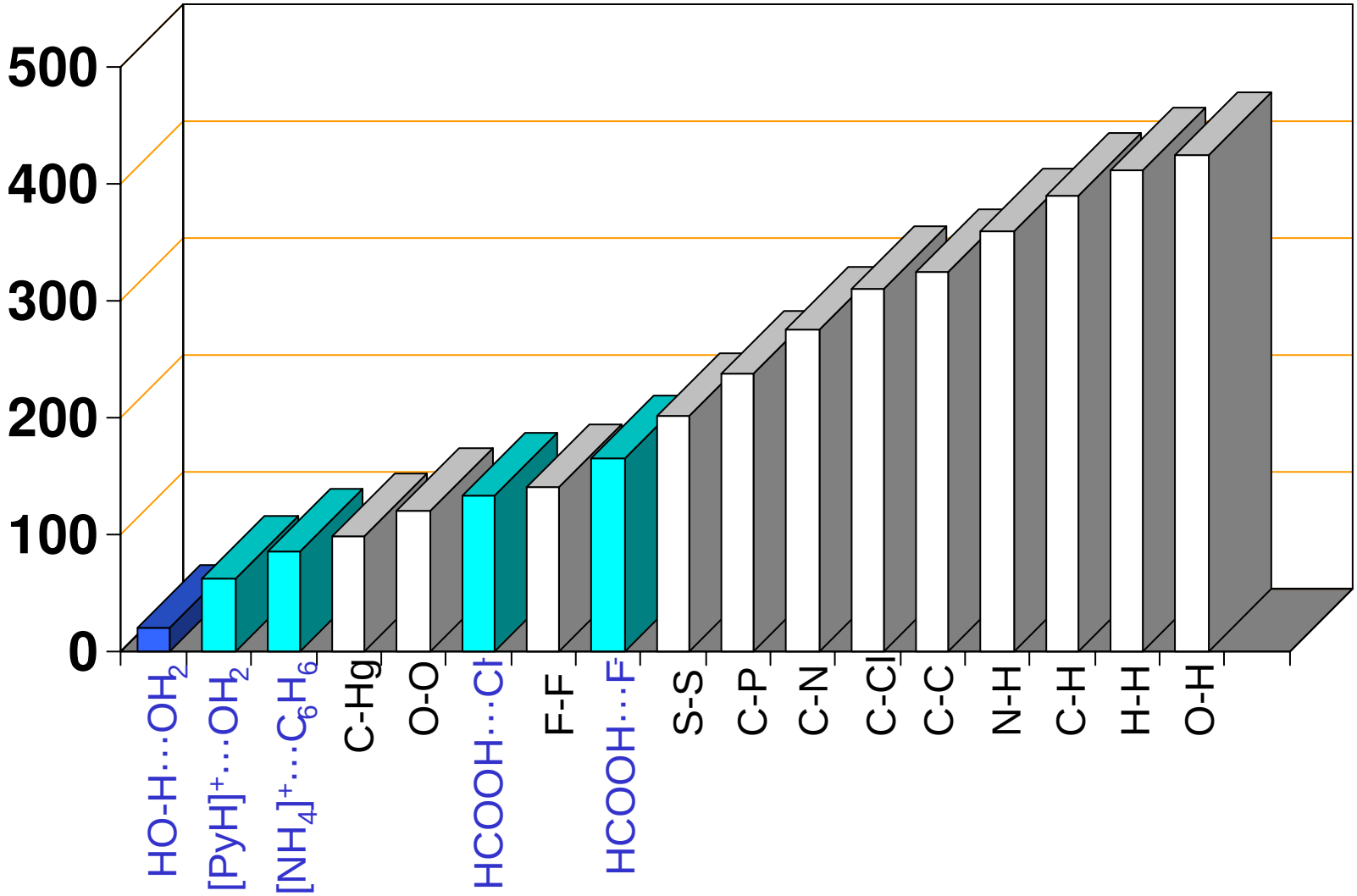
Legame ad Idrogeno

I legami ad Idrogeno sono responsabili del:

- Galleggiamento del ghiaccio
  - I solidi sono normalmente più impaccati dei liquidi; perciò, i solidi sono più densi dei liquidi.
  - Il ghiaccio è ordinato in una struttura poco compatta per ottimizzare il legame ad H. Perciò, il ghiaccio è meno denso dell'acqua.
  - Nell'acqua la lunghezza del legame H-O è di 1.0 *Å*. La lunghezza del legame ad idrogeno O···H è 1.8 *Å*.
  - Il ghiaccio (normale) presenta molecole di acqua in una disposizione a esagono regolare aperto.
  - Ogni $^{\delta+}$H punta verso una coppia non condivisa sull'O.
  - Il ghiaccio galleggia, formando così uno strato isolante sopra i laghi, i fiumi, ecc. La conseguenza di ciò è che per esempio la vita acquatica può sopravvivere in inverno.



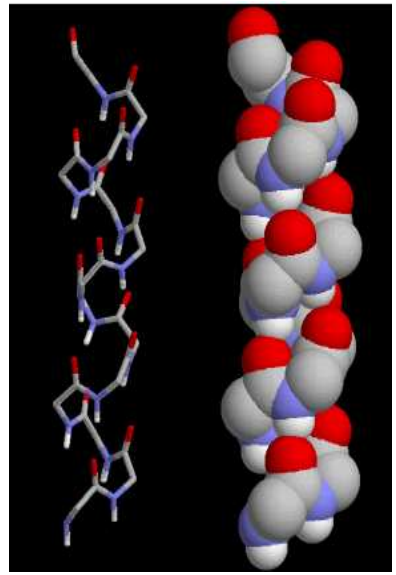
Energie di Legame
(Legami σ e a Idrogeno) (*kJ·mol^{-1}*)



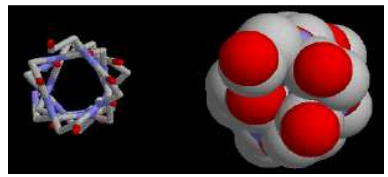
Importanza dei Legami ad Idrogeno in Sistemi Biologici

I legami a H sono responsabili di:

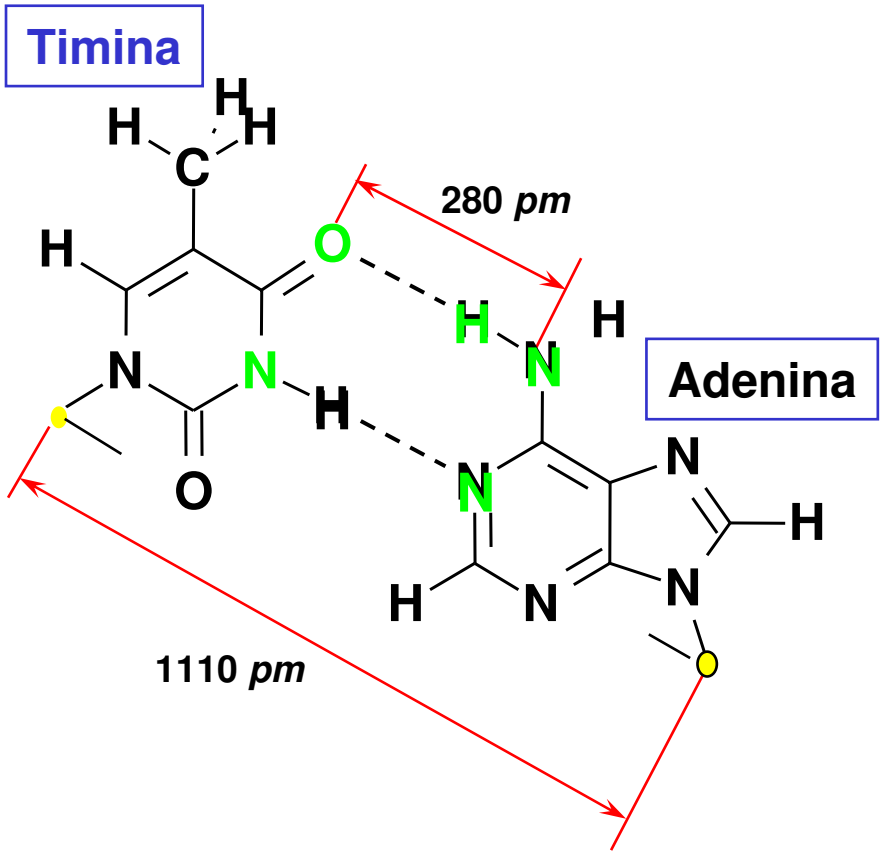
- Struttura delle Proteine
  - Struttura lamellare nelle proteine tipo seta
  - Strutture ad alfa elica (avvolgimento proteico)
  - Strutture globulari negli enzimi (in combinazione con numerosi altri legami inter ed intramolecolari)
  - Elevata resistenza meccanica nei polimeri poliammidici (nylon)
- Trasporto dell'Informazione Genetica nel DNA

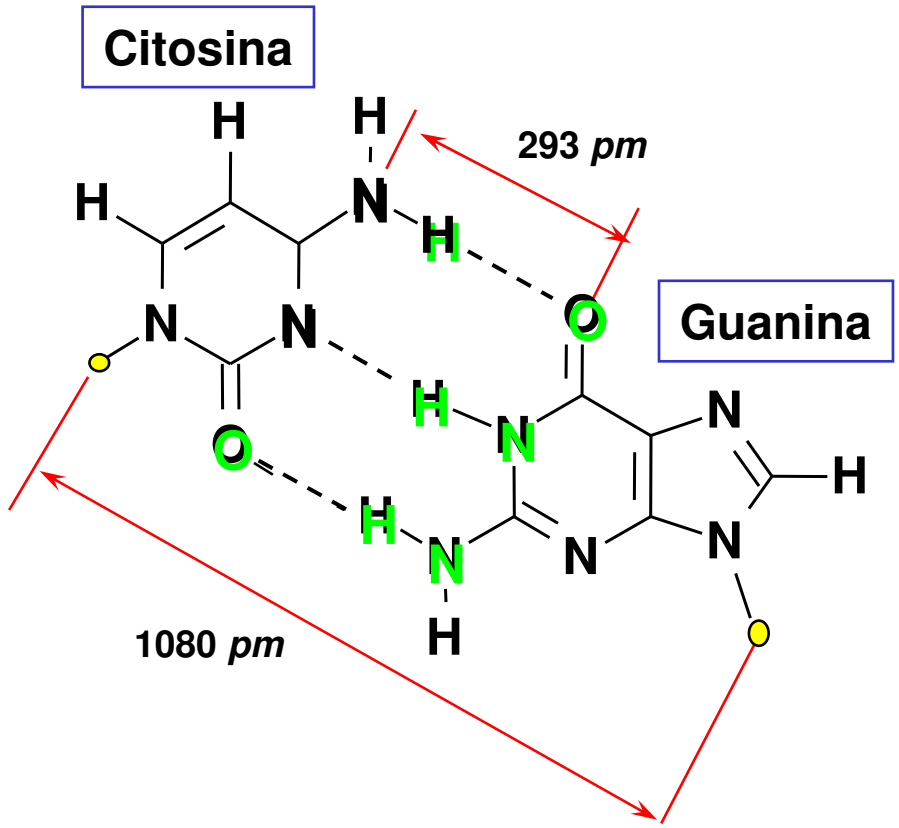


α-elica di una proteina

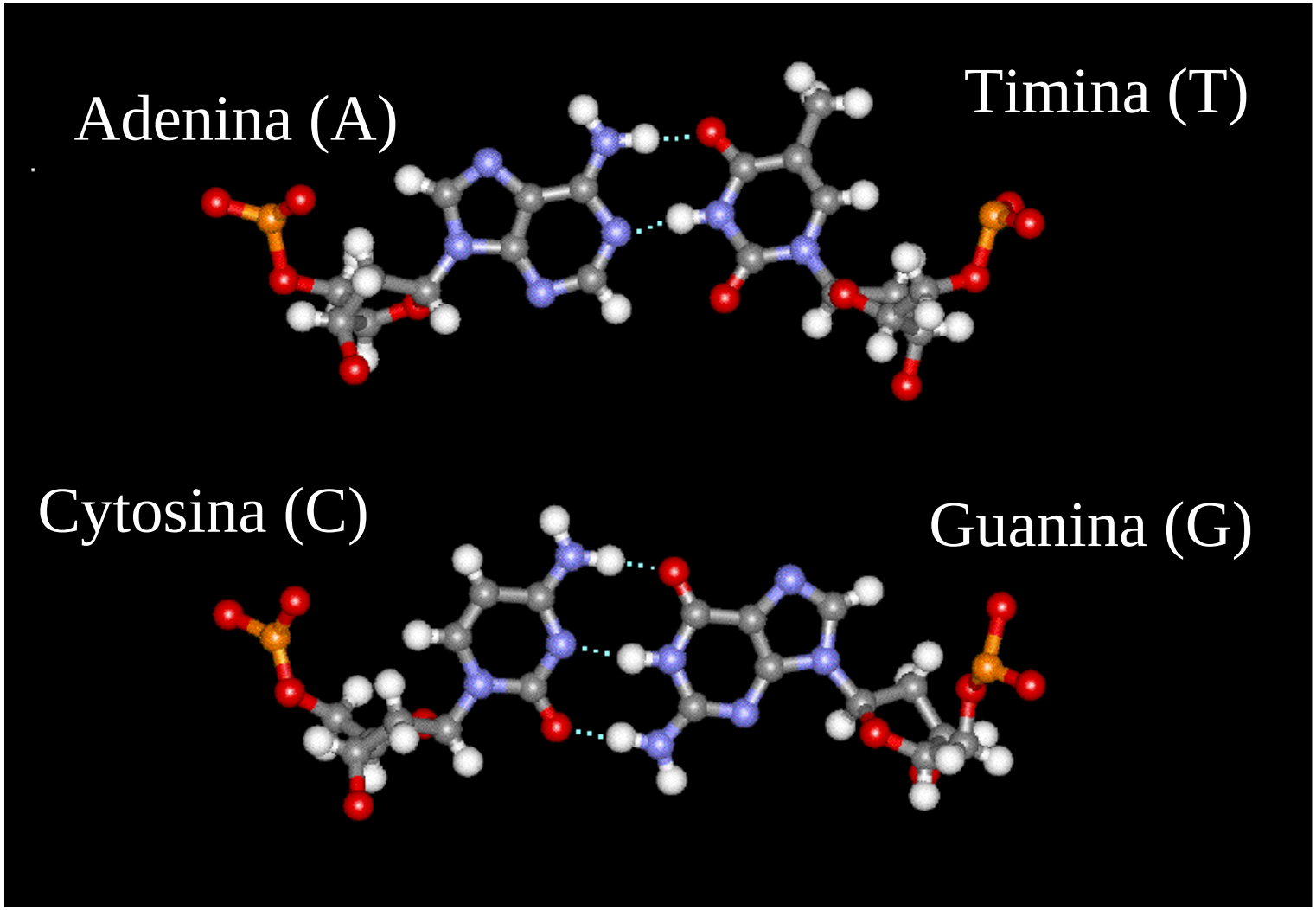


Legami ad Idrogeno in Acidi Nucleici

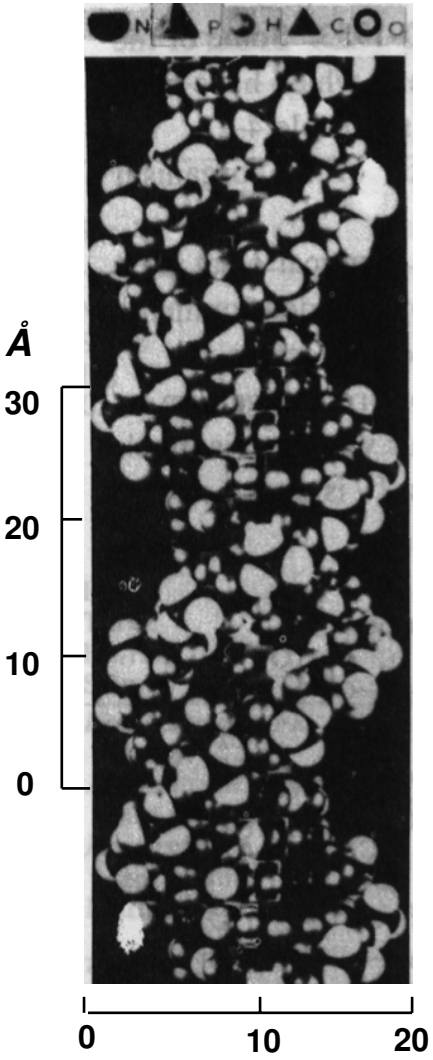




Legami ad Idrogeno in Acidi Nucleici
Appaiamento delle Basi



Legami ad Idrogeno nel DNA (doppia elica)



Le basi nucleiche si trovano all'interno dell'elica ed accoppiano per legame a H tra purine e pirimidine. Le basi accoppiate sono perpendicolari all'asse molecolare.

Filamento DNA

Filamento DNA appaiato

(doppia elica destrorsa attorno allo stesso asse)

-- X - H - Y --
-- X - H - Y --
-(X - H - Y) -

due o tre legami ad idrogeno nel piano perpendicolare all'asse molecolare.

Esercizio 1

1. Il cloruro di metile, CH_3Cl possiede un momento dipolare di 1.87 *D* mentre il valore per lo ioduro di metile, CH_3I, è 1.62 *D*.

   Quale dei due composti presenta le attrazioni dipolo-dipolo più forti? E quelle di dispersione?

2. Br_2, Ne, HCl, HBr e N_2

   Quale presenta le forze di dispersione superiori?

   E quelle dipolo-dipolo?

Esercizio 2

3. In quali delle seguenti sostanze è possibile un significativo legame ad idrogeno?

CH_3CH_3 CH_3CH_2OH CH_3OCH_3 CH_3F

4. Per quale molecola in ciascuna delle seguenti coppie vi aspettate le forze intermolecolari più forti?

$CH_3CH_2CH_2NH_2$ o $H_2NCH_2CH_2NH_2$

CH_3CH_3 o H_2CO

CH_3OH o H_2CO

HF o HBr

Esercizio 3

Le seguenti affermazioni sono vere?

A. Le forze ione-ione sono più intense tra ioni piccoli che posseggono una carica superiore.

B. Le forze ione-dipolo sono più intense tra ioni piccoli, a carica elevata e molecole con elevati momenti dipolari.

C. Le interazioni dipolo-dipolo sono in generale molto meno intense delle interazioni ione-ione.

D. Le forze di London sono anche note come forze di dispersione. Esse sono più intense per grosse molecole polari con molti elettroni.

Esercizio 4

Scrivere la struttura di Lewis, definire la geometria (in base a considerazioni VSEPR) e indicare i tipi importanti di forze intermolecolari per i seguenti composti isomeri :

(a) *cis*-CHCl=CHCl (b) *trans*- CHCl=CHCl

***Soluzione*: *cis*-CHCl=CHCl la struttura di Lewis ha un doppio legame carbonio-carbonio, C=C, con ogni C che porta un atomo di H e uno di Cl. La geometria è trigonale planare per ciascun C, con angoli di legame di 120 °C. I due atomi di Cloro sono dallo stesso lato del doppio legame, per cui la molecola è polare e sono presenti forze dipolo-dipolo oltre che forze di London.**

***trans*- CHCl=CHCl la struttura di Lewis ha un doppio legame carbonio-carbonio, C=C, con ogni C che porta un atomo di H e uno di Cl. La geometria è trigonale planare per ciascun C, con angoli di legame di 120 °C. I due atomi di Cloro sono da parti opposte del doppio legame, per cui la molecola è non polare. Siccome gli atomi di Cloro sono molto più grosse degli atomi di H, la molecola è una specie di cilindro, il che rende le forze di London lievemente superiori a quelle dell'isomero cis-CHCl=CHCl, ma l'assenza delle forze dipolo-dipolo determina una minore attrazione tra le molecole. [Dei due, si prevede che il cis-CHCl=CHCl abbia il punto di ebollizione più alto.]**

Esercizio 5

1. **I legami ad idrogeno si possono formare tra atomi di idrogeno di una molecola e gli atomi di ossigeno su un'altra molecola. Quali altri due atomi piccoli e molto elettronegativi possono formare legami a idrogeno?**

   Soluzione: azoto e fluoro.

2. **Un composto che presenta legame ad idrogeno ci si aspetta che abbia un punto di ebollizione superiore di un composto simile le cui molecole non contengono gli atomi giusti in giuste posizioni per formare legami a idrogeno. Il trifluorometiletere, di struttura F_3C-O-CH_3, NON forma legami ad idrogeno. Perché?**

   Soluzione: Perché non ci sono atomi di idrogeno direttamente legati all'ossigeno (e ovviamente neppure al Fluoro) nella molecola.

Esercizio 6

4. **Il momento dipolare è un valore numerico che fornisce una misura quantitativa di quanto polare sia una molecola. Maggiore è la quantità di carica parziale positiva e negativa sugli atomi nella molecola, più elevato è il momento dipolare. Inoltre, più distanti sono i centri della carica parziale positiva da quella negativa, più elevato è il momento dipolare. Le molecole non polari hanno un valore di momento dipolare di zero.**

   Quale tra le seguenti molecole dovrebbero avere il più alto momento dipolare: CF_4, PF_5, CH_4, CS_2, or PF_3? Quali tra le seguenti molecole dovrebbero avere i più bassi momenti dipolari : HBr, NH_3, BF_3, HF, o HCl?

Soluzione: **PF_3** e **BF_3** , rispettivamente

POLITECNICO DI MILANO

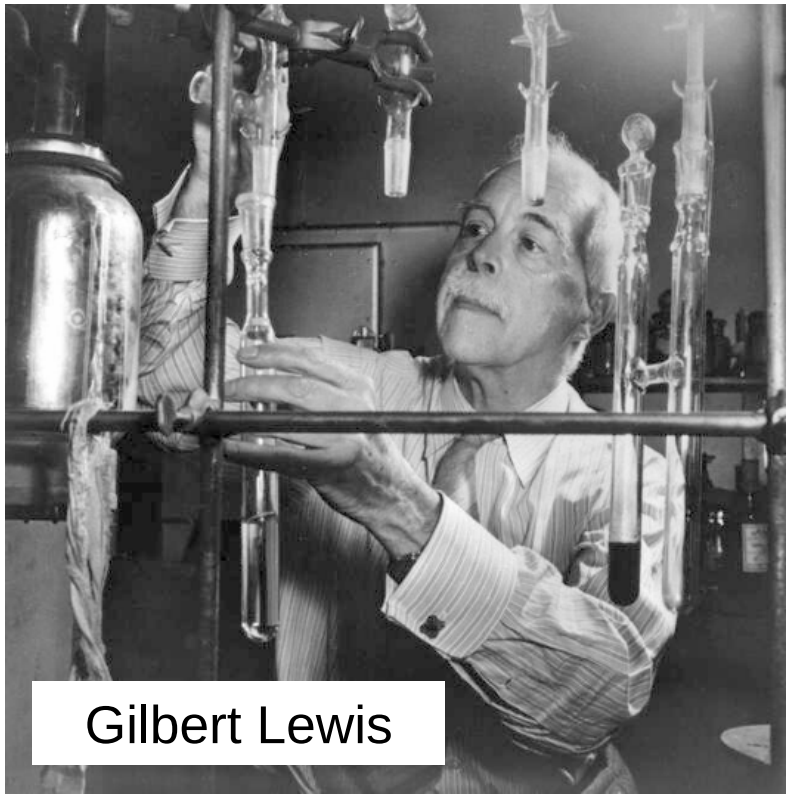
Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

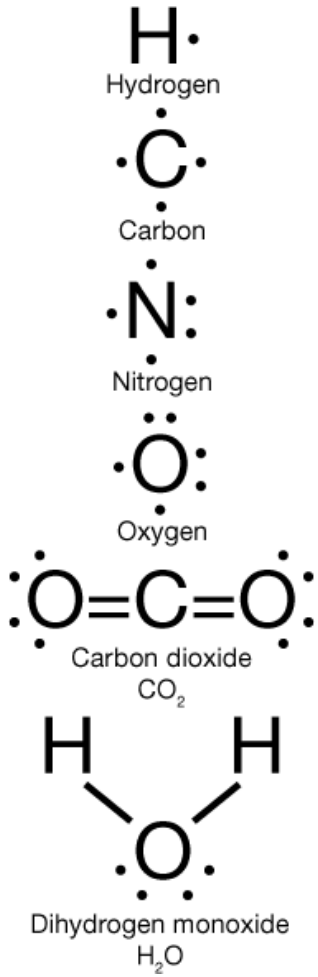
Geometrie Molecolari

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Forma delle Molecole

- Rappresentazione delle Molecole e Ioni mediante le Strutture di Lewis


Gilbert Lewis



Strutture di Lewis

1) In una struttura di Lewis compaiono solo gli elettroni di valenza.

2) La linea congiungente due atomi rappresenta una coppia di elettroni condivisi tra due atomi.
   - legame singolo - due elettroni condivisi, una linea
   - legame doppio - quattro elettroni condivisi, due linee
   - legame triplo - sei elettroni condivisi, tre linee

3) Dei punti posti vicino ad un atomo rappresentano elettroni di nonlegame.

Formule di Lewis (Punto-Elettrone) per gli Elementi del 2° & 3° Periodo

Periodo	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^5
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Scrittura delle Strutture di Lewis

***Stadio* 1) Porre gli atomi in relazione tra loro:** Per composti di formula AB_n, porre l'atomo con il *numero di groppo più basso* al centro, quello che richiede più elettroni per raggiungere l'ottetto.
In NCl_3 (tricloruro di azoto), l'azoto N (Gruppo 5A) ha cinque elettroni per cui ne richiede tre, mentre il Cl (Gruppo 7A) ne ha sette per cui ne richiede solo uno; pertanto, N va al centro con i tre atomi di F attorno.

***Stadio* 2) Determinare il numero totale di elettroni di valenza disponibili: Pe**r molecole, sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi (il numero di elettroni di valenza uguaglia il numero del gruppo A). In NCl_3, N ha cinque elettroni di valenza, e ogni F ne ha sette. Per ioni poliatomici, *aggiungere* un elettrone per ogni carica negativa, o *sottrarre* un elettrone per ogni carica positiva.

Scrittura delle Strutture di Lewis

***Stadio* 3)** Tracciare un legame singolo da ciascun atomo periferico verso l'atomo centrale, e sottrarre due elettroni di valenza per ogni legame. Deve esistere almeno un legame singolo tra atomi legati.

***Stadio* 4)** Distribuire gli elettroni rimanenti in coppie in modo che ogni atomo possegga otto elettroni (o due per H). Porre le coppie solitarie (lone pairs) prima sugli *atomi periferici (più elettronegativi)* per assegnare a ciascuno un ottetto. Se rimangono elettroni, porli attorno all'atomo centrale. Verificare infine che ogni atomo abbia $8e^-$.

***Stadio* 5)** Se dopo la fase 4, un atomo centrale non ha raggiunto l'ottetto, passare una coppia solitaria a coppia di legame con l'atomo centrale per fare un legame multiplo. Ripetere questa procedura finché l'atomo centrale non ha raggiunto l'ottetto.

I 5 stadi per Scrivere le Strutture di Lewis

Stadio 1: Porre gli atomi in relazione tra loro. Per composti di formula molecolare AB_n, porre l'atomo con il numero di gruppo più basso al center richiedendo più elettroni per raggiungere l'ottetto.

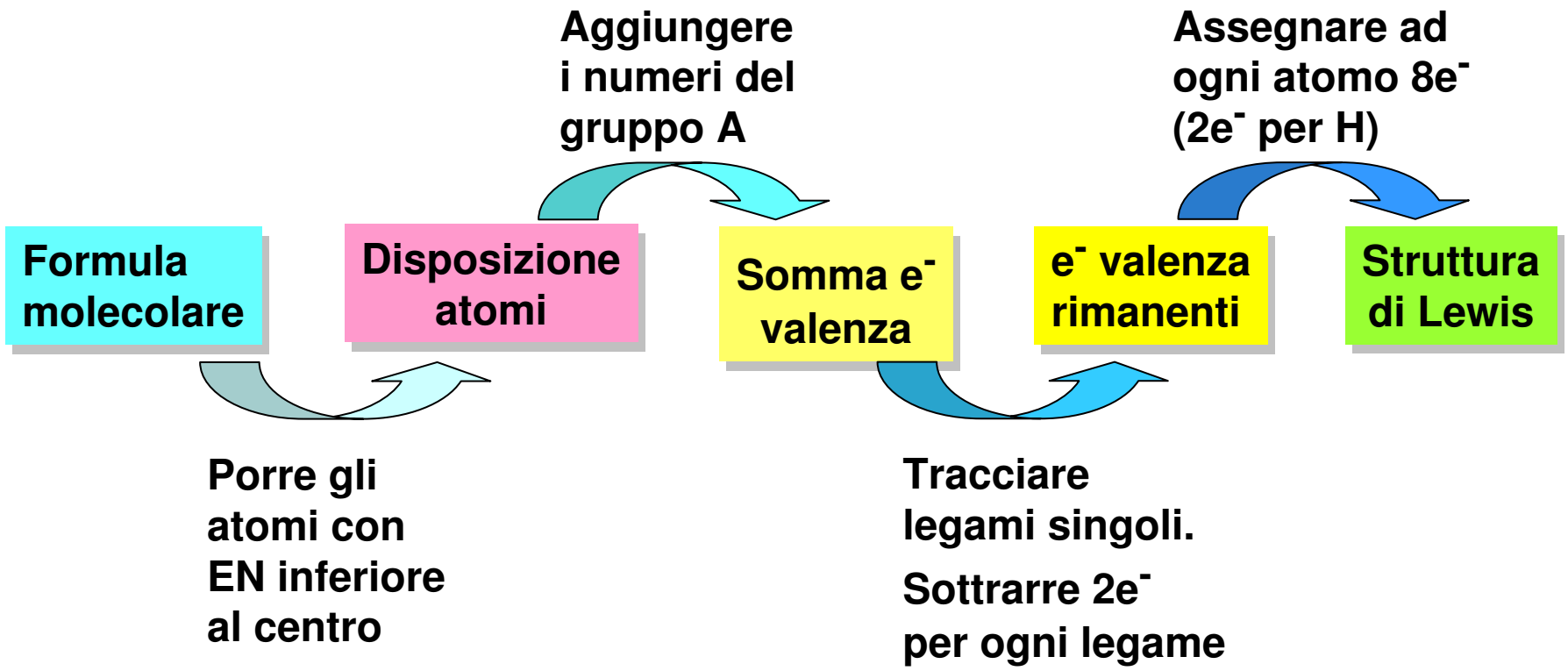
Stadio 2: Contare gli elettroni di valenza. Per anioni poliatomici, per ogni carica negativa aggiungere 1 e^-, per cationi, sottrarre 1e^- per ogni +.

Stadio 3: Tracciare legami singoli tra gli atomi periferici-centrali, e sottrarre 2 elettroni per legame.

Stadio 4: Distribuire gli elettroni rimanenti in coppie iniziando dagli atomi periferici, quindi assegnarli all'atomo centrale.

Stadio 5: se dopo la fase 4, un atomo centrale non ha un ottetto, passare una coppia solitaria a coppia di legame con l'atomo centrale per formare un legame multiplo. Ripetere fino a far raggiungere all'atomo centrale l'ottetto completo.

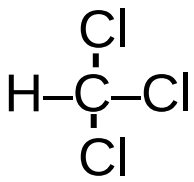
Sequenza per Convertire una Formula Molecolare in una Struttura di Lewis



Scrittura delle Strutture di Lewis per Molecole con un Atomo Centrale

Problema: Scrivere una struttura di Lewis per la molecola di $CHCl_3$, cloroformio.

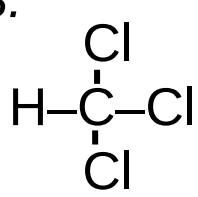
Stadio 1: Porre gli atomi vicini con l'atomo di carbonio al centro (elemento inferiore perché appartenente al gruppo con più di un elettrone). Porre gli altri attorno al carbonio in quattro punti distinti.



Stadio 2: Conteggio elettroni di valenza.

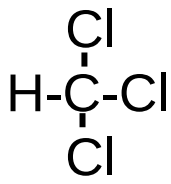
Atomo	valenza	N°atomi	N°e $^-$
C	4	1	4
H	1	1	1
Cl	7	3	21
totale			26

Stadio 3.

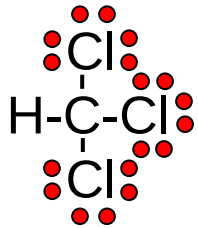


Scrittura delle Strutture di Lewis per Molecole con un Atomo Centrale

Stadio 3: Tracciare legami singoli tra gli atomi, e sottrarre 2 elettroni per legame. 26 elettroni - 8 elettroni = 18 elettroni.



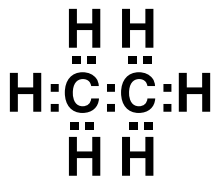
Stadio 4: Distribuire gli elettroni rimanenti (18 = 6 x 3) in coppie iniziando dagli atomi periferici.



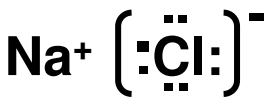
Strutture di Lewis di Semplici Molecole

H:H
H-H
Idrogeno molecolare

Fluoro molecolare

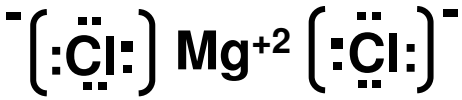


Etano



Cloruro di Sodio

Acido fluoridrico



Cloruro di Magnesio

Strutture di Lewis per Molecole con Più di Un Atomo Centrale

Problema: Scrivere le strutture di Lewis per l'acqua ossigenata (H_2O_2), un importante sbiancante.

Stadio 1. Disporre gli atomi nella migliore geometria, con gli atomi di idrogeno implicati in un solo legame, alle estremità o all'esterno, e l'ossigeno può formare due legami per cui posizionarli in mezzo.

H O O H

Stadio 2. Trovare il N°totale di elettroni di valenza: 2(1)+2(6) = 14e $^-$

Stadio 3. Inserire i legami singoli e sottrarre 2e$^-$ per ogni legame:

H - O - O - H $\qquad$ 14e$^-$ - 6e$^-$ = 8e$^-$

Stadio 4. Disporre gli elettroni rimanenti in coppie attorno agli atomi di ossigeno in quanto l'idrogeno può averne solo due!

H - O - O - H

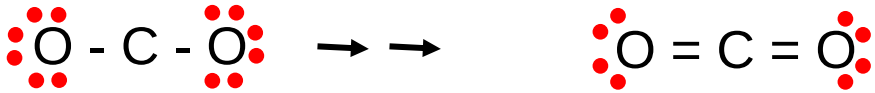
Verifica: L'ossigeno ha 8e$^-$ e l'idrogeno ha i suoi due elettroni.

Scrivere le Strutture di Lewis per Molecole con Legami Multipli

Problema: Scrivere le strutture di Lewis per CO_2 e acetilene (C_2H_2):

a) Per il biossido di carbonio: CO_2 O - C - O

Disporre il carbonio al centro e gli ossigeni agli estremi e disporre i due legami singoli. Quindi disporre il resto degli elettroni (16 - 4 = 12) in 3 coppie solitarie su ognuno O per rispettare l'ottetto. Convertire due coppie solitarie su O in un'altra coppia di legame per ciascun O.



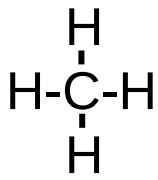
b) Per C_2H_2 H - C - C - H

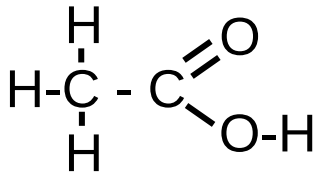
Nessun atomo di carbonio ha un ottetto. Formare un triplo legame per soddisfare l'ottetto su entrambi.

H - C ≡ C - H

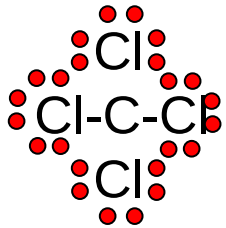
Strutture di Lewis di Semplici Molecole

CH_4 Metano





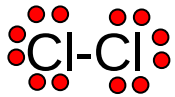
$C_2H_4O_2$ Acido Acetico



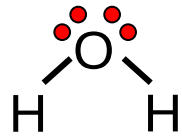
CCl_4 Tetracloruro di Carbonio

:C ≡ O:

CO Monossido di Carbonio

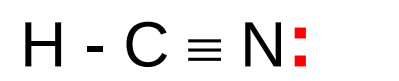


Cl_2 Cloro

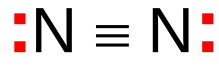


H_2O Acqua

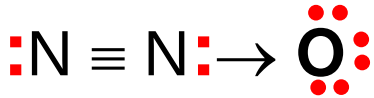
Strutture di Lewis di Semplici Molecole con Legami Multipli



Acido cianidrico (HCN)

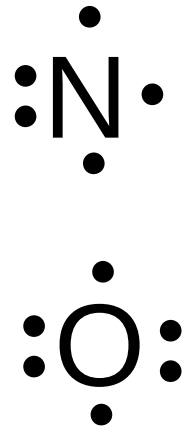


azoto, N_2

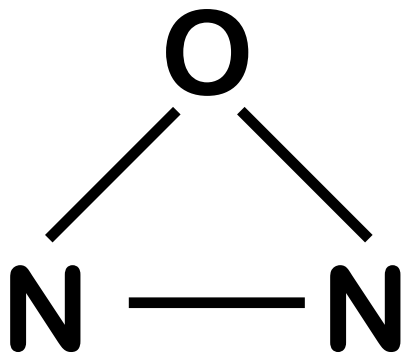


Protossido di azoto, N_2O

2	x	N	=	10 elettroni
1	x	O	=	6 elettroni
TOTALE N_2O			=	**16 elettroni**



Struttura del Monossido di Diazoto

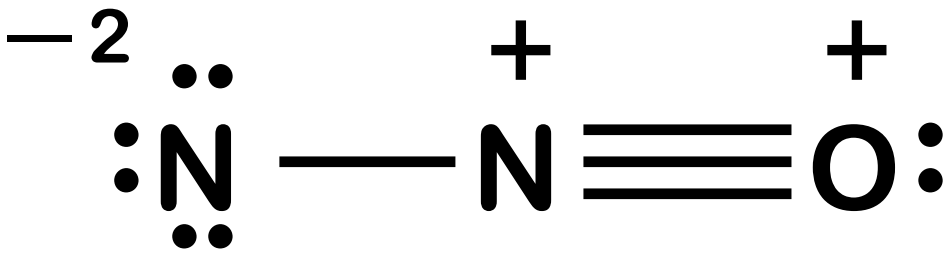


Ossido Nitroso

“gas esilarante”

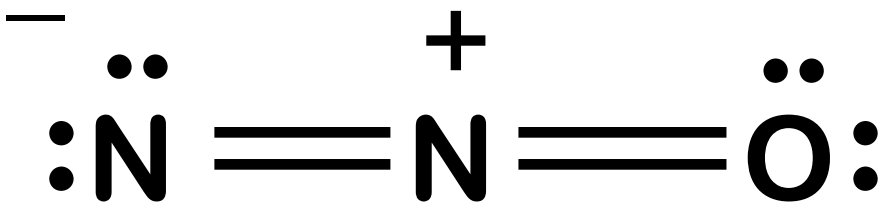
Quale Disposizione è Corretta ???

Possibili Strutture

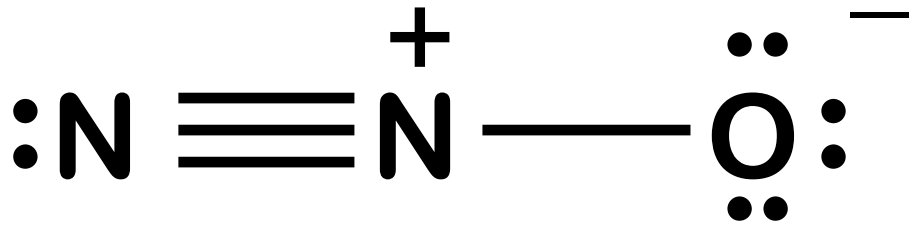


PROBLEMI

1) Più cariche formali (3)
2) Cariche multiple (2)
3) Cariche + adiacenti



1) La carica negativa non è sull'elemento più elettro-negativo (ossigeno)



Sembra OK !

REGOLE PER VALUTARE LE FORMULE DI LEWIS

1) NON PORRE MAI CARICHE UGUALI SU ATOMI ADIACENTI

2) IL NUMBERO TOTALE DI CARICHE NELLA STRUTTURA DEVE ESSERE MANTENUTO AL MINIMO.

3) ANCHE L'ENTITA' DELLE CARICHE SU OGNI ATOMO DEVE ESSERE MANTENUTA AL MINIMO - SI DEVONO EVITARE LE CARICHE MULTIPLE (+2, -3, ecc.).

4) LE CARICHE NEGATIVE DEVONO ESSERE POSIZIONATE SUGLI ELEMENTI PIU' ELETTRONEGATIVI PER QUANTO POSSIBILE.

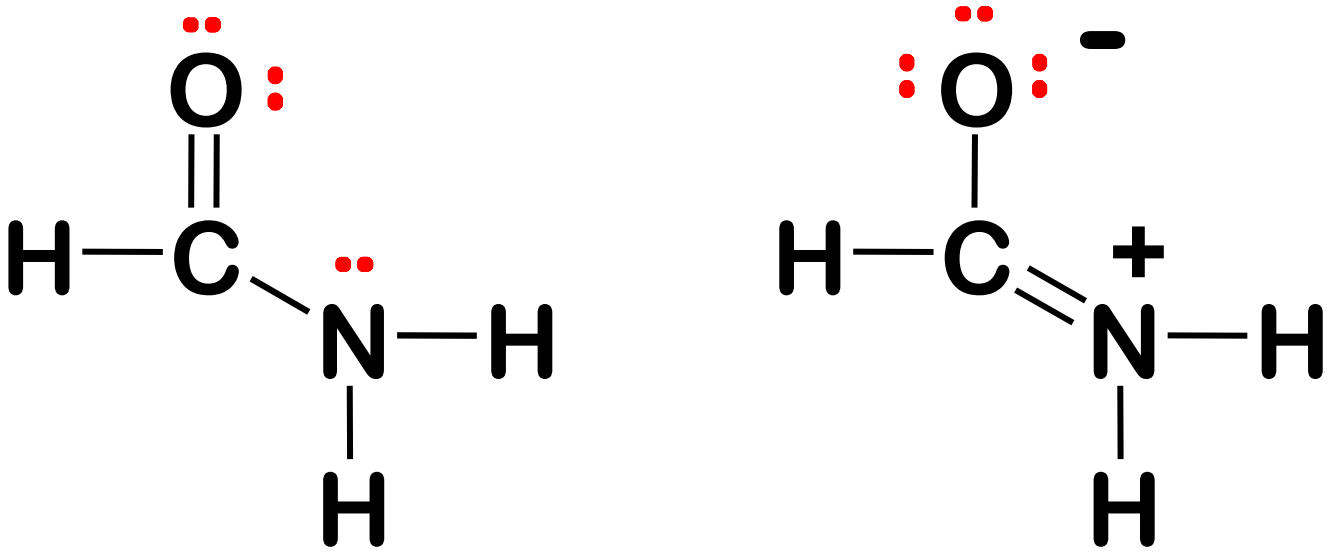
5) LE CARICHE NEGATIVE DEVONO ESSERE POSIZIONATE SUGLI ELEMENTI MENO ELETRONEGATIVI.

Esempi di Scelte tra Strutture

- **Formammide H_3CNO**

ENTRAMBE LE STRUTTURE sotto indicate RISPETTANO LE REGOLE DI LEWIS

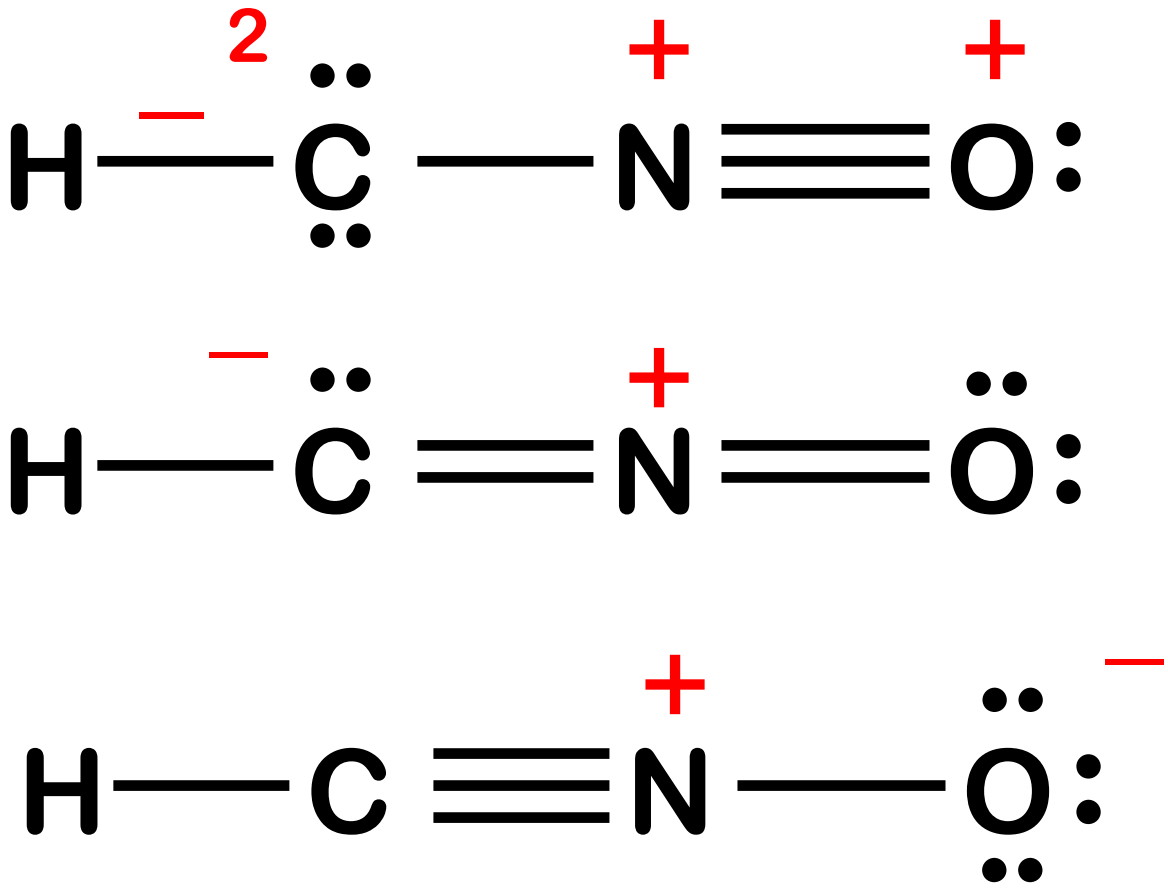
Quale è preferita?



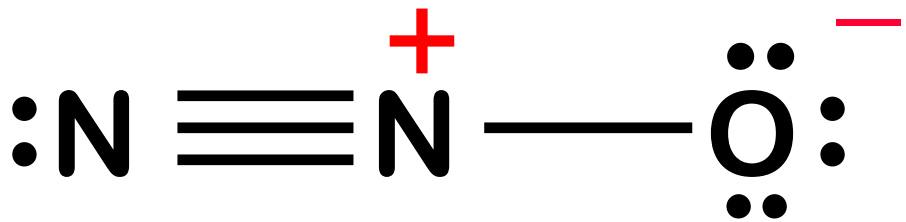
Altro Esempio

TUTTE E 3 LE STRUTTURE RISPETTANO LEWIS

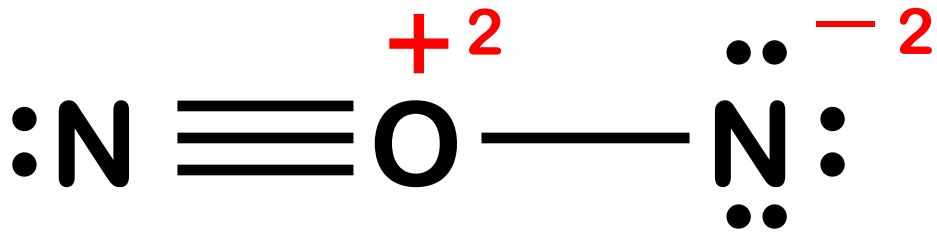
QUALE SI DEVE PREFERIRE ?



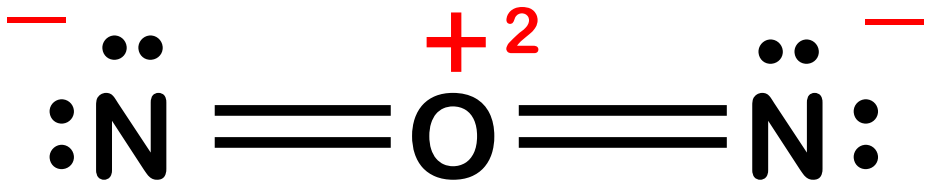
Talvolta si Può Capire il Motivo per cui una Molecola non è Nota



Ossido Nitroso

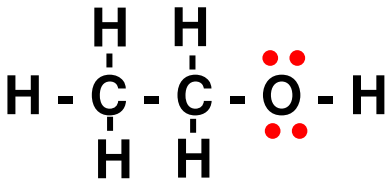


Molecola Sconosciuta

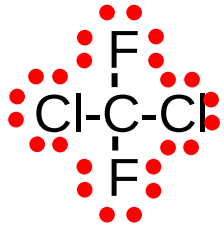


Solo queste 2 possibilità soddisfano la regola dell'ottetto

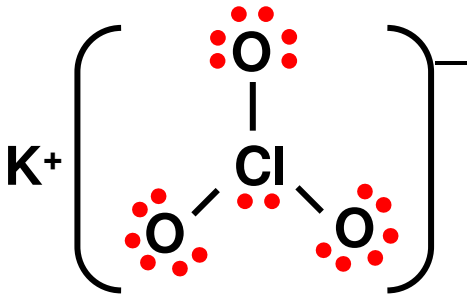
Strutture di Lewis di Semplici Molecole con Legami Semplici



Alcool etilico (Etanolo)



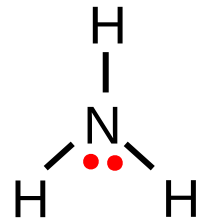
Diclorodifluorometano



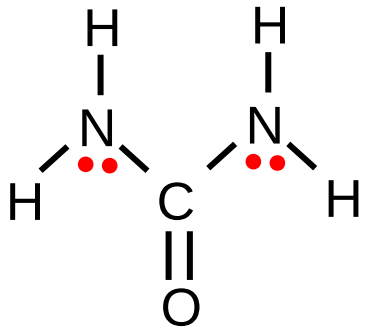
$KClO_3$

Clorato di Potassio

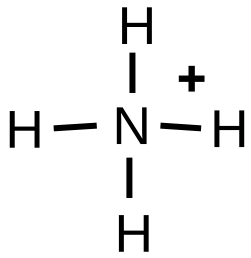
Strutture di Lewis di Semplici Molecole con Legami Singoli



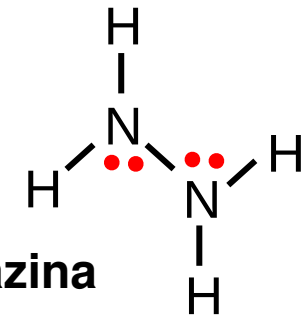
Ammoniaca



Urea



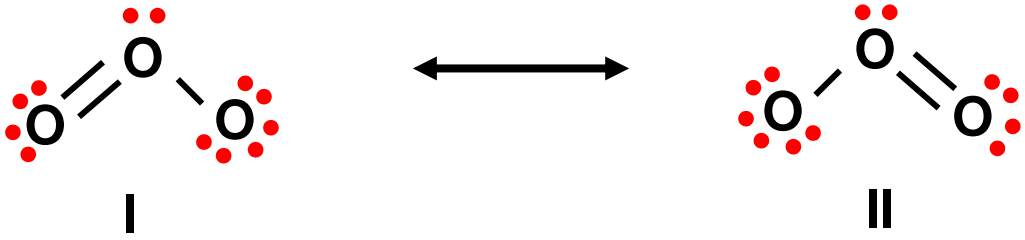
Ione Ammonio



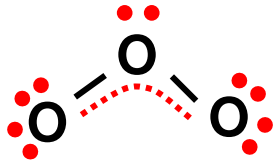
Idrazina

Risonanza: Legami a Coppie Elettroniche Delocalizzate

Ozono, O_3

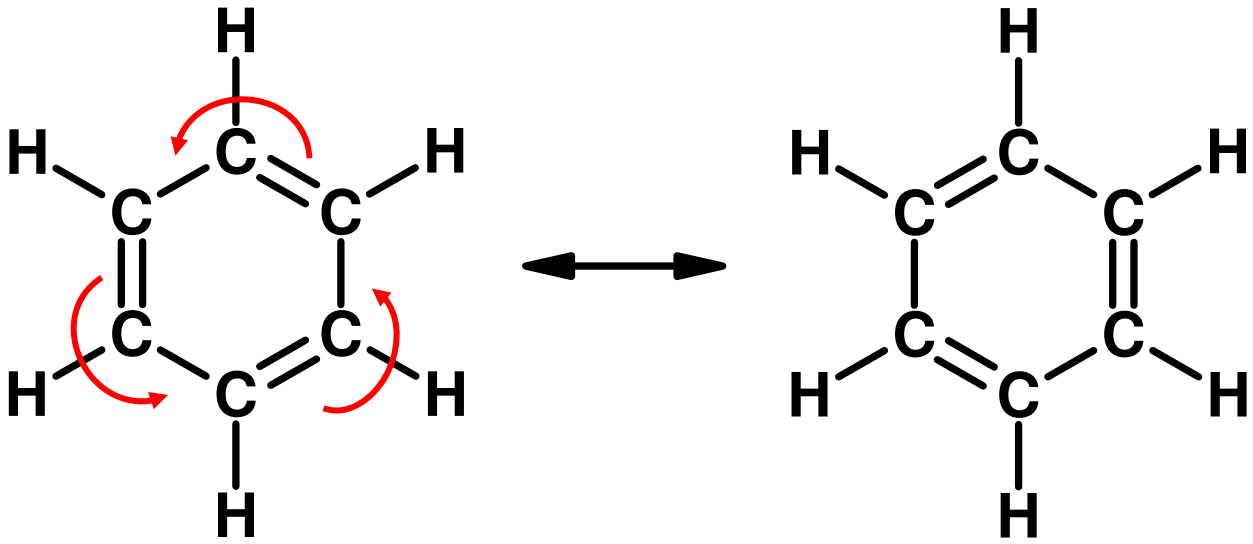


Struttura ad Ibrido di Risonanza

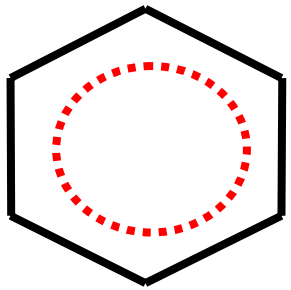


Una coppia elettronica risuona tra le due posizioni

Risonanza: Legami a Coppie Elettroniche Delocalizzate - Benzene



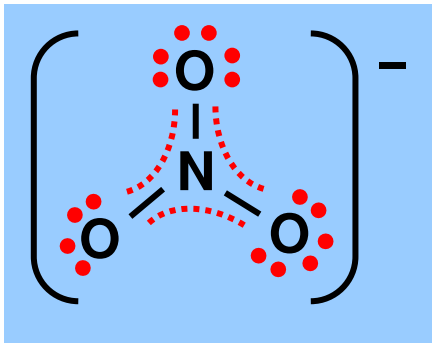
C_6H_6

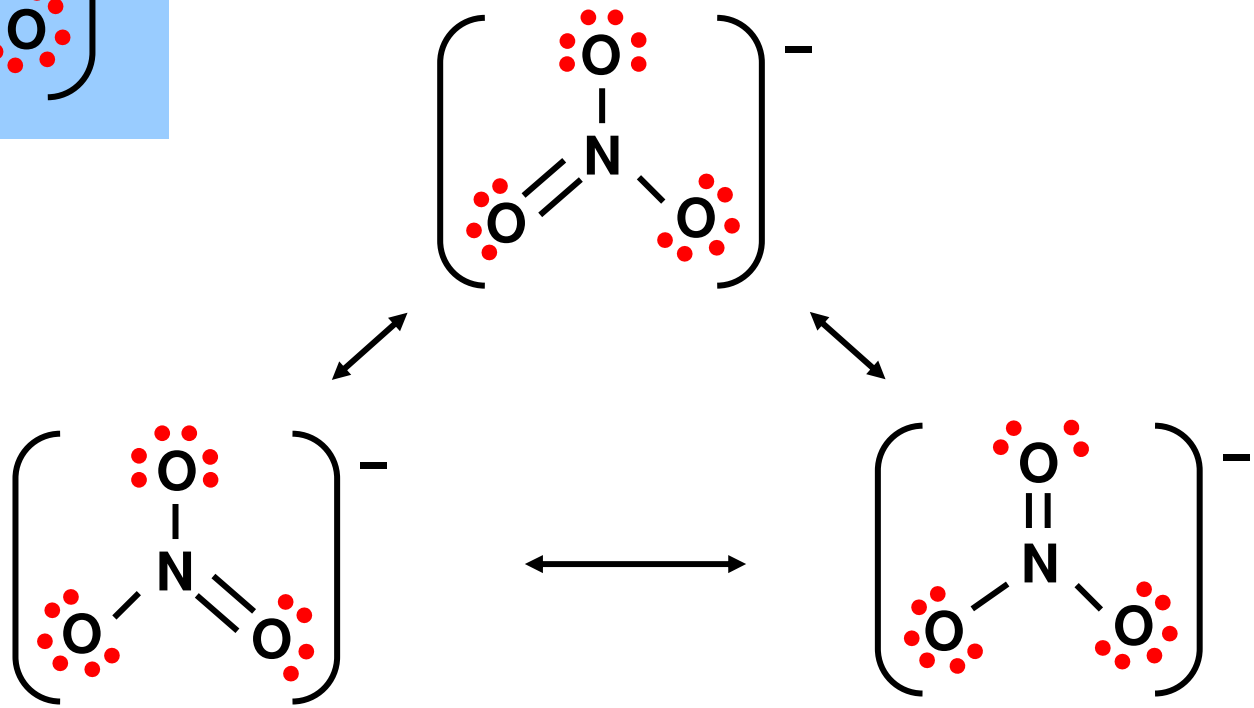


3 coppie elettroniche delocalizzate

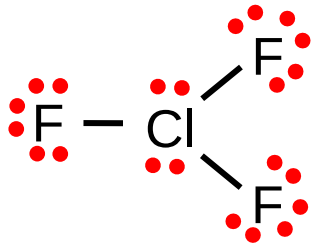
Strutture di Lewis di Molecole Semplici

Strutture di Risonanza dello Ione Nitrato

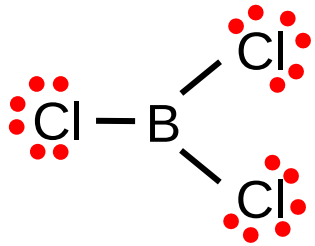




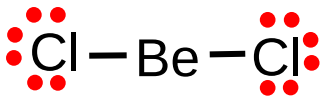
Eccezioni alla Regola dell'Ottetto per le Strutture di Lewis



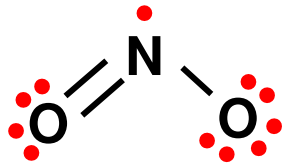
Ogni atomo di fluoro ha associati 8 elettroni.
Il cloro ne ha invece 10!
(espansione dell'ottetto)



Ogni atomo di cloro ha associati 8 elettroni.
Il boro ne ha invece 6!
(il B è un centro acido)



Il cloro ha associati 8 e^-.
Il berillio ne ha invece 4!
(il Be è un centro acido)



NO_2 è un atomo ad e^- dispari.
L'azoto ha 7 elettroni!
(legame a 3 elettroni)

Cariche Formali : Selezione delle Migliori Strutture di Risonanza

Negli esempi precedenti, le forme di risonanza delle molecole (o ioni) erano simmetriche. Le forme di risonanza erano ugualmente miscelate per formare l'ibrido di risonanza.

Quando le forme di risonanza non sono simmetriche, una forma può contribuire di più all'ibrido di risonanza delle altre. Per stabilire le forme di risonanza più importanti, si introduce il concetto di ***cariche formali***.

La *carica formale* è la carica che l'atomo dovrebbe avere se gli elettroni di legame fossero *ugualmente condivisi.*

Carica Formale

Carica Formale = N°e⁻ valenza - (N°e⁻ non condivisi + + ½ N°e⁻ condivisi)

Esistono 3 criteri per identificare la struttura(e) di risonanza più importante.

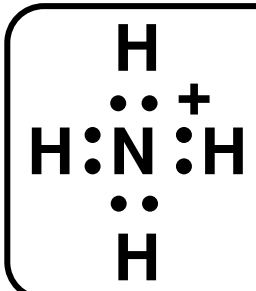
a) Le cariche formali più ridotte sono preferibili a quelle più alte.

b) Sono sfavorite strutture con cariche uguali su atomi adiacenti.

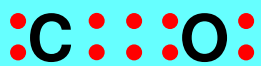
c) La carica formale più negativa dovrebbe risiedere sull'atomo più elettronegativo.

Cariche Formali (Espressione Alternativa)

Carica formale = Numero del gruppo - Numero di elettroni non condivisi - Numero di legami

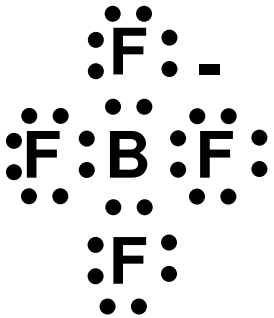


Carica formale N = 5 - 4 = +1



Carica formale C = 4 - 2 - 3 = -1

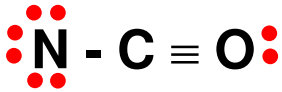
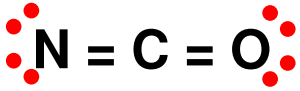
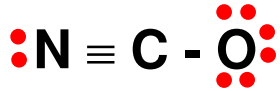
Carica formale O = 6 - 2 - 3 = +1



Carica formale B = 3 - 4 = -1

Carica formale F = 7 - 6 - 1 = 0

Carica Formale: Applicazione ad NCO^-

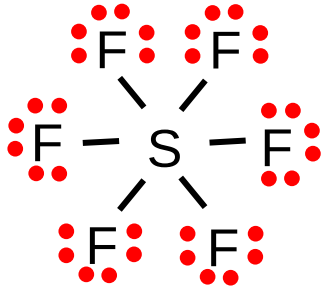
	I	II	III
Carica Formale	-2 0 +1	-1 0 0	0 0 -1
			
N° Ossidazione	-3 +4 -2	-3 +4 -2	-3 +4 -2

Notare che le cariche formali variano da una struttura di risonanza all'altra, ma i numeri di ossidazione non variano perché non cambia l'elettronegatività.

N° Ossidazione = N°e⁻ valenza - (N°e⁻ non condivisi + N°e⁻ condivisi)

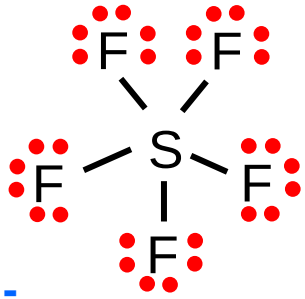
Gli elettroni condivisi (di legame) si assegnano tutti all'atomo più elettronegativo.

Strutture di Risonanza ad Espansione di Valenza



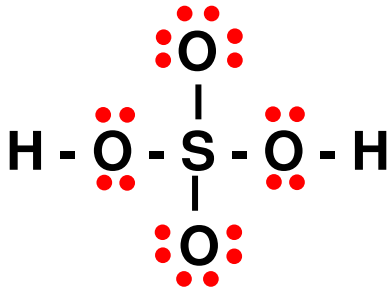
$S = 12\ e^-$

Esafluoruro di zolfo

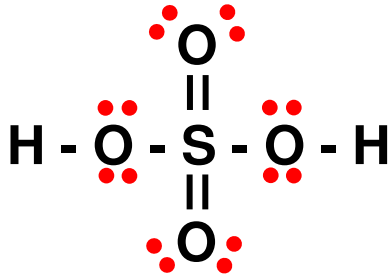


$P = 10\ e^-$

Pentafluoruro di fosforo



Acido solforico



$S = 12\ e^-$

Forma delle Molecole

- Utilizzo delle Strutture di Lewis ed Energie di Legame per Calcolare Calori di Reazione

- Teoria della Repulsione delle coppie elettroniche dello Strato di Valenza (VSEPR) e Forma Molecolare

Strutture di Lewis e Calori di Reazione

La legge di Hess permette di calcolare i calori di reazione.

L'energia è assorbita per spezzare i legami nei reagenti.
L'energia è rilasciata nel formare i legami dei prodotti.

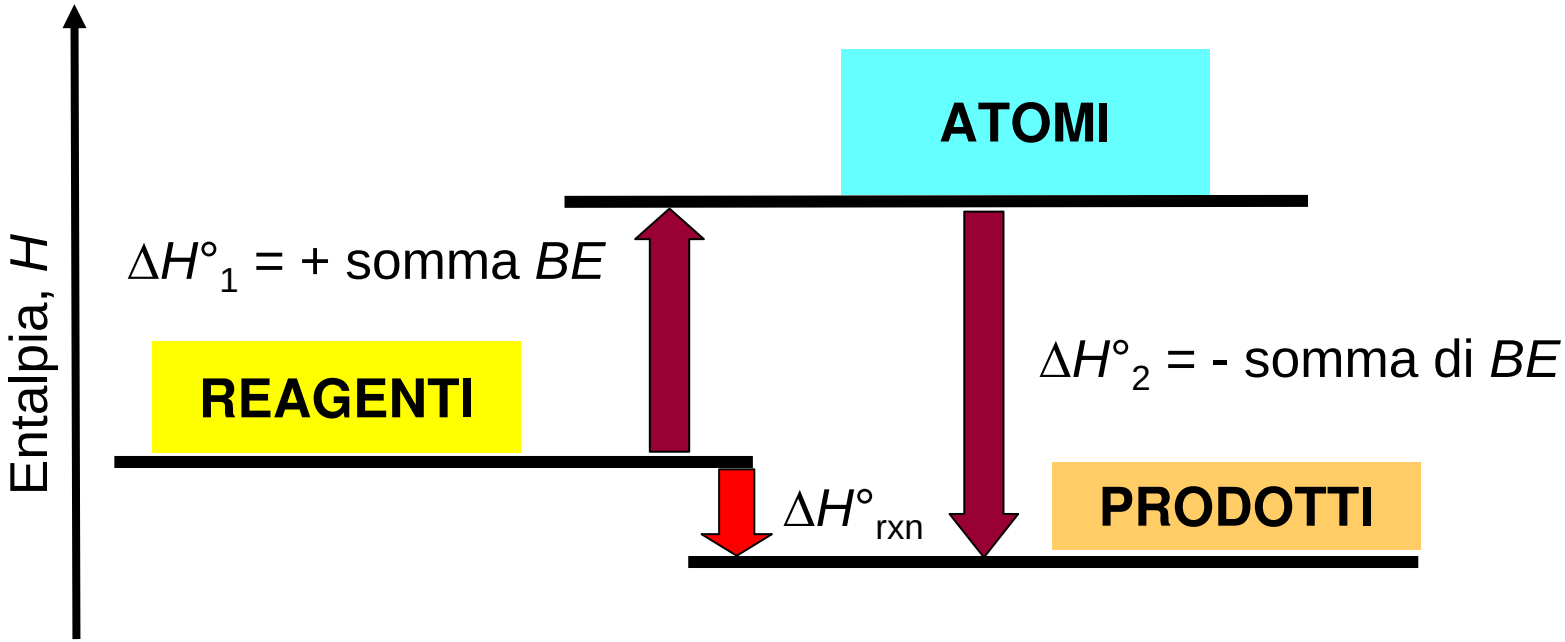
La somma dell'entalpia di rottura dei legami + quella di formazione dei legami fornisce l'entalpia di reazione:

$$\Delta H°_{rxn} = \Delta H°_{\text{legami spezzati nei reagenti}} + \Delta H°_{\text{legami formati nei prodotti}}$$

$\Delta H°_{rxn} < 0$: l'energia rilasciata per formare legami nei prodotti è superiore all'energia assorbita per spezzare i legami nei reagenti *(esotermici)*.

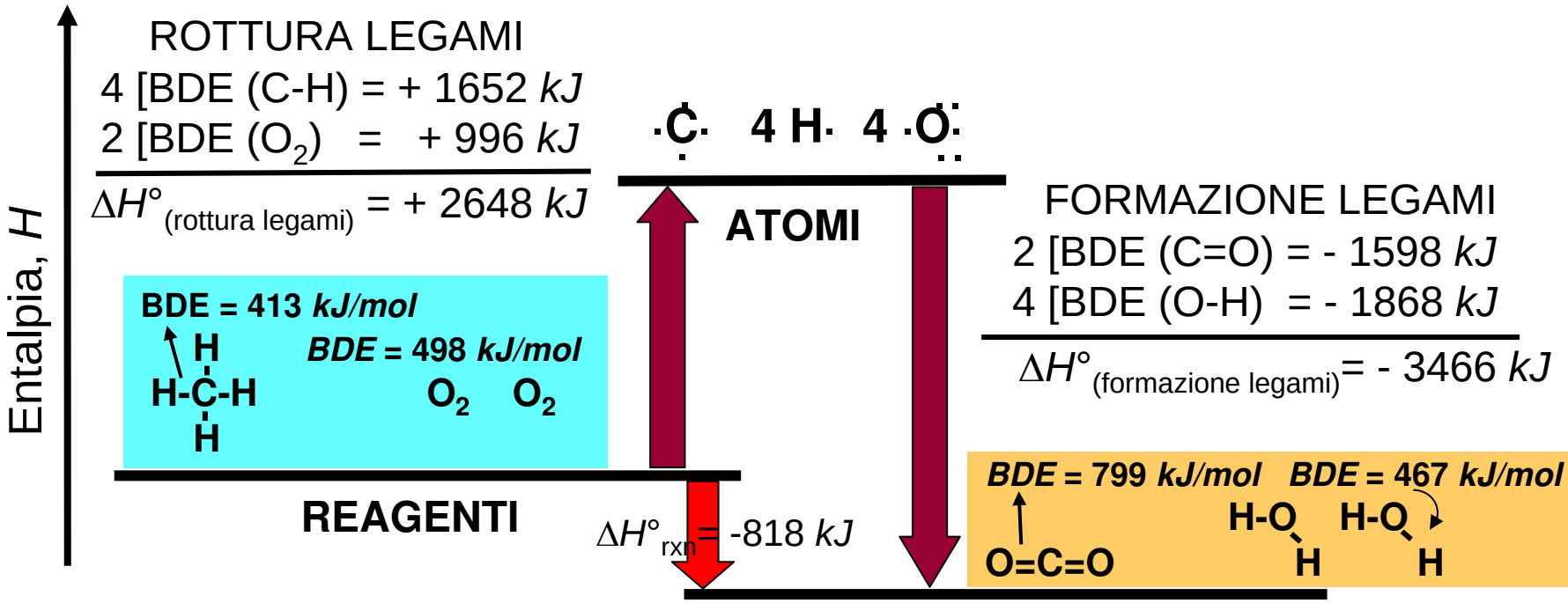
$\Delta H°_{rxn} > 0$: l'energia rilasciata per formare legami nei prodotti è inferiore all'energia assorbita per spezzare i legami nei reagenti *(endotermici)*.

Utilizzo delle Energie di Legame per Calcolare i Calori di Reazione



Utilizzo delle Energie di Legame per Calcolare il $\Delta H°_{rxn}$ del Metano

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$



$$\Delta H°_{rxn} = 2648\ kJ + (-3466\ kJ) = -818\ kJ$$

Calcolo del ΔH dalle Energie di Legame

Problema: Utilizzando le energie di legame, calcolare il ΔH della reazione tra il metano, cloro e fluoro a dare freon-12 (CCl_2F_2)

$$CH_4\,(g) + 2\,Cl_2\,(g) + 2\,F_2\,(g) \rightarrow CF_2Cl_2\,(g) + 2\,HF(g) + 2\,HCl\,(g)$$

Legami dei Reagenti spezzati

metano	4 legami C - H
cloro molecolare	2 legami Cl - Cl
fluoro molecolare	2 legami F - F

Legami dei Prodotti formati

Freon - 12	2 legami C - F, 2 legami C - Cl
HF	2 legami H - F
HCl	2 legami H - Cl

5 Stadi nella Scrittura delle Strutture di Lewis

Legami spezzati nei Reagenti

4 legami C - H 4 *mol* x 413 *kJ/mol* = 1652 *kJ*
2 legami Cl - Cl 2 *mol* x 243 *kJ/mol* = 486 *kJ*
2 legami F - F *mol* x 159 *kJ/mol* = 318 *kJ*

$\Delta H°_{\text{legami spezzati}}$ = **2,456 *kJ***

Legami formati nei Prodotti

2 legami C - F = 2 *mol* x 453 *kJ/mol* = -906 *kJ*
2 legami C - Cl = 2 *mol* x 339 *kJ/mol* = -678 *kJ*
2 legami H - F = 2 *mol* x 565 *kJ/mol* = -1130 *kJ*
2 legami H - Cl = 2 *mol* x 427 *kJ/mol* = -854 *kJ*

$\Delta H°$ legami formati = **-3,568 *kJ***

$$\Delta H°_{rxn} = \Sigma\Delta H°_{\text{legami spezzati}} + \Sigma\Delta H°_{\text{legami formati}}$$

= 2,456 *kJ* - 3,568 *kJ* = **-1,112 *kJ***

Teoria VSEPR

- VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion (Repulsioni delle coppie elettroniche dello strato di Valenza). *Ogni gruppo di elettroni di valenza attorno ad un atomo centrale si dispone il più lontano possibile dagli altri per minimizzare le repulsioni.*

- **La Teoria VSEPR predice la forma di una molecola in base alla sua Formula di Lewis.**

- La struttura di Lewis di per se non indica la forma della molecola, solo la connettività degli atomi e la disposizione degli elettroni di valenza di legame e di non-legame.

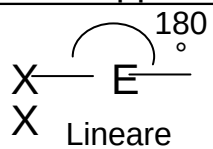
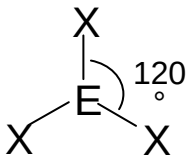
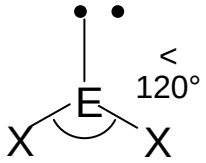
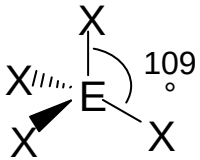
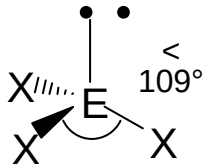
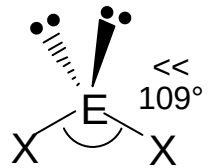
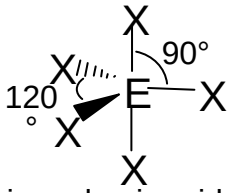
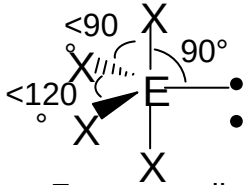
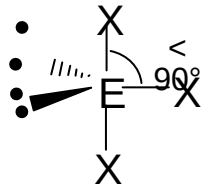
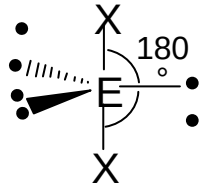
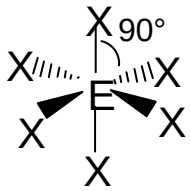
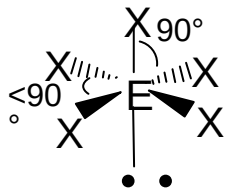
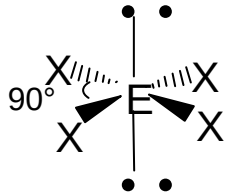
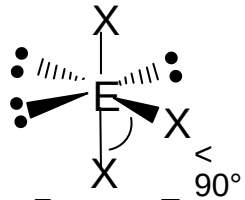
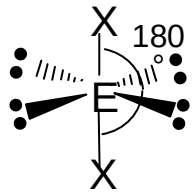
- Le repulsioni tra i diversi gruppi di elettroni di legame e le coppie isolate determinano la forma 3D di una molecola. VSEPR usa la struttura di Lewis per identificare i diversi gruppi di elettroni.

Analogia a Palloncini per la Mutua Repulsione dei Gruppi di Elettroni

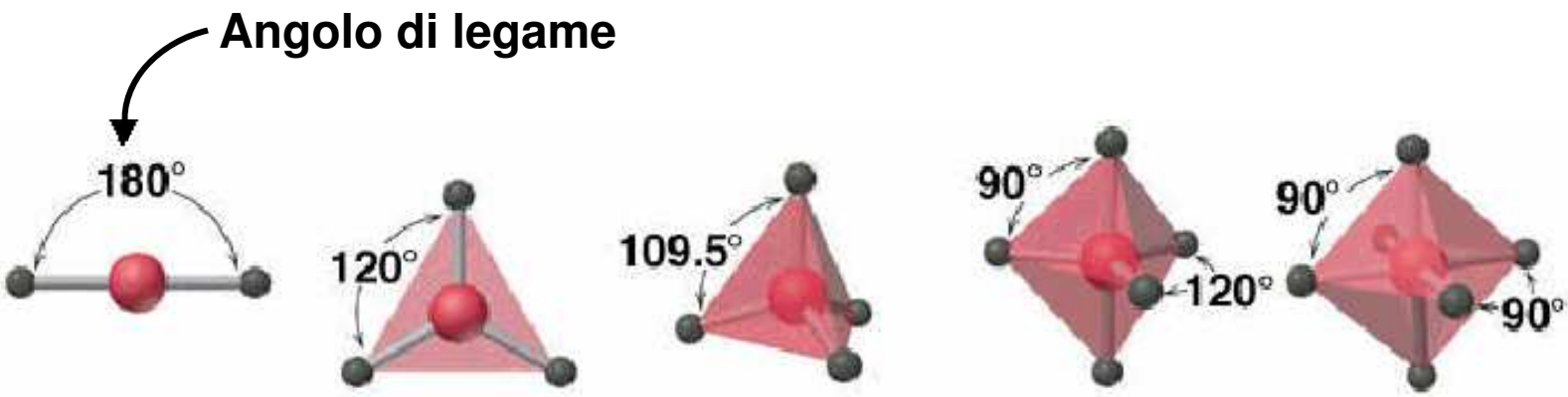
Due Tre Quattro Cinque Sei

Numero di Gruppi di Elettroni

Geometrie VSEPR

N. Sterico	Geometria di base 0 coppie	1 coppia	2 coppie	3 coppie	4 coppie
2	 Lineare				
3	 Trigonale planare	 Angolare (bent)			
4	 Tetraedrica	 Piramide Triangolare	 Angolare (bent)		
5	 Trigonale piramidale	 Forma a sella	 Forma a T	 Lineare	
6	 Ottaedrica	 Piramidale quadrata	 Planare quadrata	 Forma a T	 Lineare

Geometrie delle Coppie Elettroniche su un Atomo Centrale



Lineare **Trigonale planare** **Tetraedrico** **Trigonale bipiramidale** **Ottaedrico**

Uso delle Strutture di Lewis per Classificare i Gruppi di Elettroni su un Atomo Centrale

Classificare ciascun atomo centrale con la notazione di forma generale

$$AX_mE_n$$

A = atomo centrale.

X = atomo(i) circostanti.

E = coppia elettronica su A.

m,n = interi indicanti, rispettivamente, i numeri di atomi legati e coppie elettroniche non condivise.

Uso della Teoria VSEPR per Determinare la Forma Molecolare

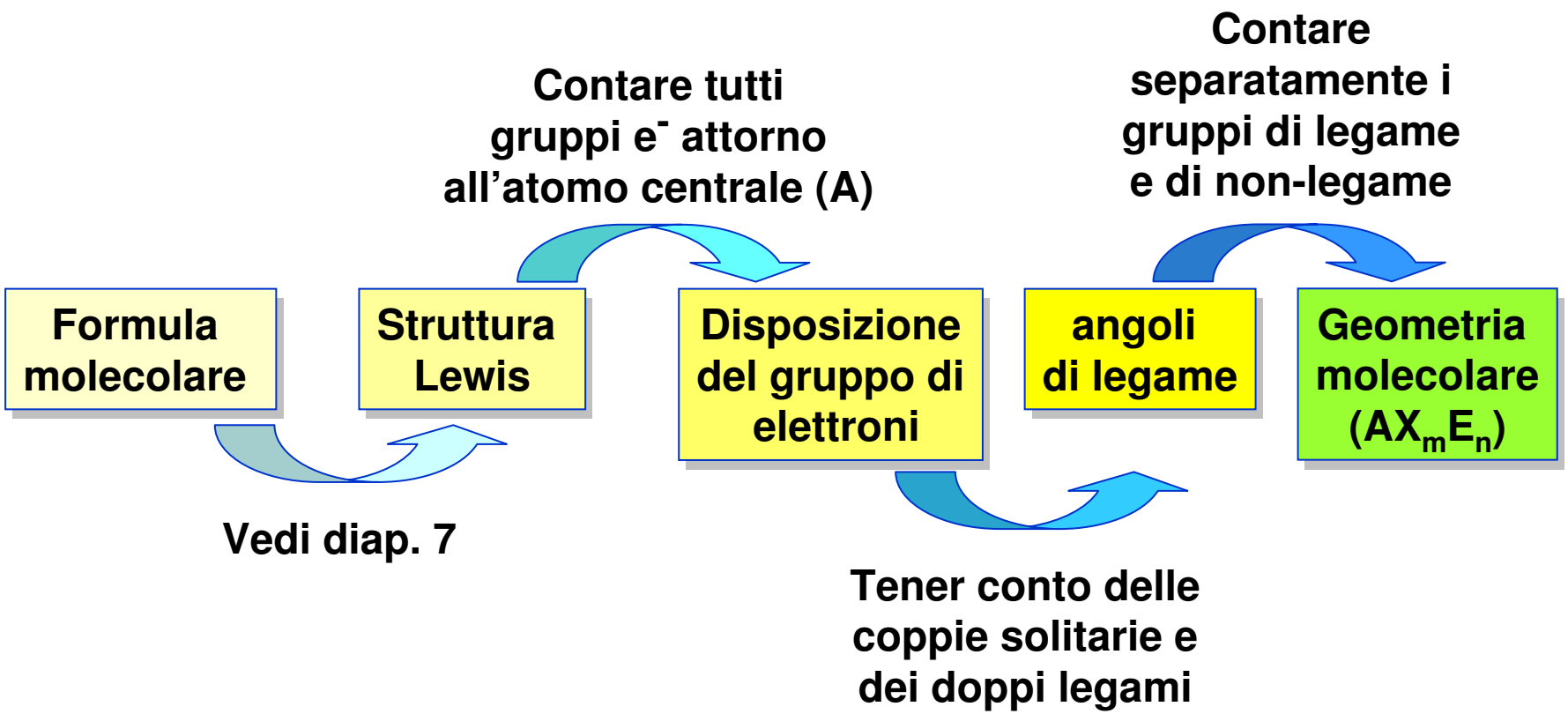
1) *Scrivere la struttura di Lewis* dalla formula molecolare per visualizzare la disposizione relativa degli atomi ed il numero di gruppi di elettroni.

2) *Assegnare una disposizione di gruppi elettronico* contando tutti i gruppi di elettroni (di legame più non-legame) attorno all'atomo centrale.

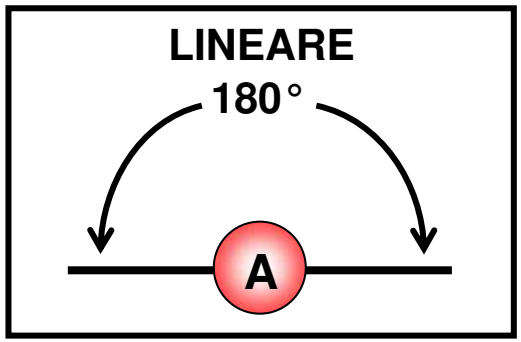
3) *Predire l'angolo di legame ideale* dalla disposizione dei gruppi elettronici e *la direzione di ogni deviazione* causata dalle coppie solitarie o dai doppi legami.

4) *Disegnare e assegnare il nome alla forma molecolare* contando separatamente i gruppi di legame e quelli di non-legame.

Le Fasi della Determinazione della Geometria Molecolare

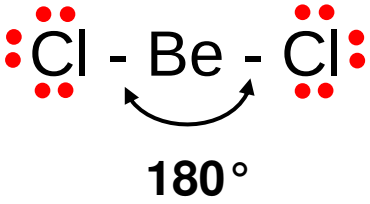


L'unica Geometria Molecolare della Disposizione del Gruppo Elettronico Lineare



Classe	Geometria
AX_2	Lineare
Esempi :	CS_2 , HCN, BeF_2
A =	X =
E =	
Legenda	

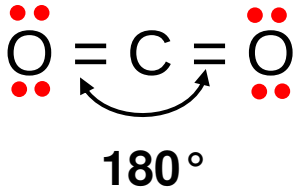
Geometria AX_2 – Geometria Lineare



$BeCl_2$

Geometria Molecolare = **Lineare**

Nel cloruro di berillio gassoso l'atomo centrale (Be) non ha un ottetto di elettroni, ed è elettron-deficiente. Anche altri elementi alcalino-terrosi (II gruppo) hanno la stessa configurazione elettronica di valenza ma la geometria lineare è tipica del Berillio.



CO_2

Anche il biossido di carbonio è una molecola lineare, ma perché possiede doppi legami carbonio-ossigeno.

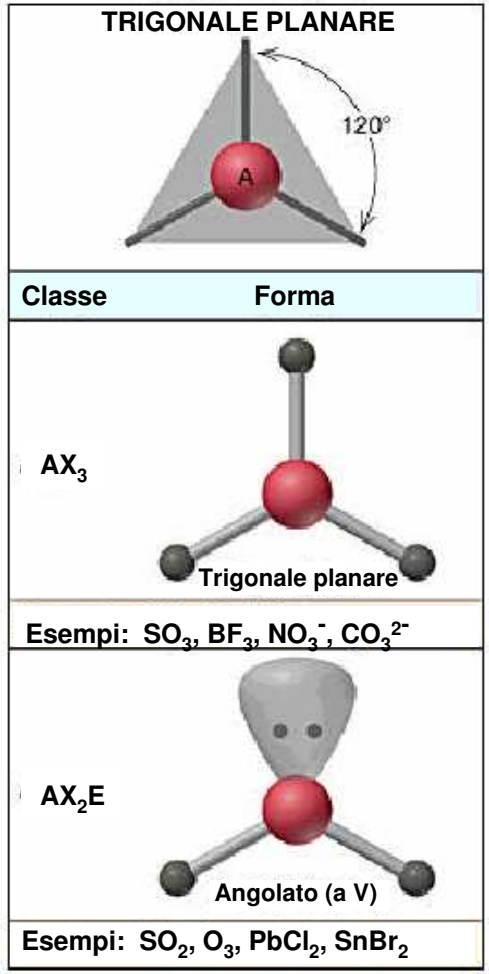
Disposizione a Gruppo Elettronico Trigonale Planare

AX_3 → Trigonale Planare

SO_2 BF_3 NO_3^-

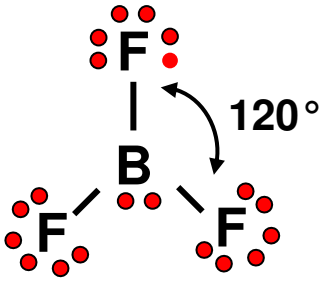
AX_2E → Geometria Angolata

SO_2 O_3 $PbCl_2$



Geometria AX_3 - Trigonale Planare

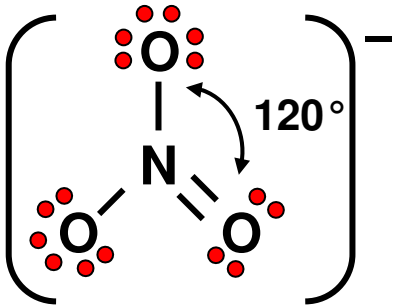
BF_3



Trifluoruro di Boro

Tutta la famiglia del boro (IIIA) è caratterizzata da questa geometria. ***Trigonale Planare!***

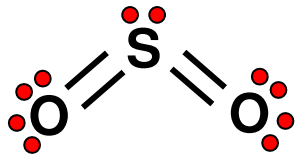
NO_3^-



Ione Nitrato

Le molecole AX_2E hanno una coppia solitaria al posto della 3ª coppia di legame, originando una geometria molecolare ***angolata*** piuttosto che ***trigonale planare.***

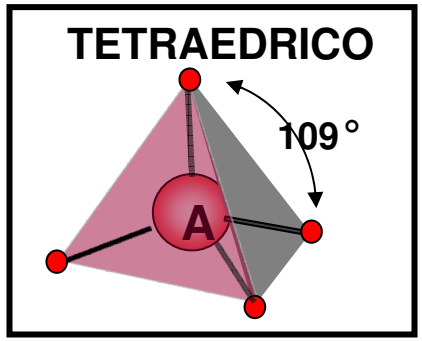
AX_2E **SO_2**



Geometria Molecolare della Disposizione del Gruppo Elettronico Tetraedrico

AX_4 Esempi

CH_4 SO_4^{2-}

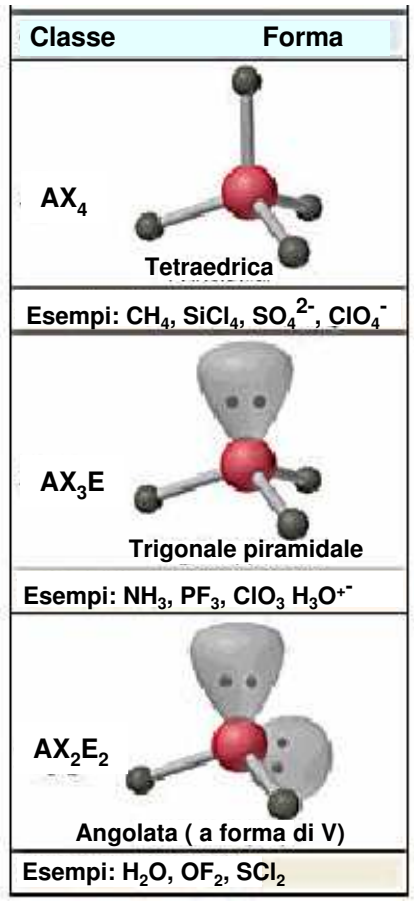


AX_3E Esempi

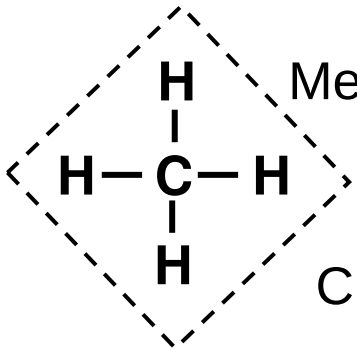
NH_3 H_3O^+

AX_2E_2 Esempi

H_2O SCl_2

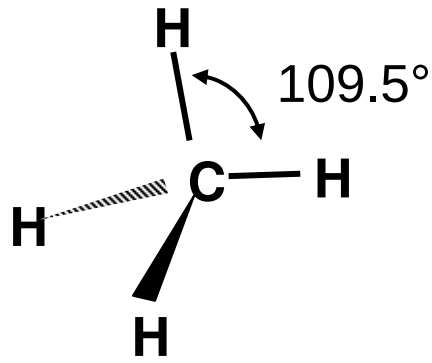


Geometria AX_4 - Tetraedrica

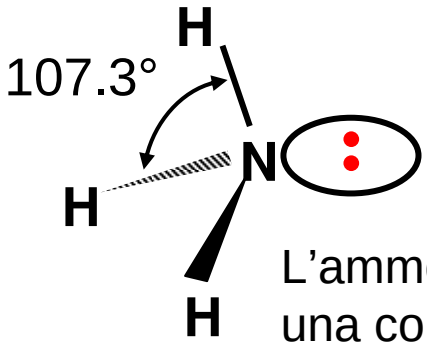


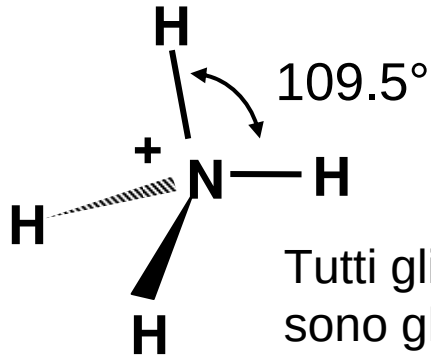
Metano

CH_4



Tutte le molecole o ioni con quattro gruppi di elettroni attorno all'atomo centrale adottano la **disposizione tetraedrica.**



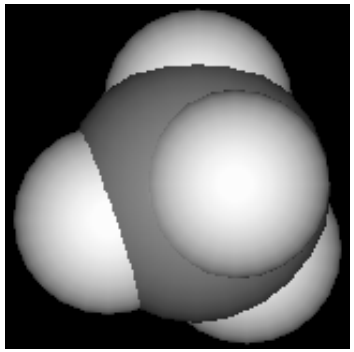


L'ammoniaca è tetraedrica con una coppia solitaria in un vertice, per cui l'angolo H-N-H è ridotto!

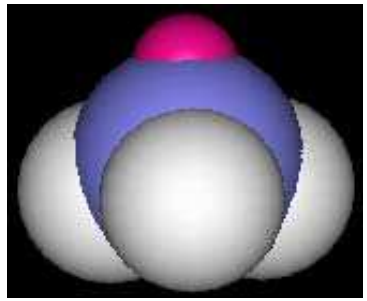
Tutti gli angoli sono gli stessi

Ione Ammonio

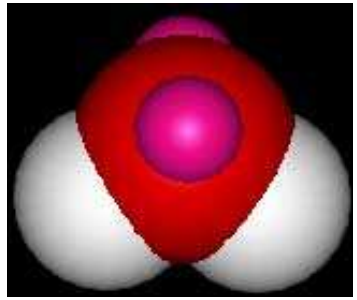
Geometria Tetraedrica



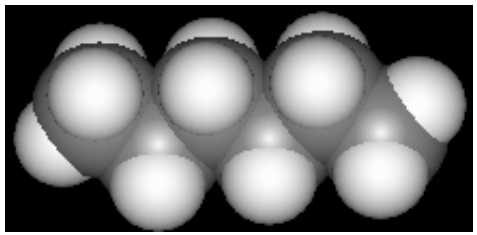
AX_4 CH_4



AX_3E NH_3

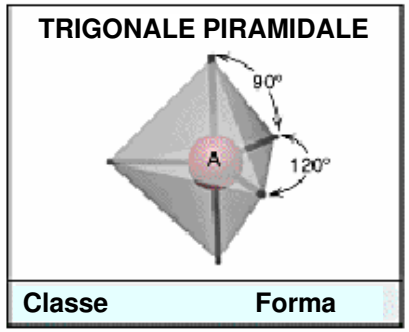


AX_2E_2 H_2O

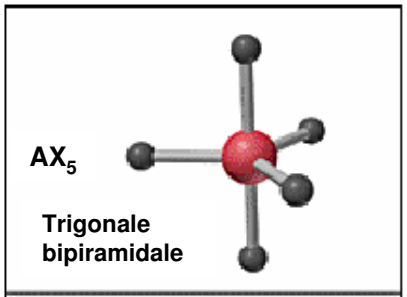


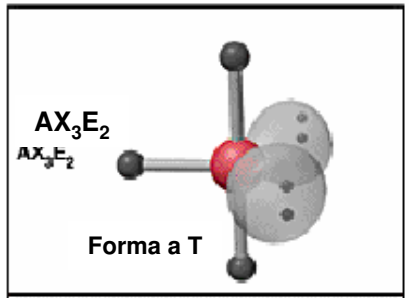
AX_3-AX_2-AX_2-AX_2-AX_2-AX_3 C_nH_{2n+2} - Idrocarburo saturo

Forme Molecolari della Geometria del Gruppo Elettronico Trigonale Bipiramidale



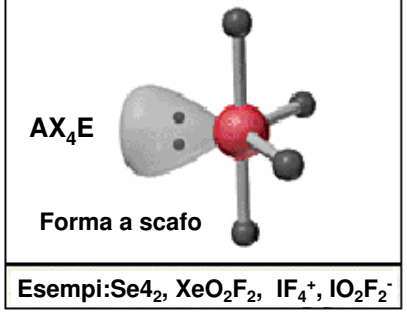
AX_5 Esempio
SOF_4 *Dist.T.P..*

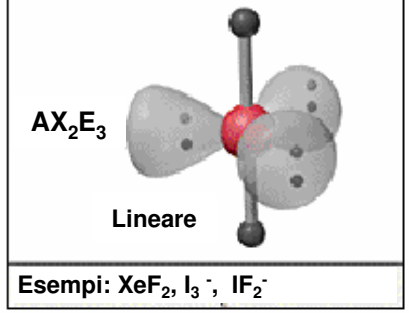




AX_2E_3 Esempio
XeF_2 I_3^-

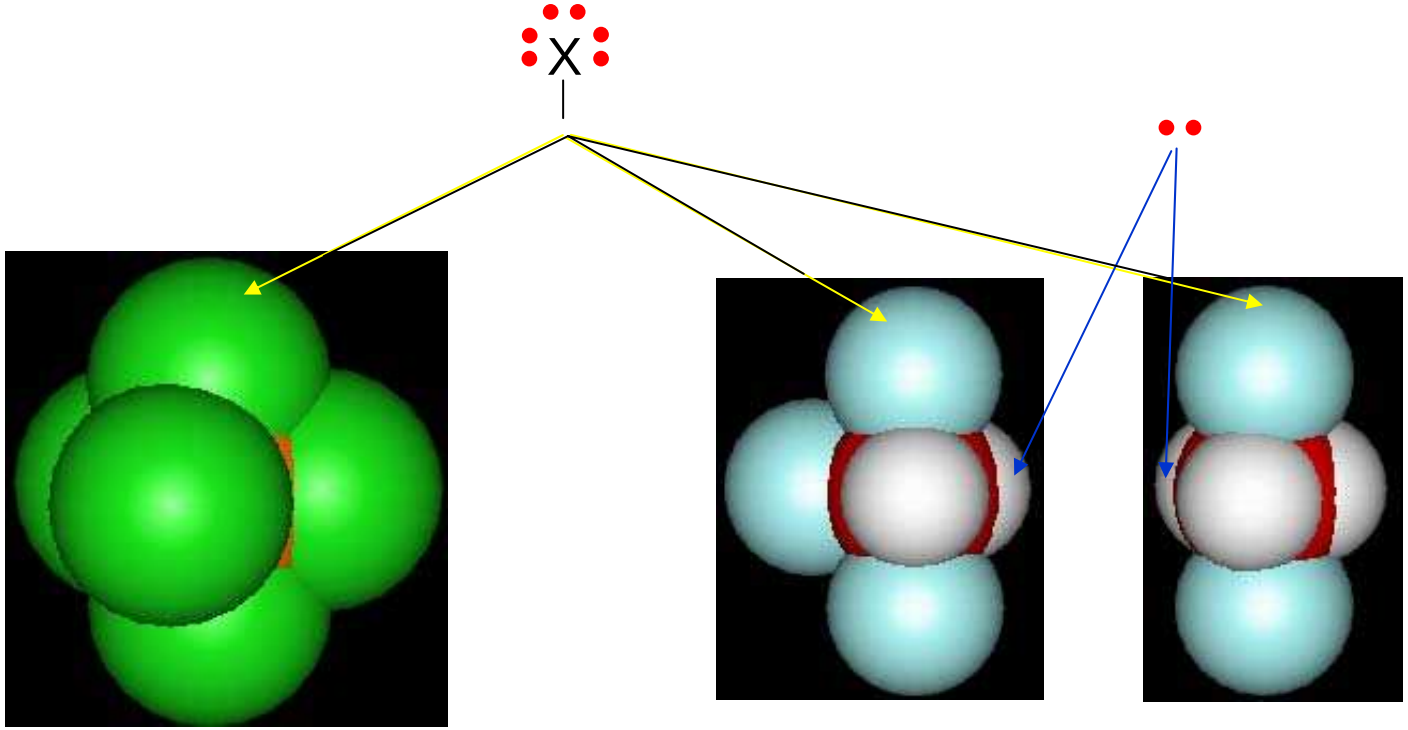
AX_4E Esempio
XeO_2F_2 SF_4





AX_3E_2 Esempio
ClF_3 BrF_3

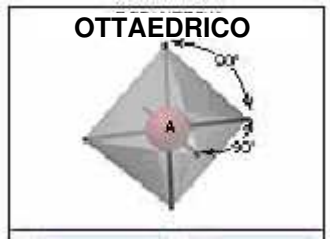
AX_5 - Geometria Trigonale Bipiramidale

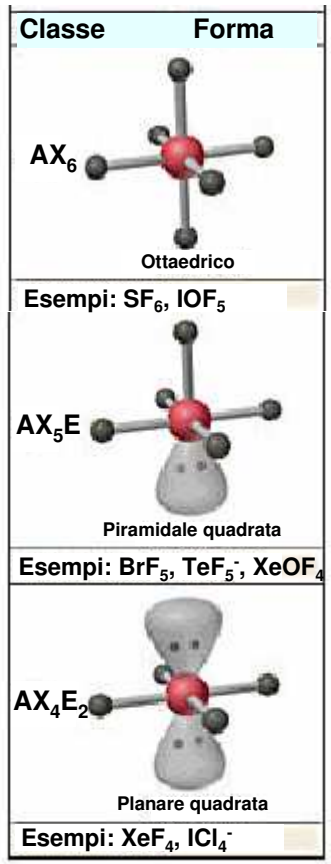


AX_5 PCl_5 AX_3E_2 ClF_3 AX_2E_3 XeF_2

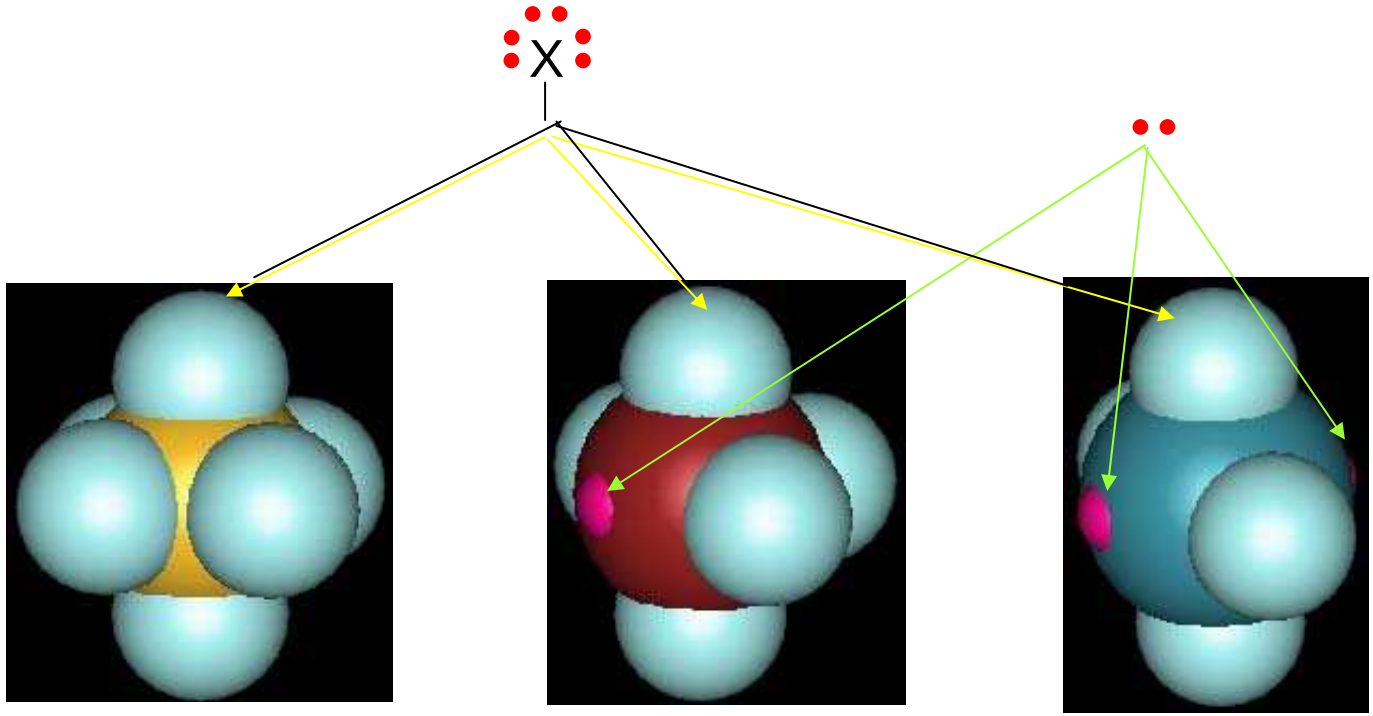
Forme Molecolari con Geometria del Gruppo Elettronico Ottaedrico

	AX_6	Esempi:
Ottaedrico	SF_6	IOF_5
Piramidale Quadrato	AX_5E	Esempi:
	$XeOF_4$	BrF_5
Planare Quadrato	AX_4E_2	Esempi:
	ICl_4^-	XeF_4





Geometria AX_6 - Ottaedrica

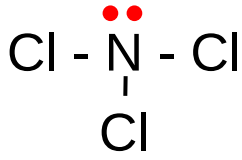


AX_6 SF_6 AX_5E BrF_5 AX_4E_2 XeF_4

Predizione della Geometria Molecolare

Problema: Determinare la geometria molecolare e gli angoli ideali di legame per : **a)** NCl_3 **b)** $COCl_2$

NCl_3

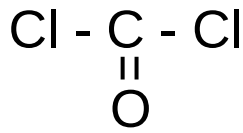


1) Scrivere la struttura di Lewis :
2) Assegnare la disposizione degli elettroni:
   4 gruppi di elettroni attorno ad N,
   (3 di legame, e 1 di non-legame), per cui la disposizione è tetraedrica.
3) Per la geometria tetraedrica, l'*angolo ideale è* 109.5°. Poiché c'è una coppia solitaria, il reale angolo di legame è minore di 109.5°.
4) Disegnare ed attribuire il nome alla forma molecolare:

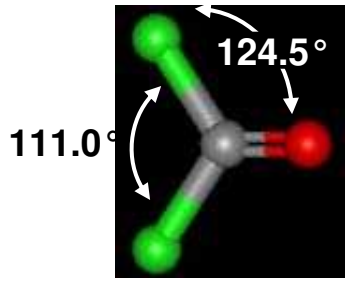
NCl_3 ha una geometria trigonale pIramidale

Predizione della Geometria Molecolare (2)

$COCl_2$



1) Scrivere la struttura di Lewis :
2) Assegnare la disposizione degli elettroni: 3 gruppi di elettroni attorno al carbonio (due singoli, e uno doppio) portano ad una disposizione *trigonale planare.*
3) Predire gli angoli di legame: l'angolo ideale è 120°, ma il doppio legame tra il C e l'O deve comprimere l'angolo di legame Cl-C-Cl allontanando gli legami C-Cl.
4) Disegnare ed attribuire il nome alla forma molecolare:



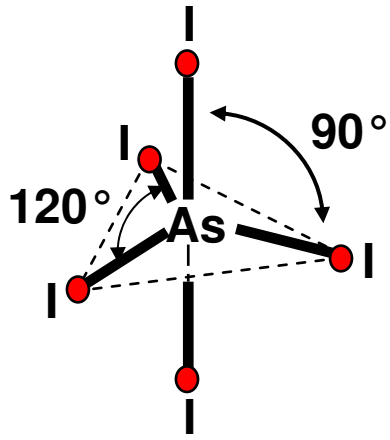
Gli angoli di legame indicati sono determinati sperimentalmente.

Predire le Geometrie Molecolari per Cinque o Sei Gruppi di Elettroni

Problema: Determinare la geometria molecolare e predire gli angoli di legame (relativi a quelli ideali) di **(a)** AsI_5, **(b)** BrF_5

(a) 1) Struttura di Lewis per AsI_5

2) Si hanno 5 coppie elettroniche, per cui la disposizione dei gruppi elettronici è *trigonale bipiramidale*.



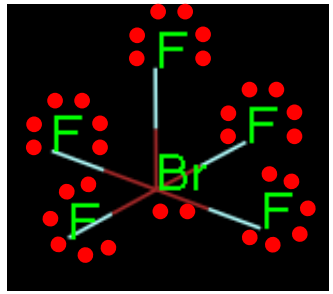
3) Angoli di legame: siccome le coppie e^- e gli atomi circostanti sono in numero uguale, gli *angoli di legame ideali sono*: 120° tra i gruppi equatoriale 90° tra i gruppi assiali e equatoriali.

4) Geometria molecolare: **Trigonale bipiramidale**

Predire le Geometrie Molecolari per Cinque o Sei Gruppi di Elettroni (2)

b) BrF_5

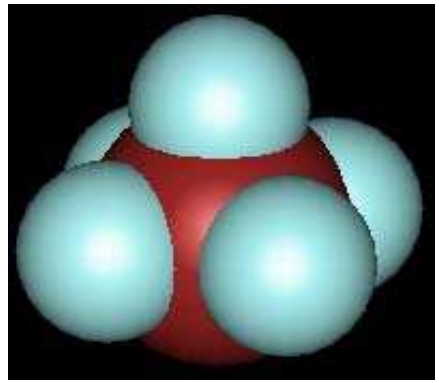
1) struttura di Lewis per BrF_5 :



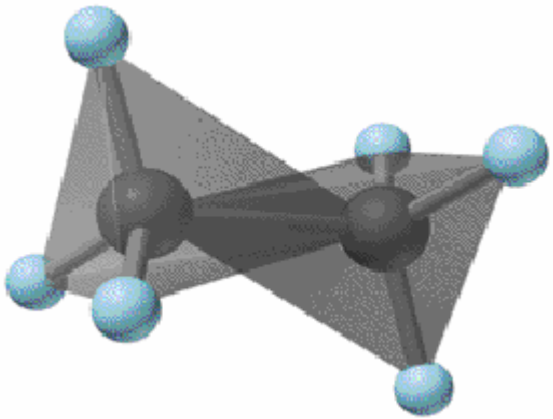
2) Disposizione di Gruppi Elettronici
gruppo di 6 elettroni - ottaedrica!

3) Angoli di legami: la coppia solitaria
impone che tutti gli angoli sono < 90°.

4) Geometria molecolare: una coppia solitaria,
e cinque coppie di legame determinano
la geometria quadrata pirimidale.

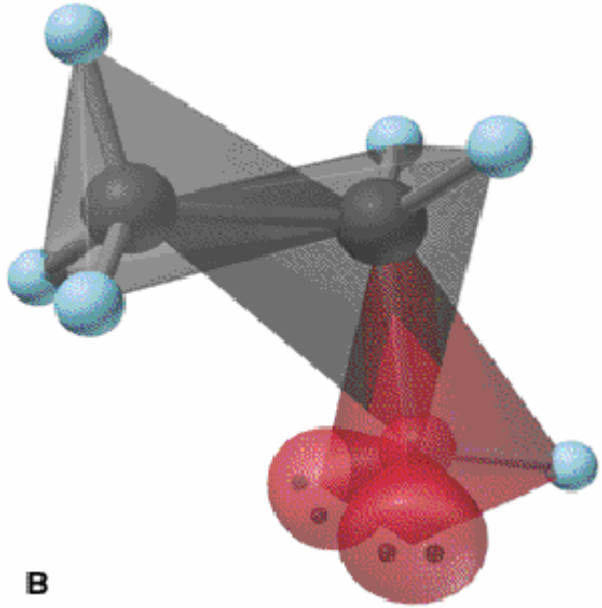


Molecole ad Atomi Centrali Multipli : I Centri Tetraedrici di Etano e dell'Etanolo



Etano (2 tetraedrici)

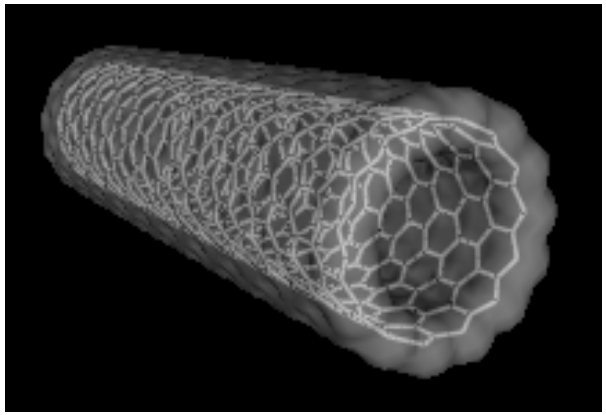
CH_3CH_3



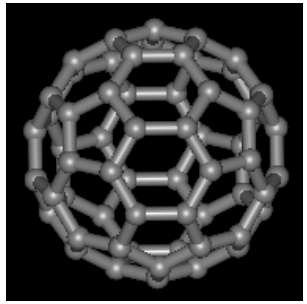
Etanolo (2C e 1 O tetraedrici)

CH_3CH_2OH

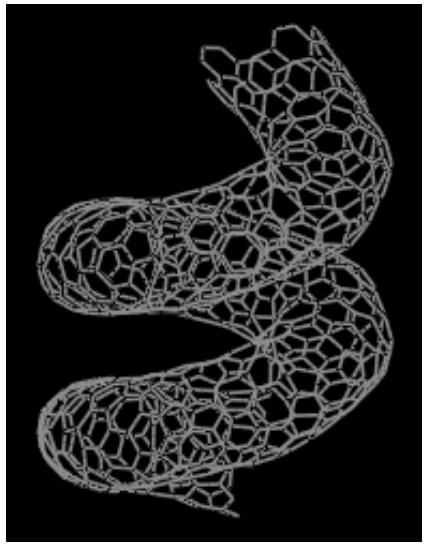
Nanotubi, Fullereni, Nanospirali e Grafite (C trig. plan.)



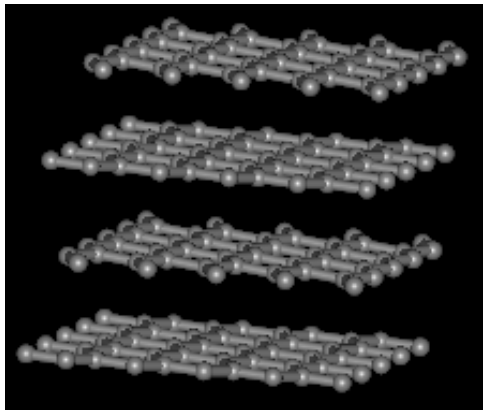
Nanotubi



C-60

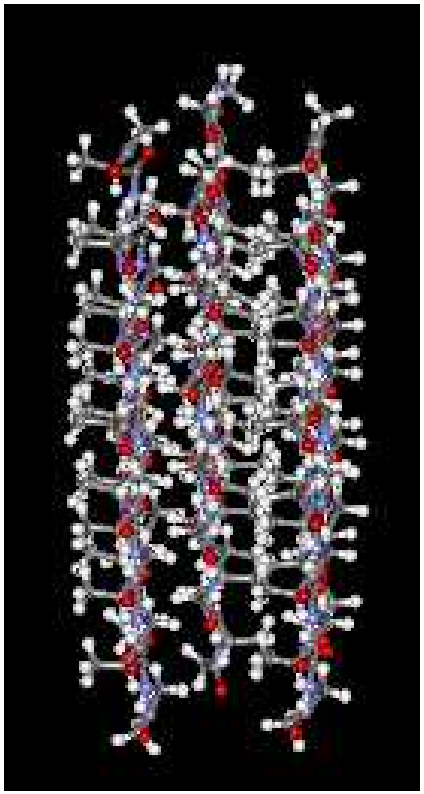


Nanospirali

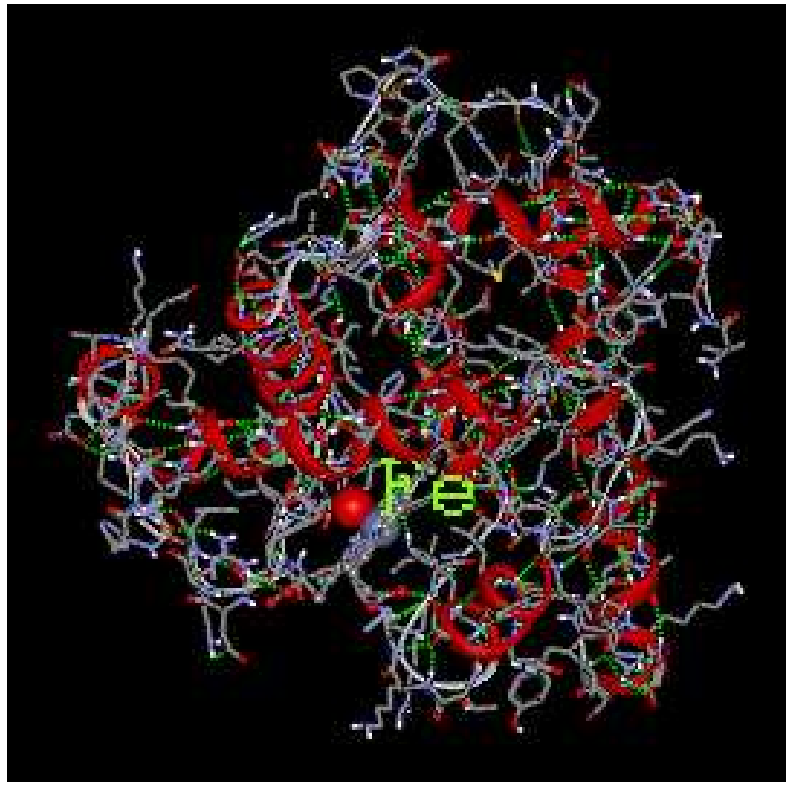


Grafite

Proteine Fibrose e Globulari

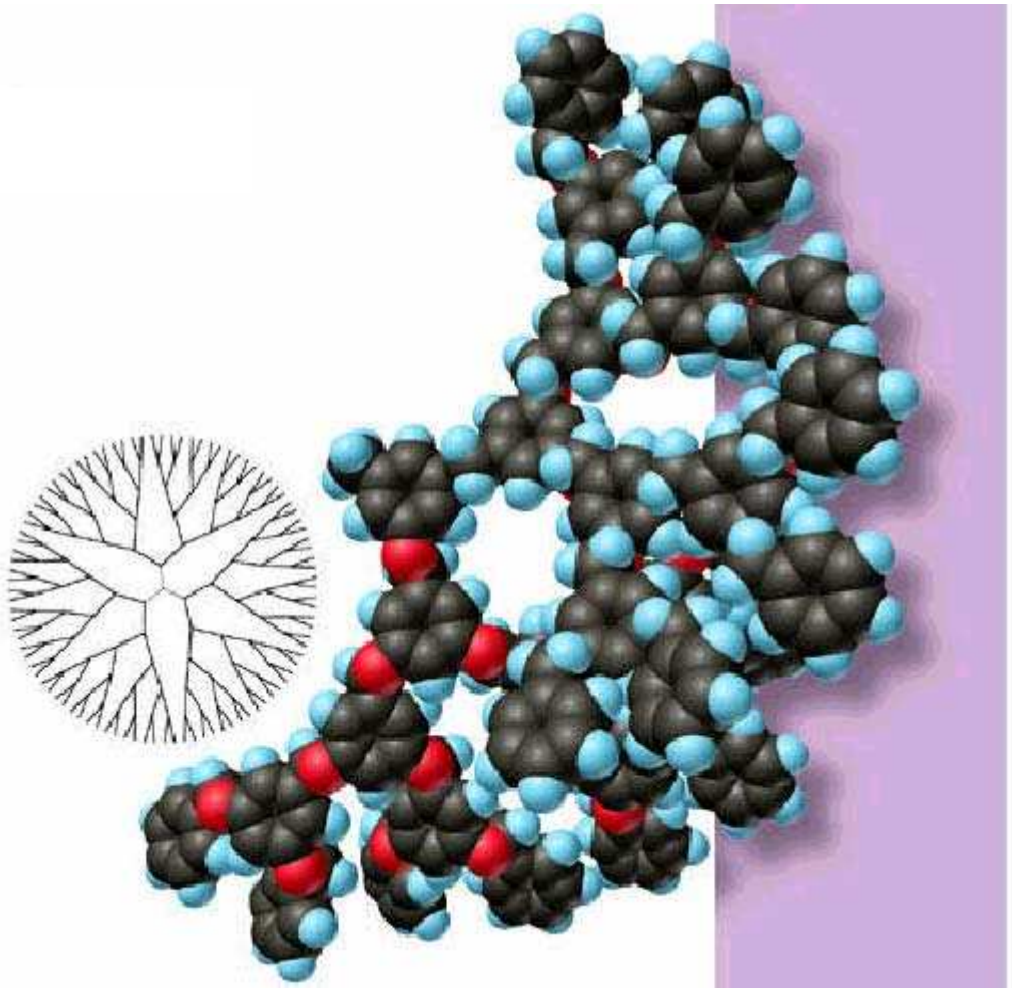


Fibroina



Emoglobina

Dendrimeri



POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Molecole: Forma e Polarità
Orbitali Molecolari

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Polarità Molecolare

La forma di una molecola è cruciale per comprenderne il comportamento fisico e chimico.

La polarità molecolare è una conseguenza diretta della forma della molecola e della polarità di legame.

Momento Dipolare (μ) = prodotto delle cariche opposte e della distanza tra queste.

L'unità di μ è il debye, *D*,

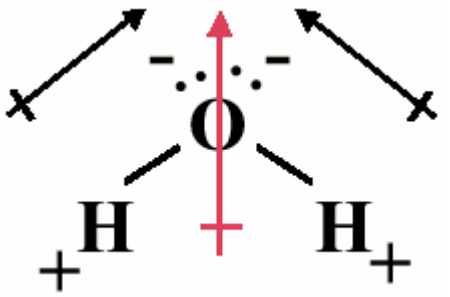
con 1 *D* = 3.34 x 10^{-30} *C·m*

e *C* = Coulomb (la carica elettrica in unità S.I.).

Polarità di CO_2 e H_2O

Acqua - H_2O

momento totale

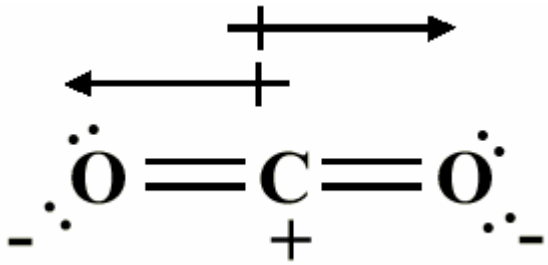


Molecola polare

I legami sono polari, e la molecola è non-simmetrica.

Biossido di Carbonio - CO_2

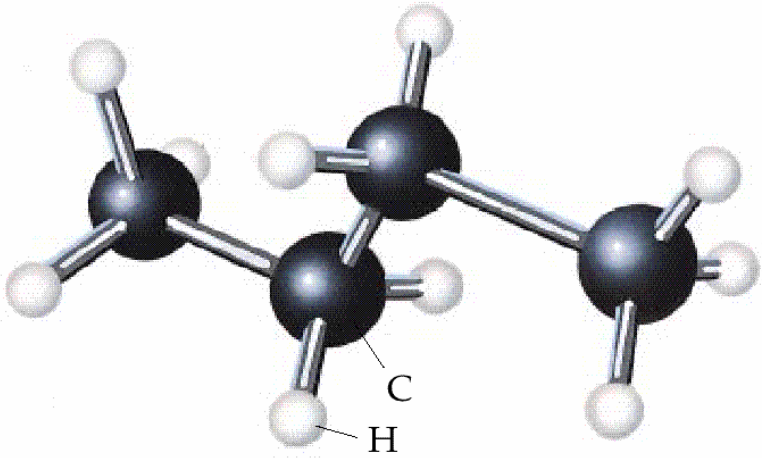
momento totale



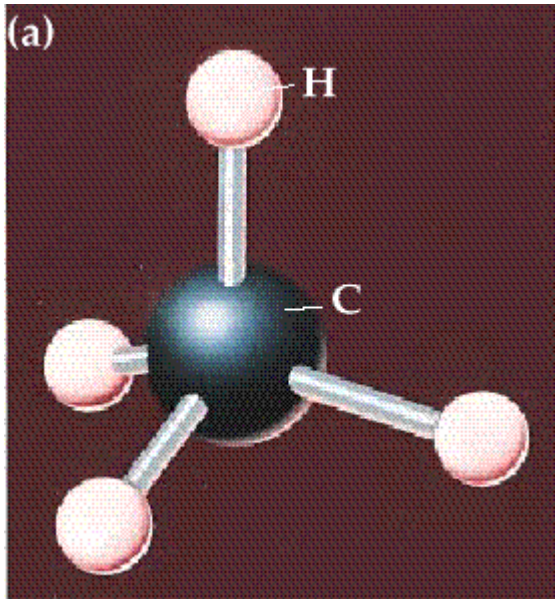
Molecola non-polare

I legami sono polari, ma la molecola è simmetrica, per cui complessivamente la molecola è non-polare.

Non Polarità di Idrocarburi



Butano, C_4H_{10}



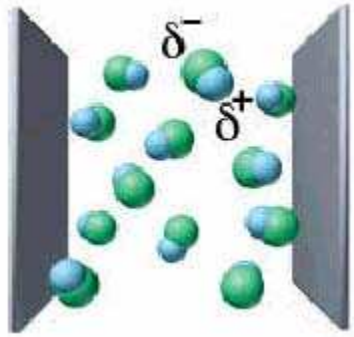
CH_4 molecola simmetrica non polare, $\mu = 0$

La bassa differenza di elettronegatività tra Carbonio e Idrogeno determina una bassa polarità di legame C-H e quindi delle molecole che li contengono.

Orientamento delle Molecole Polari in un Campo Elettrico

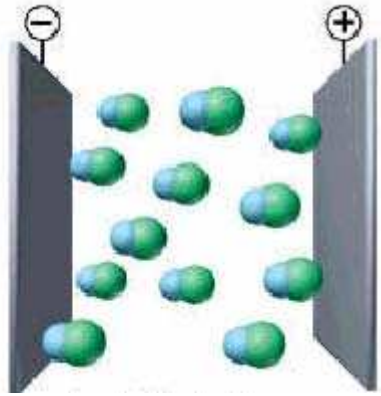
Molecola Polare

A



B Campo elettrico assente

Molecole polari tendono ad orientarsi in un campo elettrico. L'estremità carica (+) della molecola si orienta verso il piatto (-) del campo.



C Campo elettrico presente

Previsione della Polarità di Molecole

Problema

Usando le elettronegatività, predire se ognuna delle seguenti molecole è polare e mostrare la direzione dei dipoli di legame e il momento dipolare molecolare complessivo.

(a) Fosfina, PH_3

(b) Disolfuro di Carbonio, CS_2 (sequenza atomica SCS)

(c) Cloruro di Alluminio, $AlCl_3$

(d) Ossisolfuro di Carbonio, COS.

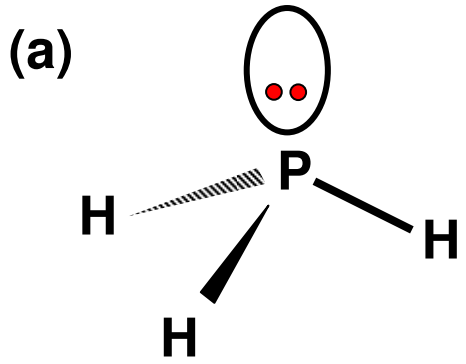
Piano:

1) Disegnare e attribuire il nome alla geometria molecolare.

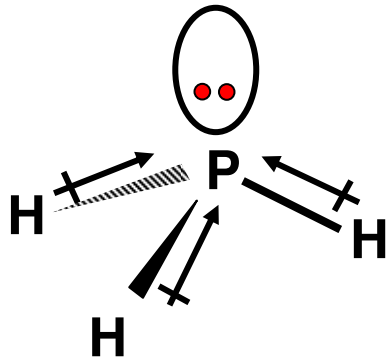
2) Utilizzare i relativi valori di *EN* per determinare la direzione di della polarità di ciascun legame.

3) Determinare la polarità complessiva della molecola in base alla geometria combinando vettorialmente i momenti dipolari.

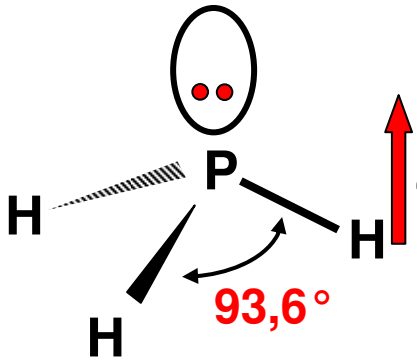
Momento Dipolare di PH_3



Geometria molecolare



Dipoli di legame



dipolo molecolare

p.e. -87,7 °C, ins .H_2O

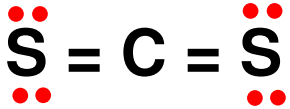
μ = 0,58 *D*, $pK_b = 10^{-28}$

d* = 142 *pm

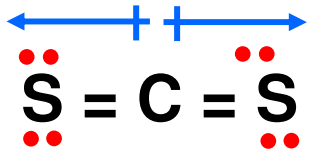
Ma NH_3 μ = 1,46 *D*, HNH = 107.8°

Momento Dipolare di CS_2 e $AlCl_3$

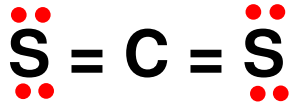
(b) Disolfuro di Carbonio, CS_2



Geometria molecolare

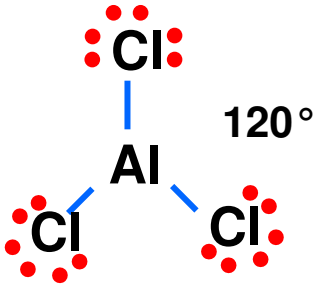


Dipoli di legame

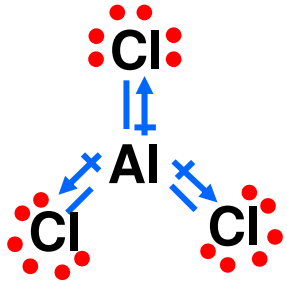


dipolo molecolare zero

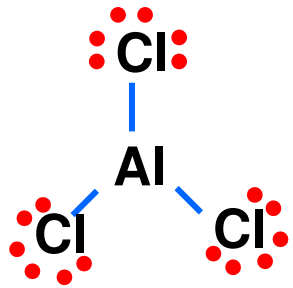
(c) Cloruro di Alluminio, $AlCl_3$ (esiste a R.T. come dimero!)



Geometria molecolare

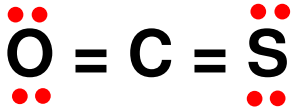


dipoli di legame

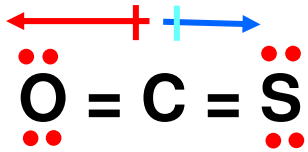


dipolo molecolare zero

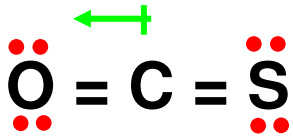
Polarità di Legame del Ossisolfuro di Carbonio, OCS



geometria molecolare



dipoli di legame



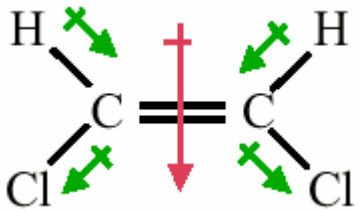
dipolo molecolare permanente

Influenza della Polarità sulle Proprietà Fisiche

I dipoli molecolari su molecole differenti possono interagire tra loro in un liquido o un solido.

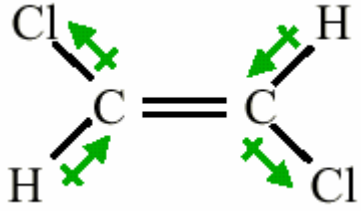
Per far bollire un liquido, le molecole devono superare le forze di attrazione intermolecolari. Se si prendono in considerazione le due molecole isomere di ugual massa molare e formula chimica $C_2H_2Cl_2$.

cis-$C_2H_2Cl_2$



μ = 1.9 D

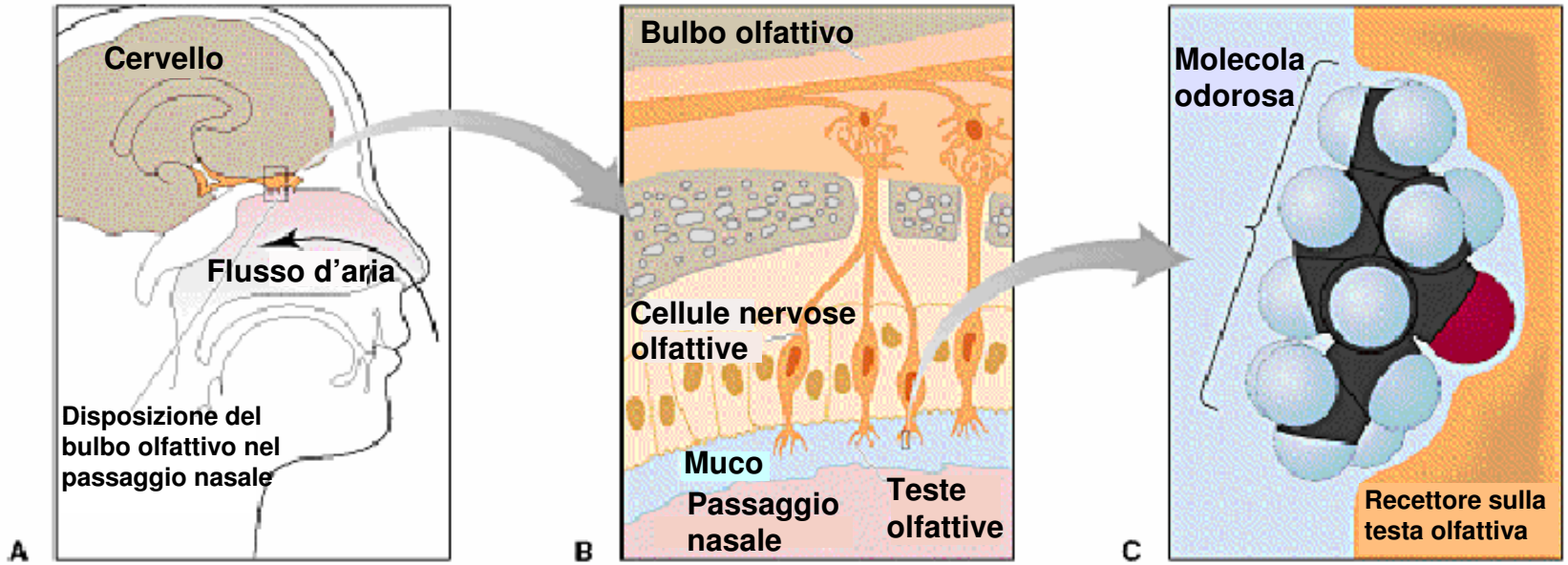
trans-$C_2H_2Cl_2$



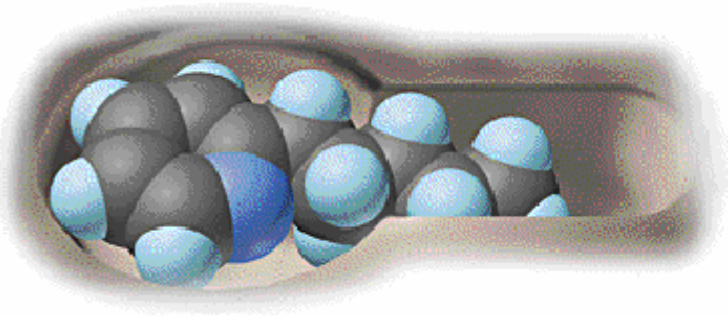
μ = 0 D

→ **Il punto di ebollizione dell'isomero *cis* è 13 °C superiore!**

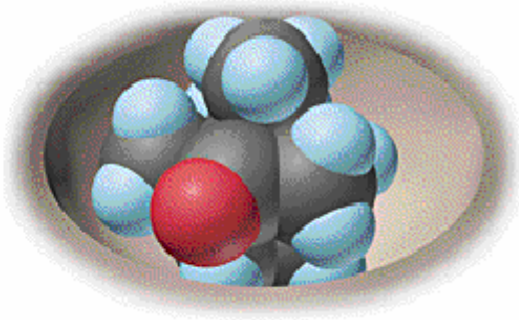
I Recettori Olfattivi del Naso e la Forma e Polartà delle Molecole



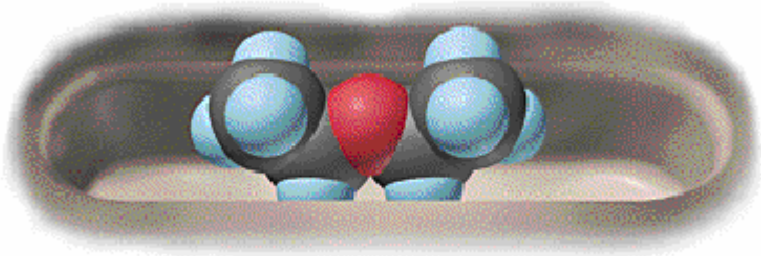
Geometrie di Alcuni Siti Recettori Olfattivi



Floreale

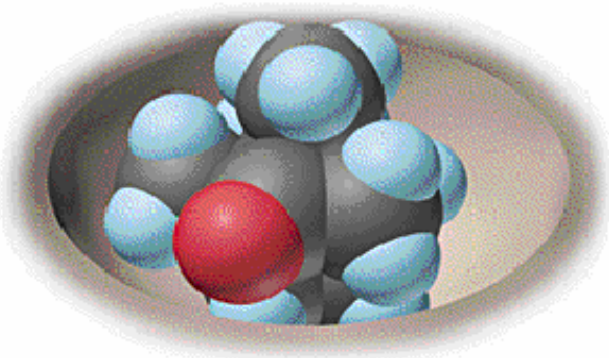


Tipo canfora

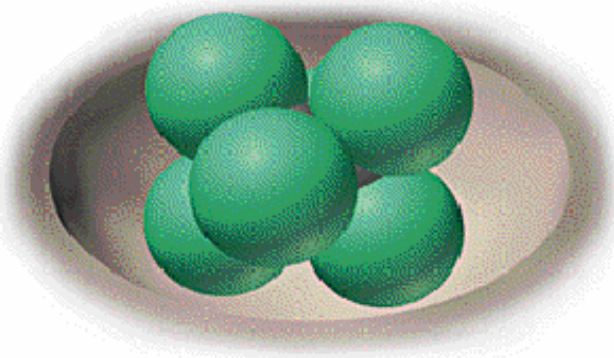


Etereo

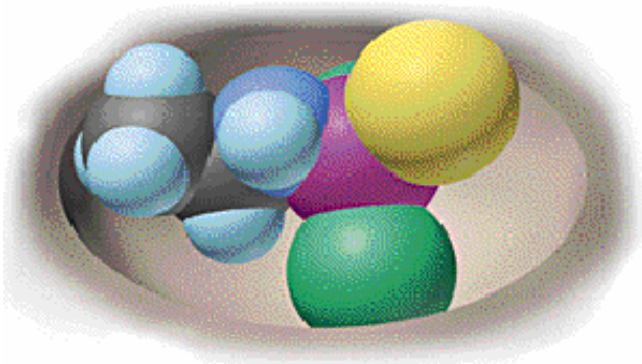
Differenti Molecole con lo Stesso Odore



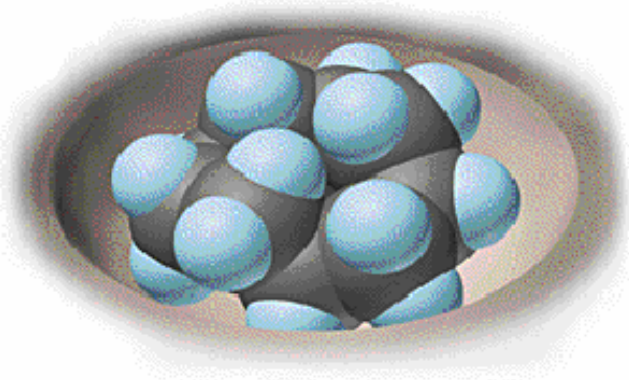
Canfora



Esacloroetano



Etilammide dicloruro dell'acido tiofosforico



Cicloottano

Teorie del Legame Covalente

- Teoria del Legame di Valenza (VB) e Orbitali Ibridi

Teoria del Legame di Valenza

1) **Appaiamento degli spin elettronici.** Un legame covalente si forma per sovrapposizione di orbitali. Il legame covalente ha una **capacità massima di 2 elettroni che devono possedere spin opposti.**

2) **Massima sovrapposizione degli orbitali leganti.** La forza del legame covalente dipende dall'attrazione dei nuclei per gli elettroni condivisi, per cui **maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte è il legame.**

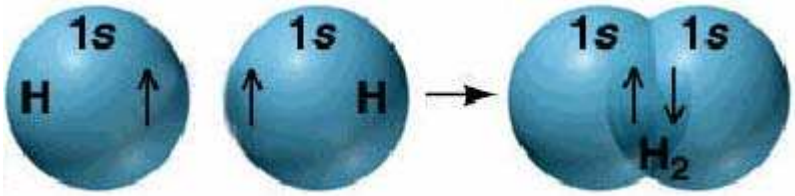
Principio Base della Teoria del Legame di Valenza: **un legame covalente si forma quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e una coppia di elettroni occupa la regione tra i nuclei.**

Ibridizzazione degli Orbitali Atomici

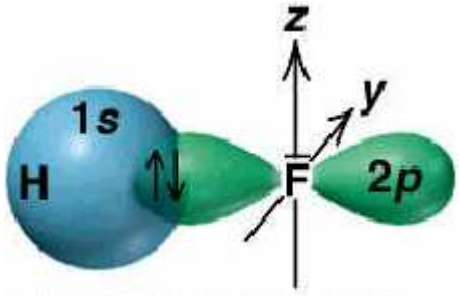
3) Ibridizzazione degli orbitali atomici. Per spiegare il legame in semplici molecole biatomiche come HF è sufficiente proporre la sovrapposizione diretta di orbitali s e p di atomi isolati in stato fondamentale. In casi come il metano, CH_4, dove 4 atomi di idrogeno sono legati ad un atomo di carbonio centrale, è impossibile ottenere un angolo di legame di 109.5° come osservato sperimentalmente.

Pauling propose che ***gli orbitali atomici di valenza nella molecola fossero diversi da quelli negli atomi isolati.***
Nella terminologia moderna, ciò si chiama ***Ibridizzazione*.**

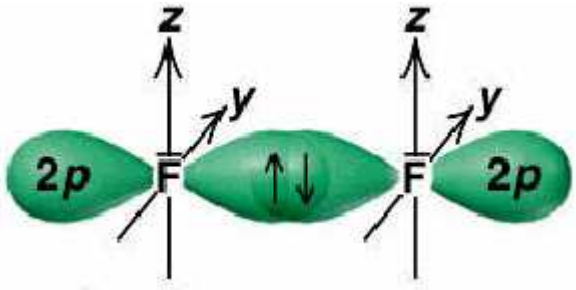
Sovrapposizione di Orbitali e Appaiamento di Spin in 3 Molecole Biatomiche



A Idrogeno H_2



B Acido Fluoridrico HF



C Fluoro F_2

Orbitali Ibridi

Nuovi orbitali che si costruiscono dagli orbitali atomici preesistenti *s*, *p*, *d* = orbitali ibridi - Hanno forma ed energia dipendente dal tipo di orbitali usati

1. Ibridizzare SOLO L'ATOMO CENTRALE (e in generale tutti gli atomi centrali)
2. Usare solo elettroni di valenza
3. Il numero di orbitali ibridi ottenuti uguaglia il numero di orbitali atomici mescolati.

L'ibridizzazione è il risultato di un trattamento matematico basato sulla meccanica quantistica che spiega le geometrie molecolari osservate.

Ibridizzazione *sp*

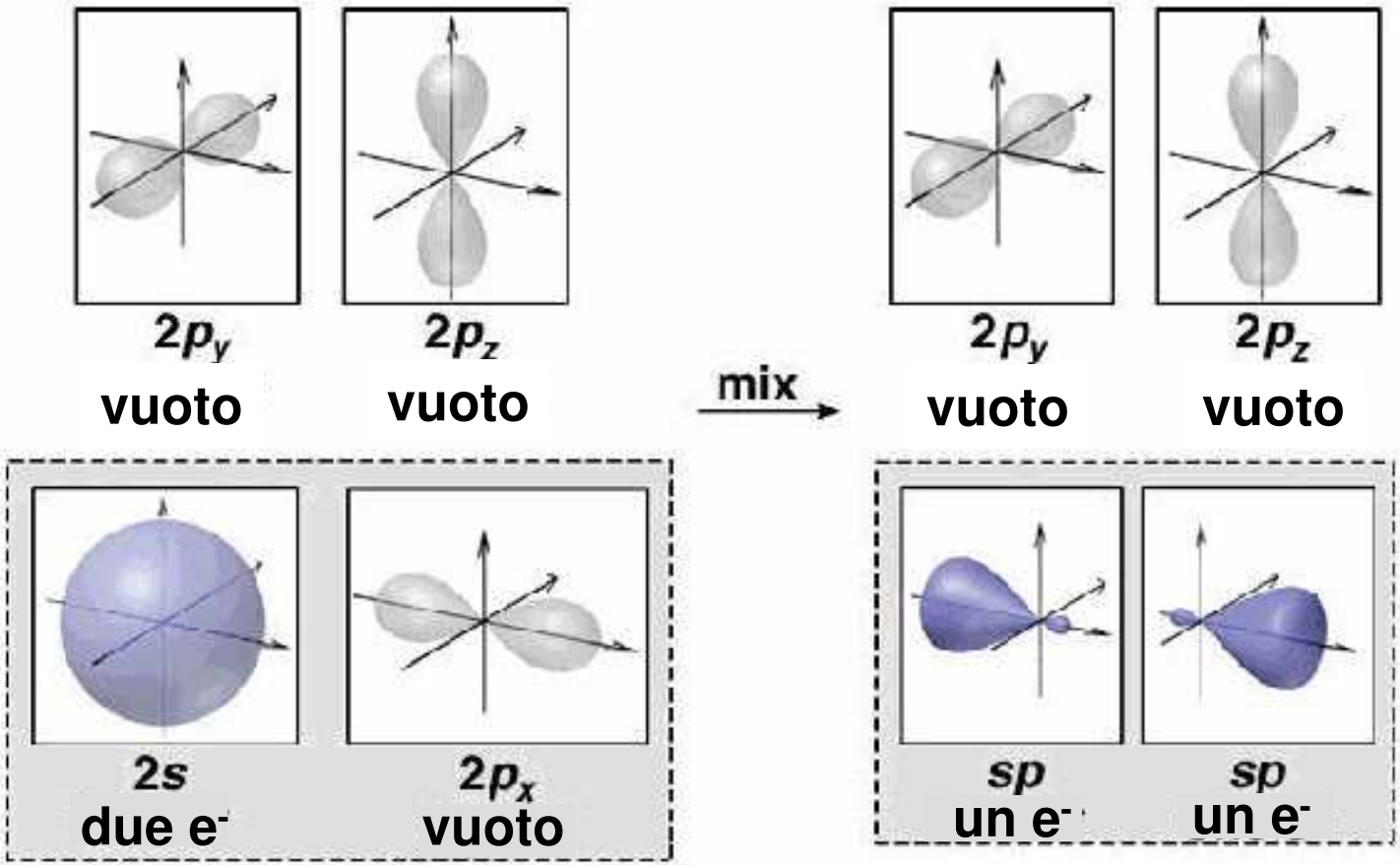
L'ibridizzazione *sp* si realizza per mescolamento di un orbitale atomico *s* ed uno *p* sullo stesso atomo centrale in una molecola.

orbitale atomico *s* + orbitale atomico *p*

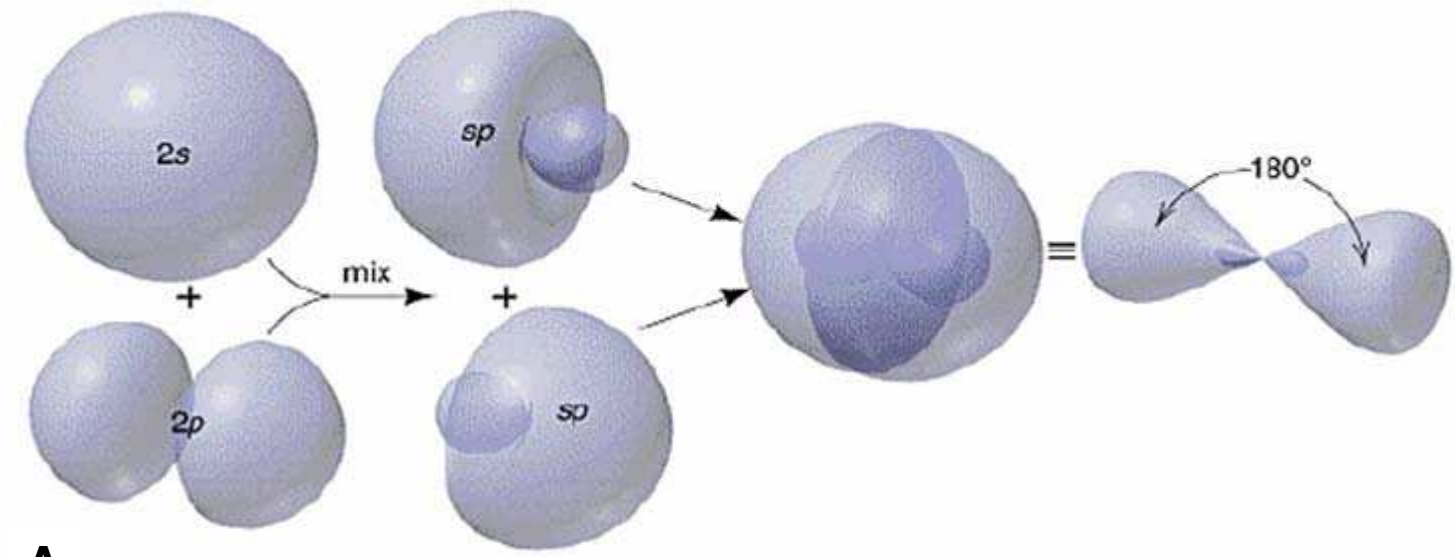
→ due orbitali ibridi *sp*

Ciascun ibrido *sp* è orientato in una direzione: i due ibridi *sp* sono disposti *a* 180°.

Diagramma di Orbitali Ibridi

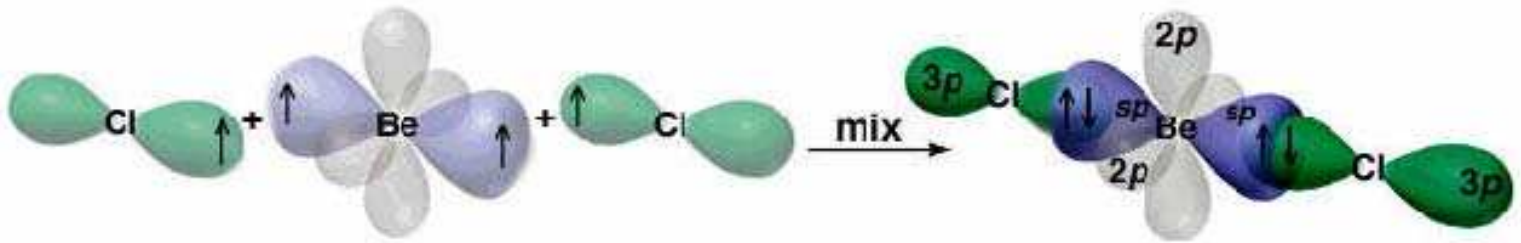


Orbitali Ibridi *sp* nel $BeCl_2$ Gassoso



Rappresentazione di Legame di Valenza del $BeCl_2$

Orbitali Ibridi *sp* nel $BeCl_2$ Gassoso



Ibridizzazione sp^2

Ibridizzazione sp^2 : mescolamento di un orbitale atomico *s* e due orbitali atomici *p sullo stesso atomo* centrale in una molecola.

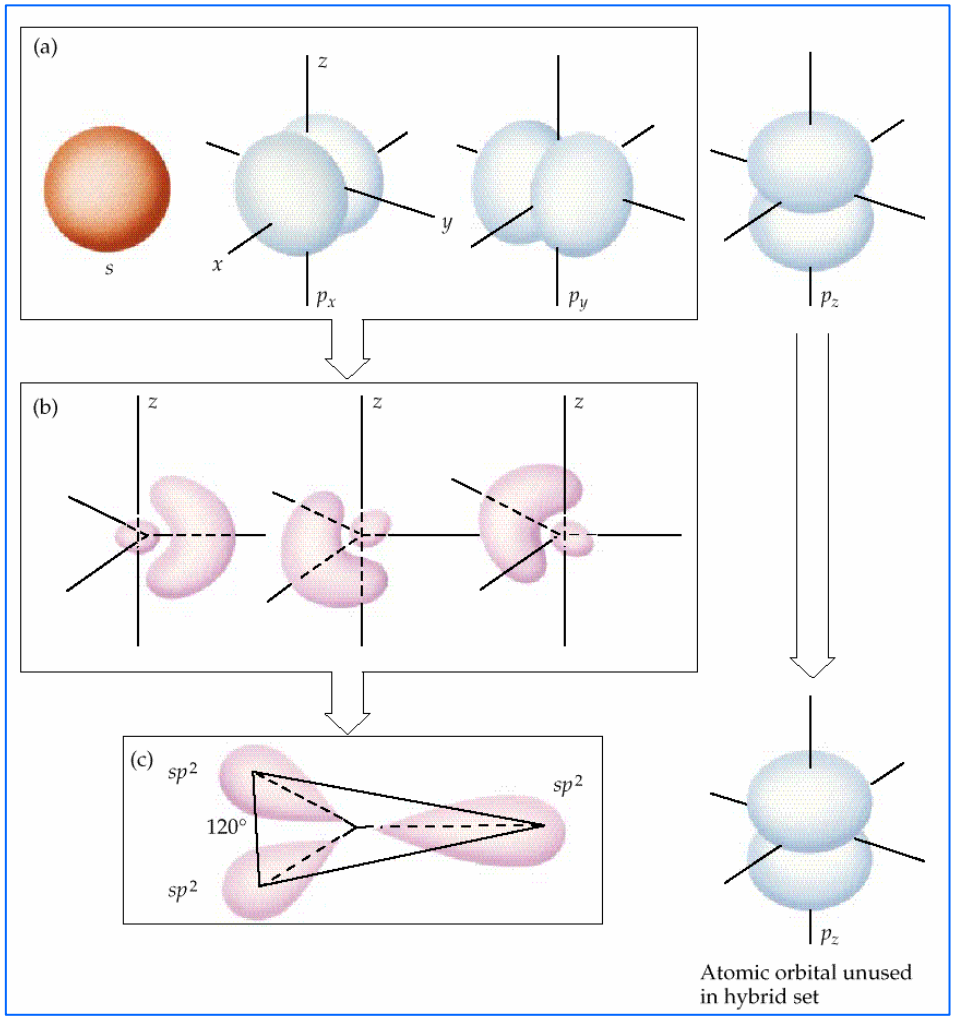
orbitale atomico *s* + orbitale atomico 2 *p*

→ 3 orbitali ibridi sp^2

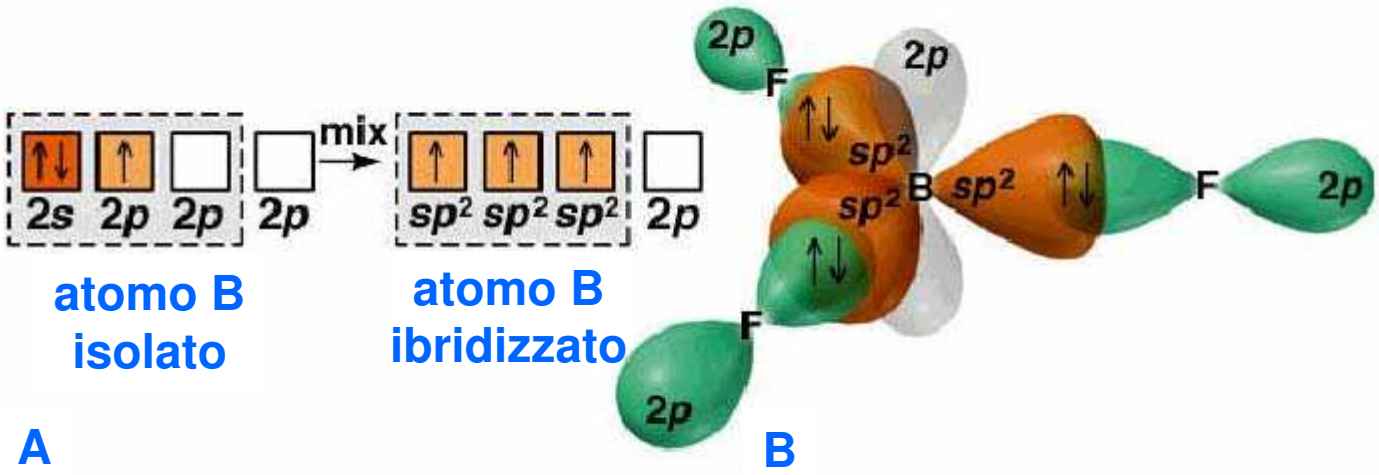
Ogni ibrido sp^2 è direzionale: i tre ibridi sp^2 sono orientati a 120° tra loro.

- → Danno origine ad una geometria a coppie elettroniche trigonale planare
- → Geometria molecolare angolata e trigonale planare

Ibridizzazione sp^2



Orbitali Ibridi sp^2 in BF_3



Ibridizzazione sp^3

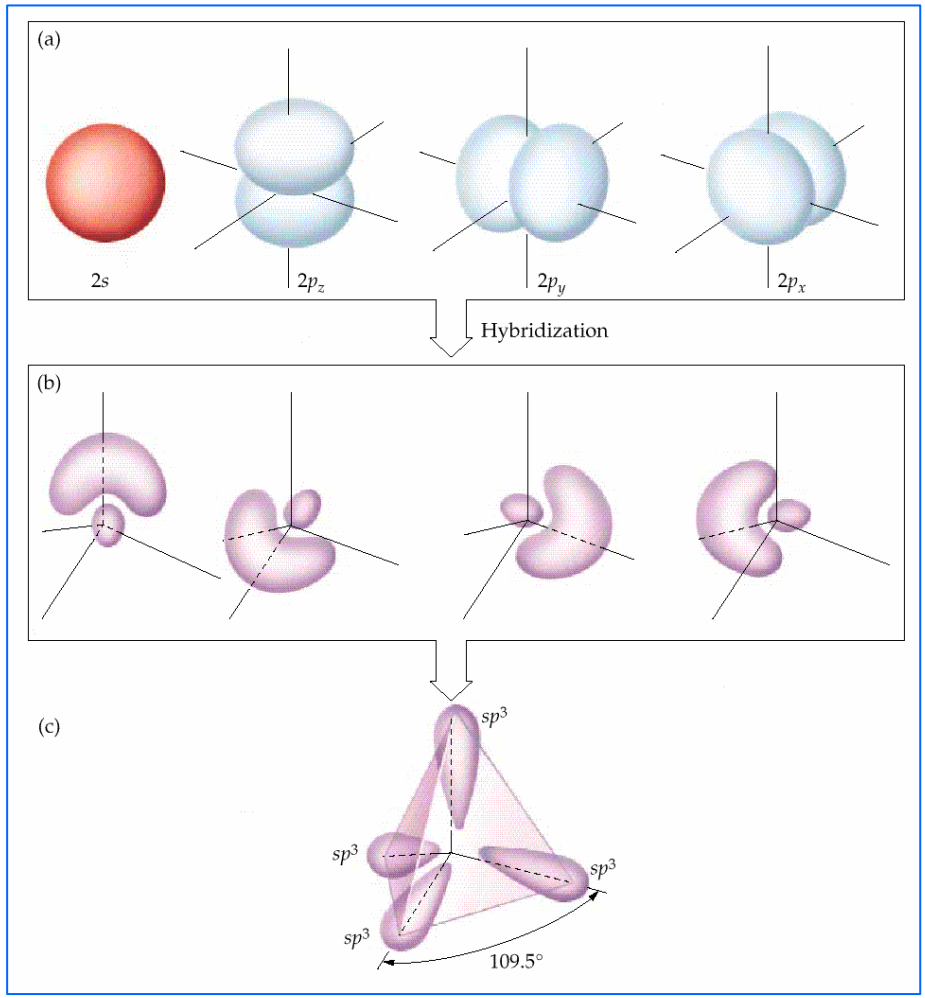
Ibridizzazione sp^3 : mescolamento di orbitale atomico un *s* e tre orbitali atomici *p* sullo stesso atomo centrale in una molecola.

1 orbitale atomico *s* + 3 orbitali atomici *p*
→ 4 orbitali ibridi sp^3

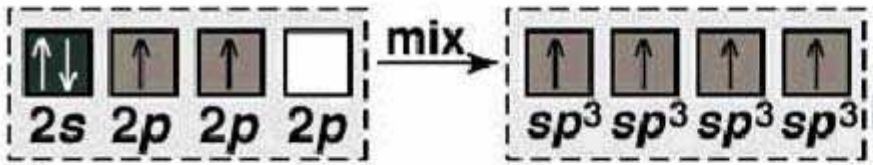
Ciascun ibrido sp^3 è orientato nello spazio: i 4 ibridi sp^3 stanno a 109.5°tra di loro.

- → Originano una geometria a coppie elettroniche tetraedrica
- → Geometria molecolare angolata, trigonale piramidale, e tetraedrica

Ibridizzazione sp^3



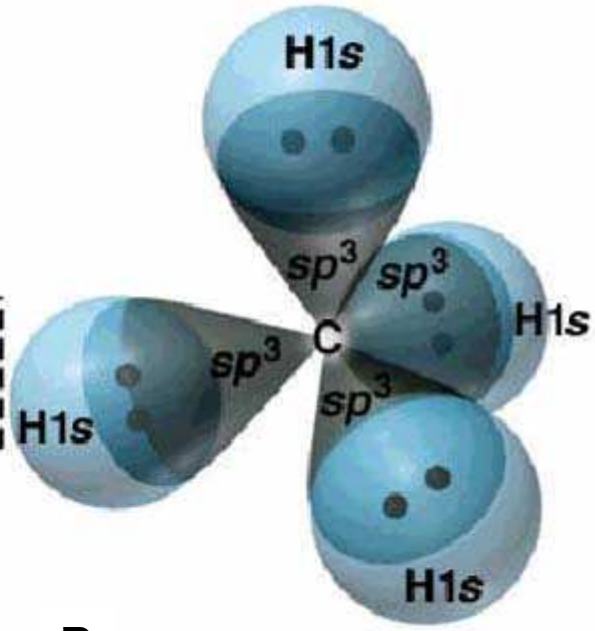
Orbitali Ibridi sp^3 in CH_4



atomo C isolato

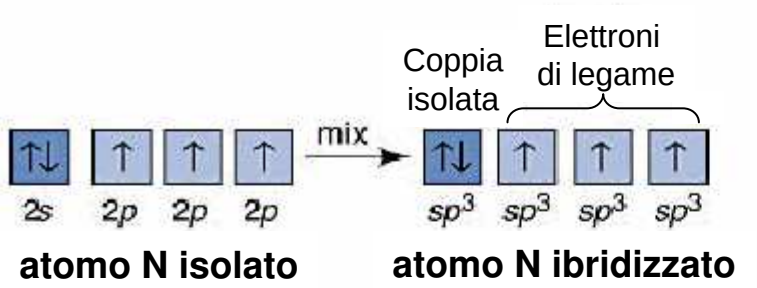
atomo C ibridizzato

A

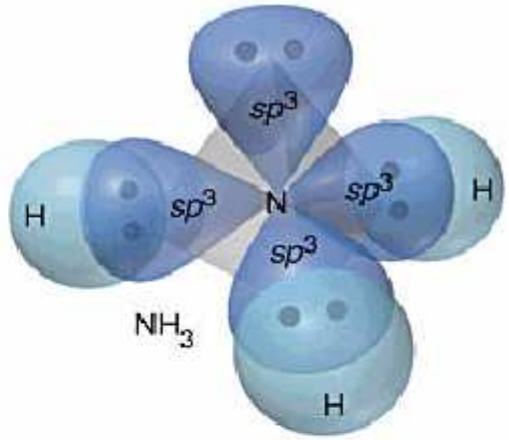


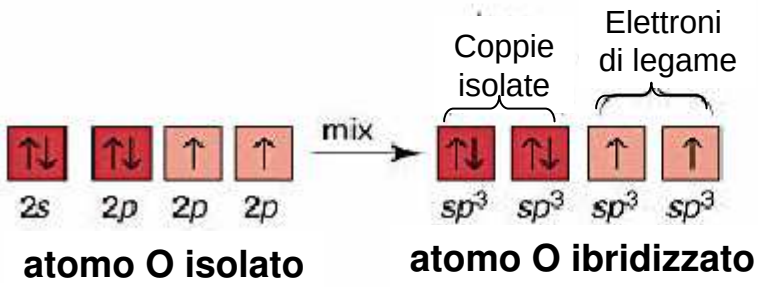
B

Orbitali Ibridi sp^3 in NH_3 e H_2O



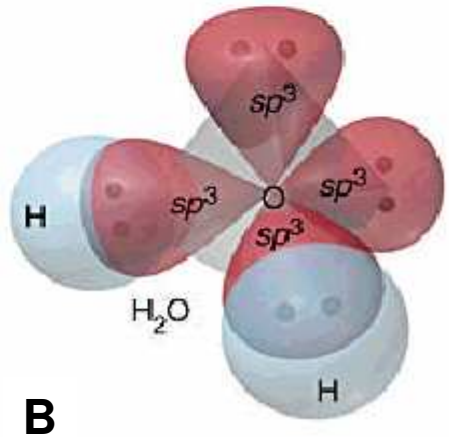
Geometria piramidale trigonale





A

Geometria angolata



B

Ibridizzazione sp^3d

Ibridizzazione sp^3d : mescolamento di orbitali atomici uno s, tre *p, e* uno *d* sullo stesso atomo centrale in una molecola.

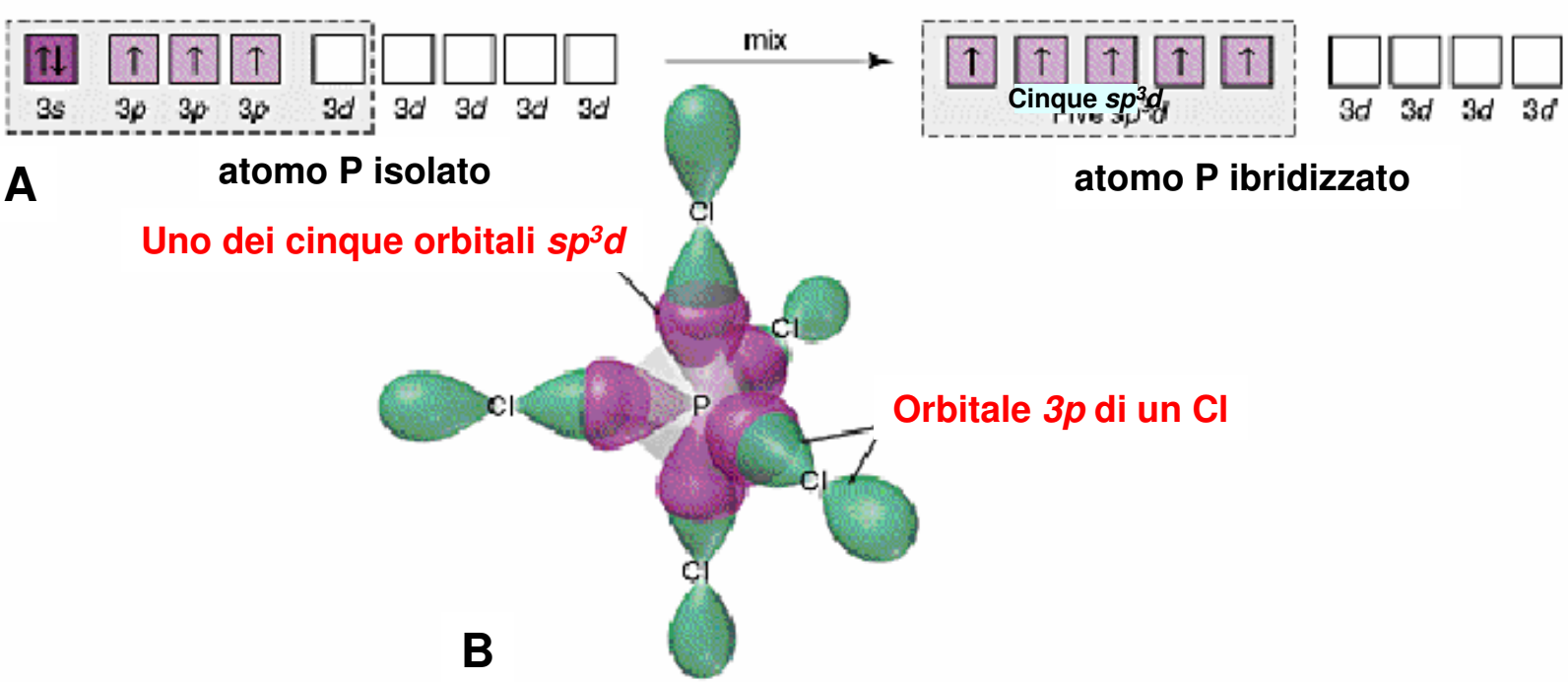
1 orbitale atomico *s* + 3 orbitali atomici *p* + *1 d*

→ 4 orbitali ibridi sp^3d

Gli ibridi sp^3d hanno la geometria a coppie elettroniche trigonale bipiramidale, stando a 90° o 120° tra loro

→ Geometria molecolare lineare, a T, a scafo, o trigonale piramidale.

Orbitali Ibridi sp^3d in PCl_5



Ibridizzazione sp^3d^2

Ibridizzazione sp^3d : mescolamento di orbitali atomici uno s, tre *p, e due d* sullo stesso atomo centrale in una molecola.

orbitale atomico *s* + 3 orbitali atomici *p* + 2 *d*

→ 4 orbitali ibridi sp^3d^2

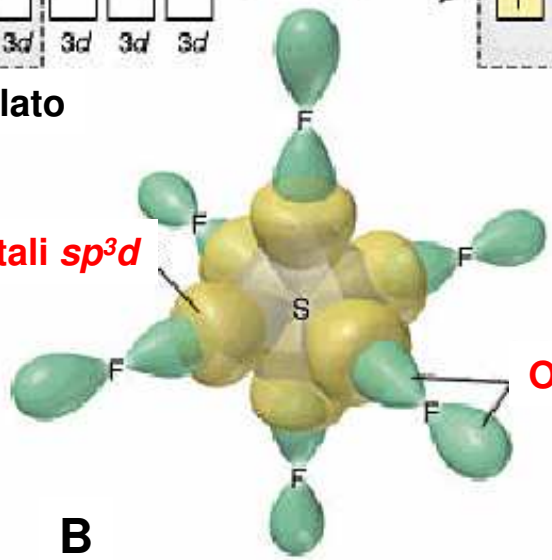
Gli ibridi sp^3d^2 hanno la geometria a coppie elettroniche ottaedrica, stando a 90° tra loro.

→ Geometria molecolare quadrata planare, quadrata piramidale, ottaedrica.

Orbitali Ibridi sp^3d^2 in SF_6

A

Uno dei cinque orbitali sp^3d



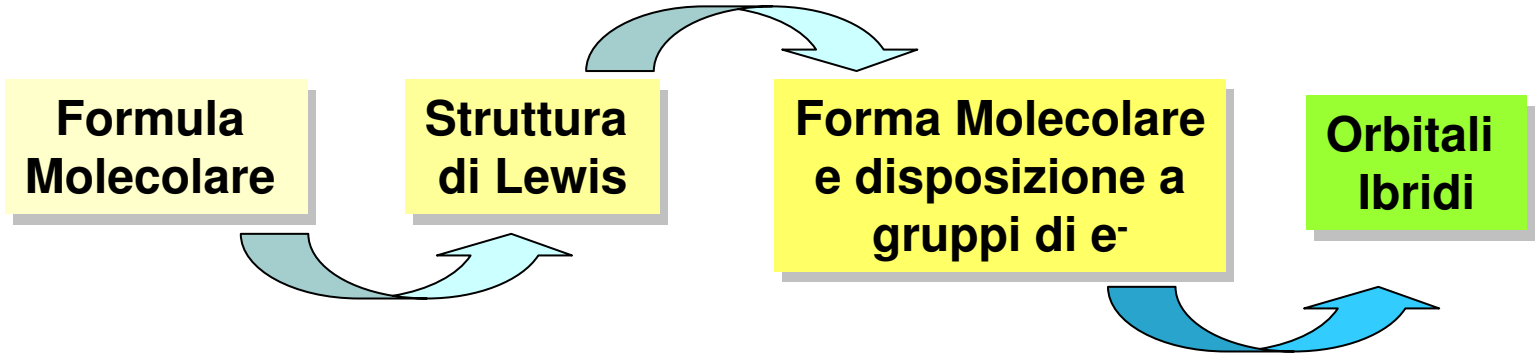
Orbitale *2p* di un F

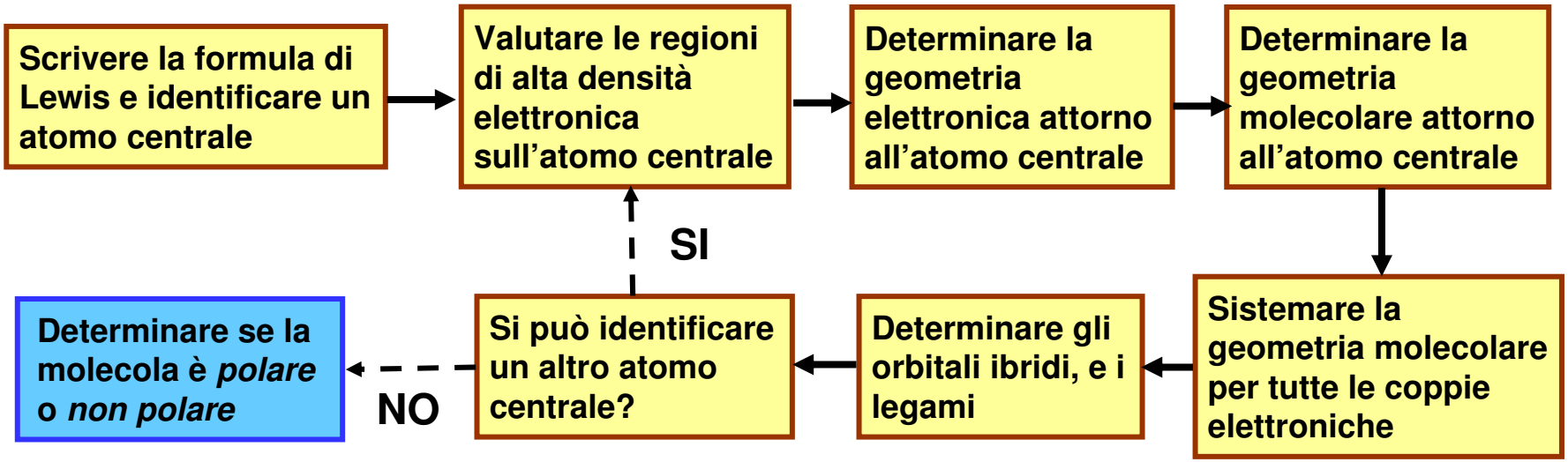
B

Esafluoruro di Zolfo -- SF_6

Molecola apolare

Le Fasi Concettuali per Passare dalla Formula Molecolare agli Orbitali Ibridi Usati nei Legami





Assegnazione dell'ibridizzazione di Atomi Centrali in una Molecola

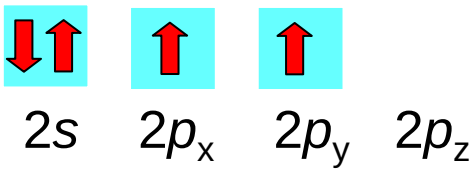
Problema: Descrivere come il mescolamento di orbitali atomici sull'atomo centrale porta ad orbitali ibridi nei seguenti composti:

a) Metilammina, CH_3NH_2 **b)** Tetrafluoruro di Xeno, XeF_4

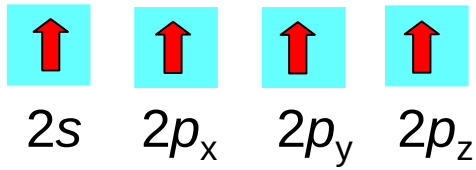
Soluzione:

a) CH_3NH_2 : La forma è tetraedrica attorno agli atomi di C e N.

Pertanto, ogni atomo centrale è ibridizzato ***sp³***. L'atomo di carbonio ha quattro orbitali ***sp³*** semi-riempiti :



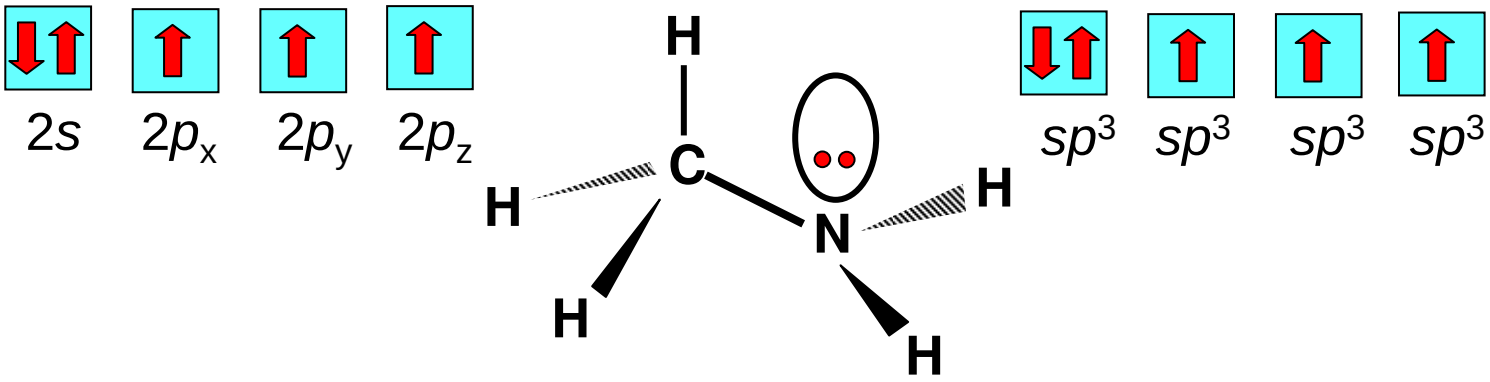
Atomo di Carbonio Isolato



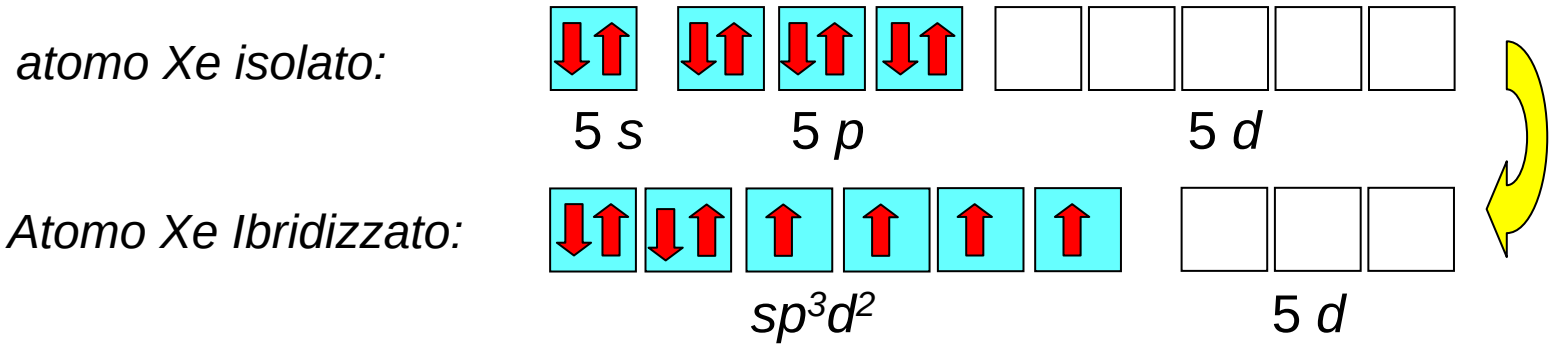
Atomo di Carbonio Ibridizzato

Assegnazione dell'ibridizzazione di Atomi Centrali in una Molecola (2)

L'atomo N ha tre orbitali ***sp³*** semi-riempiti ed una coppia elettronica isolata.

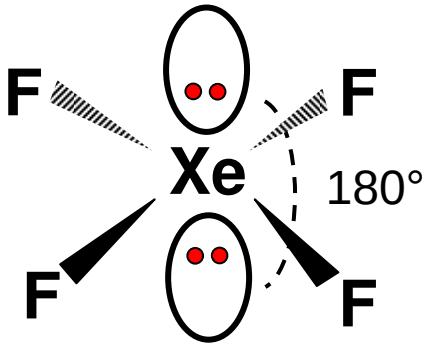


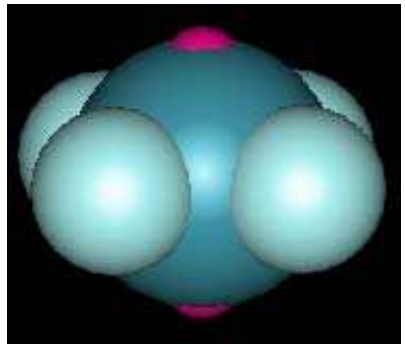
b) L'atomo di Xeno ha orbitali 5*s* e 5*p* pieni e gli orbitali 5*d* vuoti.



Assegnazione dell'ibridizzazione di Atomi Centrali in una Molecola (3)

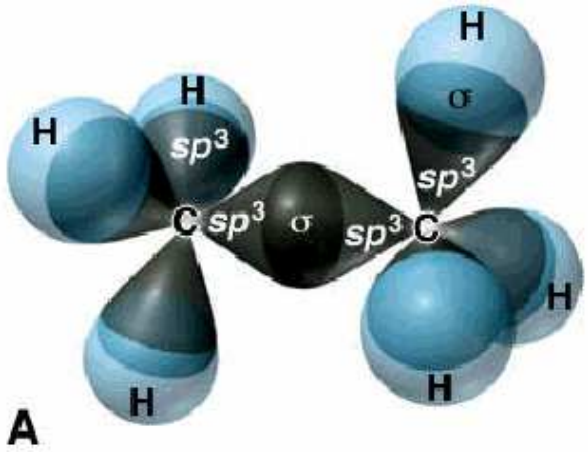
b) continuo: Le due coppie elettroniche solitarie si disporranno in posizione assiale, a 180° tra loro. Ci ò minimizza la repulsione tra i due gruppi di elettroni.

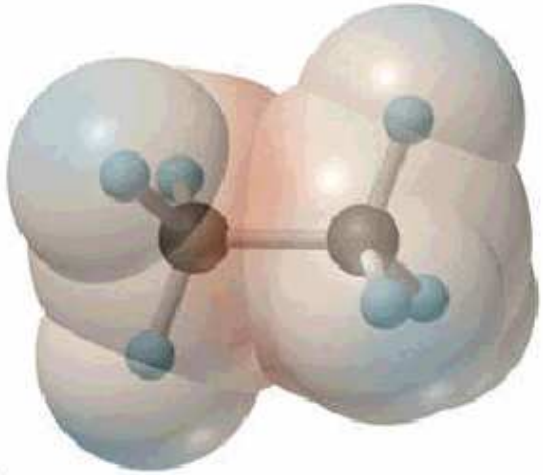


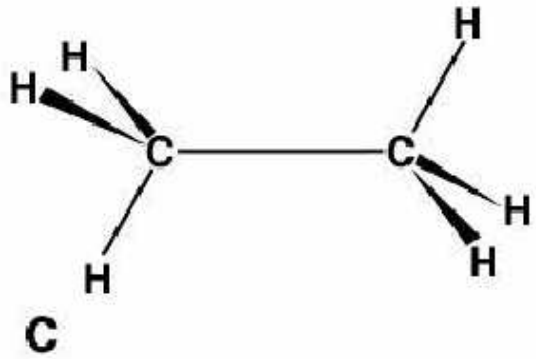


Planare Quadrata

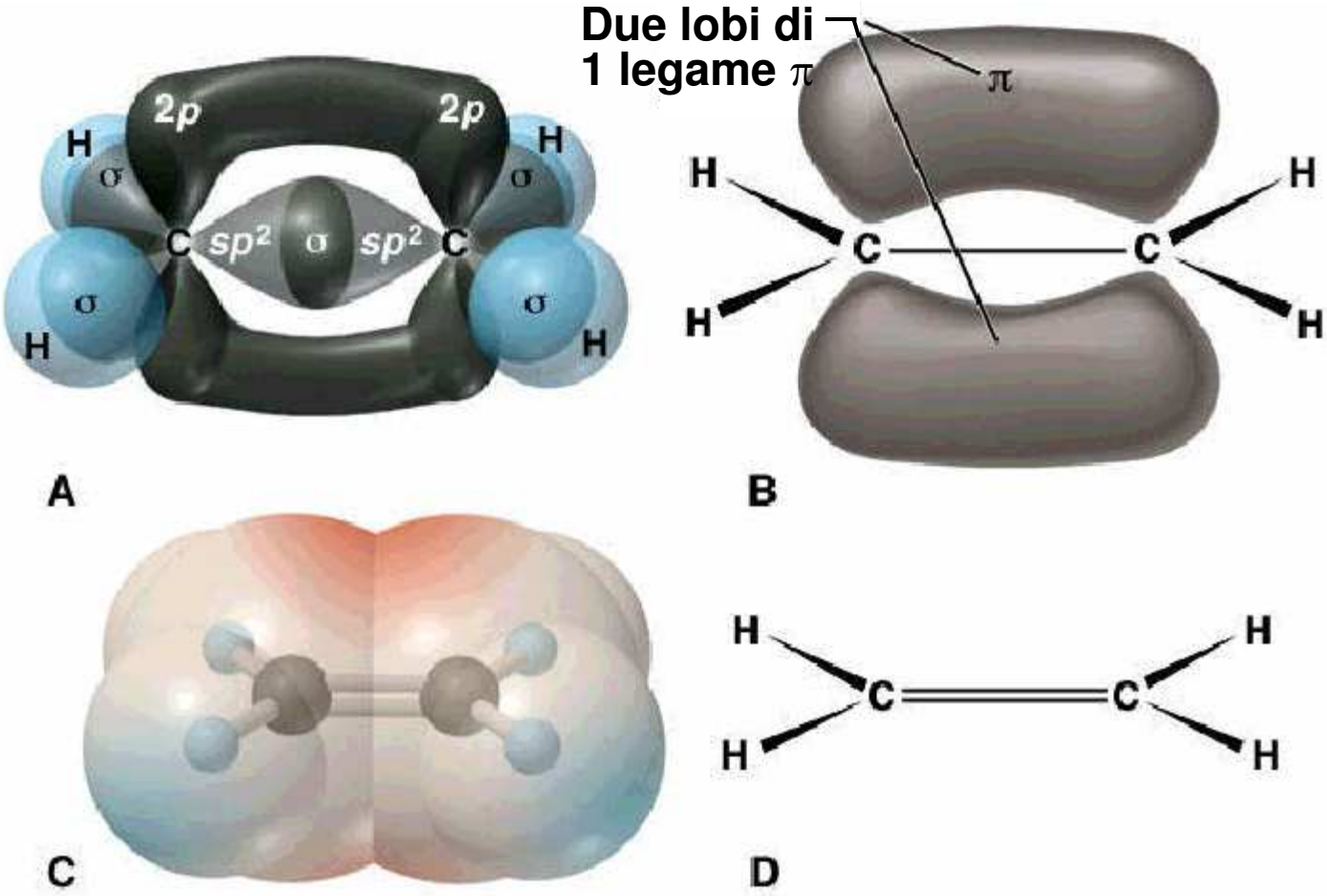
I Legami σ nell'Etano (C_2H_6)



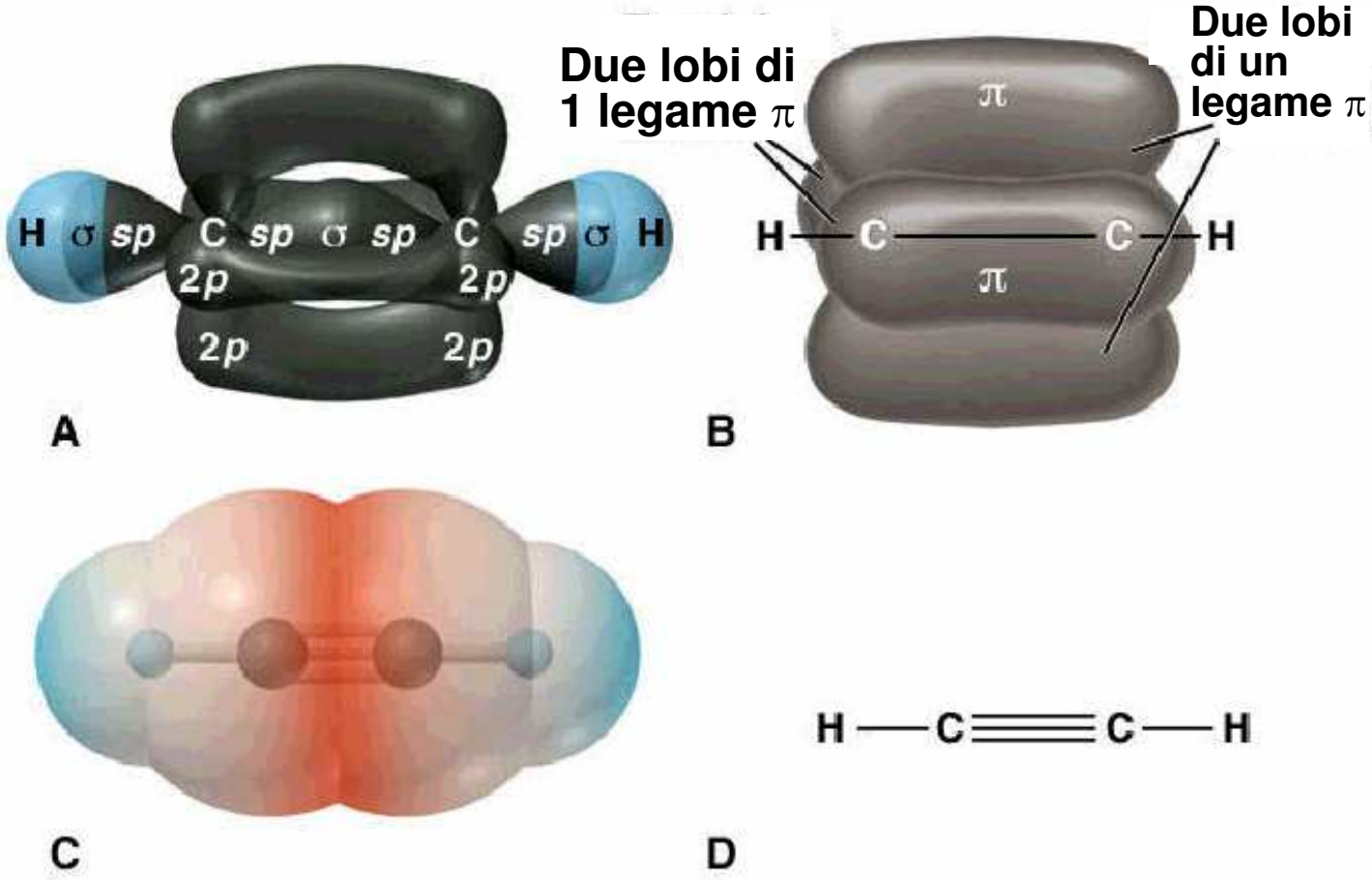




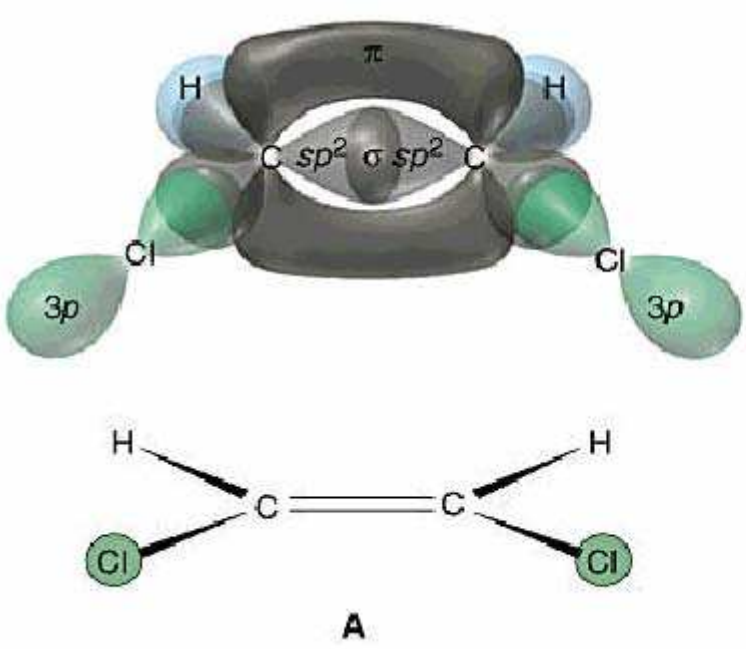
I Legami σ e π dell'Etilene (C_2H_4)

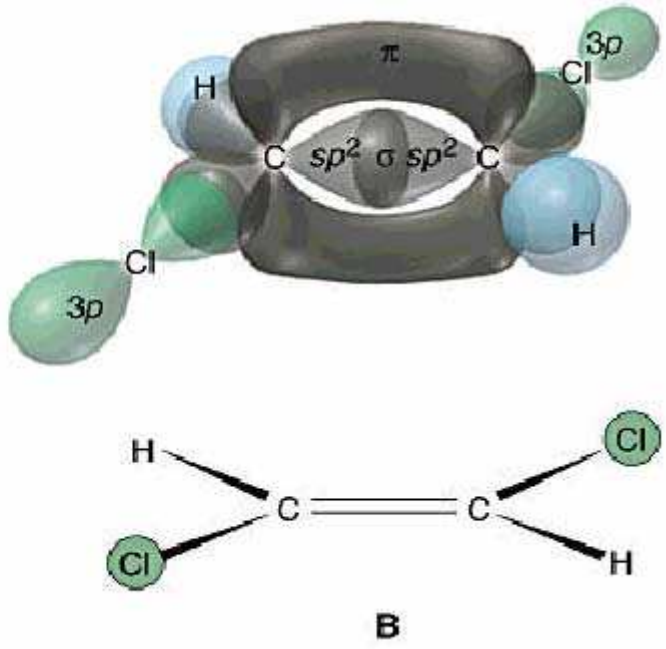


I Legami σ e π dell'Acetilene (C_2H_2)



Rotazione Impedita in Molecole a Legami π





A) *Cis*-1,2 dicloroetilene

B) *Trans*-1,2 dicloroetilene

Forma delle Molecole

- Modalità di Sovrapposizione degli Orbitali e Tipi di Legami Covalenti

- Teoria degli Orbitali Molecolari (MO) e Delocalizzazione Elettronica

Riassunto della Teoria del Legame di Valenza

Teoria VSEPR : Predice la forma delle molecole.

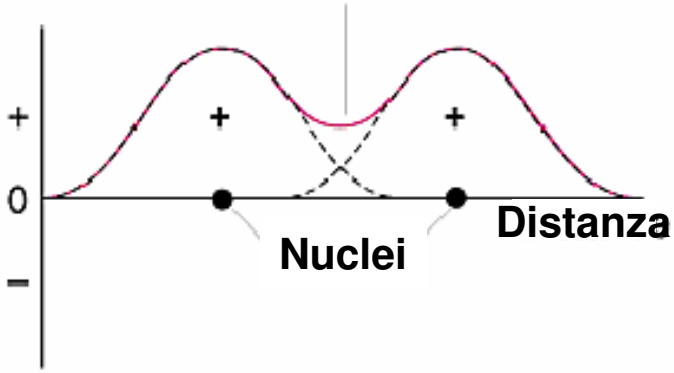
Teoria del LEGAME di VALENZA (VB) : Spiega le geometrie VSEPR in termini di orbitali ibridi.

Problemi con la Teoria VB :

- La teoria VB non spiega adeguatamente le proprietà magnetiche e spettroscopiche delle molecole.
- *La Delocalizzazione Elettronica* non è incorporata nella teoria VB. Si assume che la sovrapposizione tra orbitali atomici sia localizzata tra gli atomi legati.

Interferenze Costruttive e Distruttive tra Funzioni d'Onda Atomiche

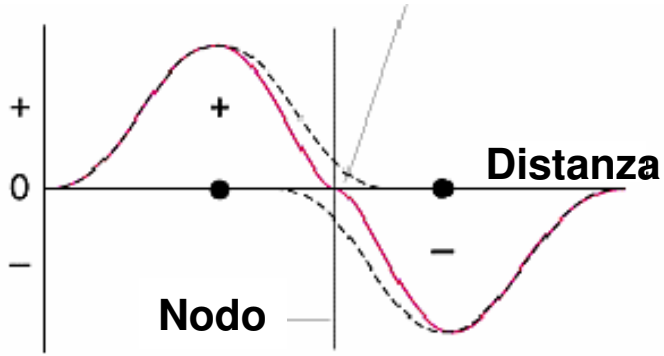
Le onde si rafforzano



A Ampiezza della somma di funzioni d'onda

M.O. di Legame
Interferenza Costruttiva

Le onde si annullano



B Ampiezza della differenza di funzioni d'onda

M.O. di Antilegame
Interferenza Distruttiva

Combinazioni Leganti e Antileganti

Le due possibili combinazioni degli orbitali 1*s* sugli atomi di idrogeno H_A e H_B sono:

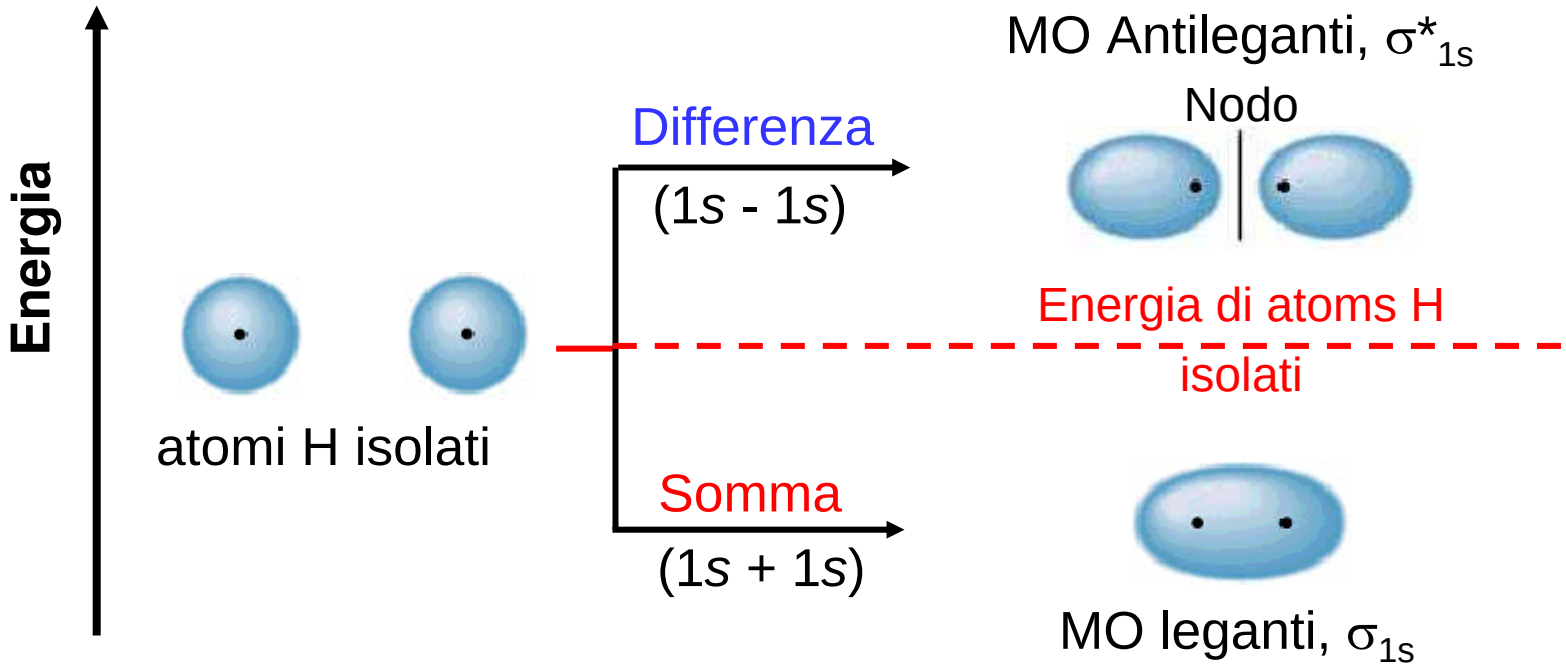
MO LEGANTI = AO di H_A + AO di H_B

$$\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$$

MO ANTILEGANTI = AO di H_A - AO di H_B

$$\sigma^*_{1s} = 1s_A - 1s_B$$

Contorni e Energie degli Orbitali Molecolari (MO) Leganti e Antileganti in H_2



Principi Teoria degli Orbitali Atomici

1. Il numero totale di orbitali molecolari = numero totale di orbitali atomici realizzati dai legami tra atomi
2. Gli MO di legame sono ad energia inferiore (più stabili) degli MO di antilegame
3. Gli elettroni occupano gli orbitali molecolari rispettando il Principio di Esclusione di Pauli e la Regola di Hund

Riempimento di Orbitali Molecolari con Elettroni

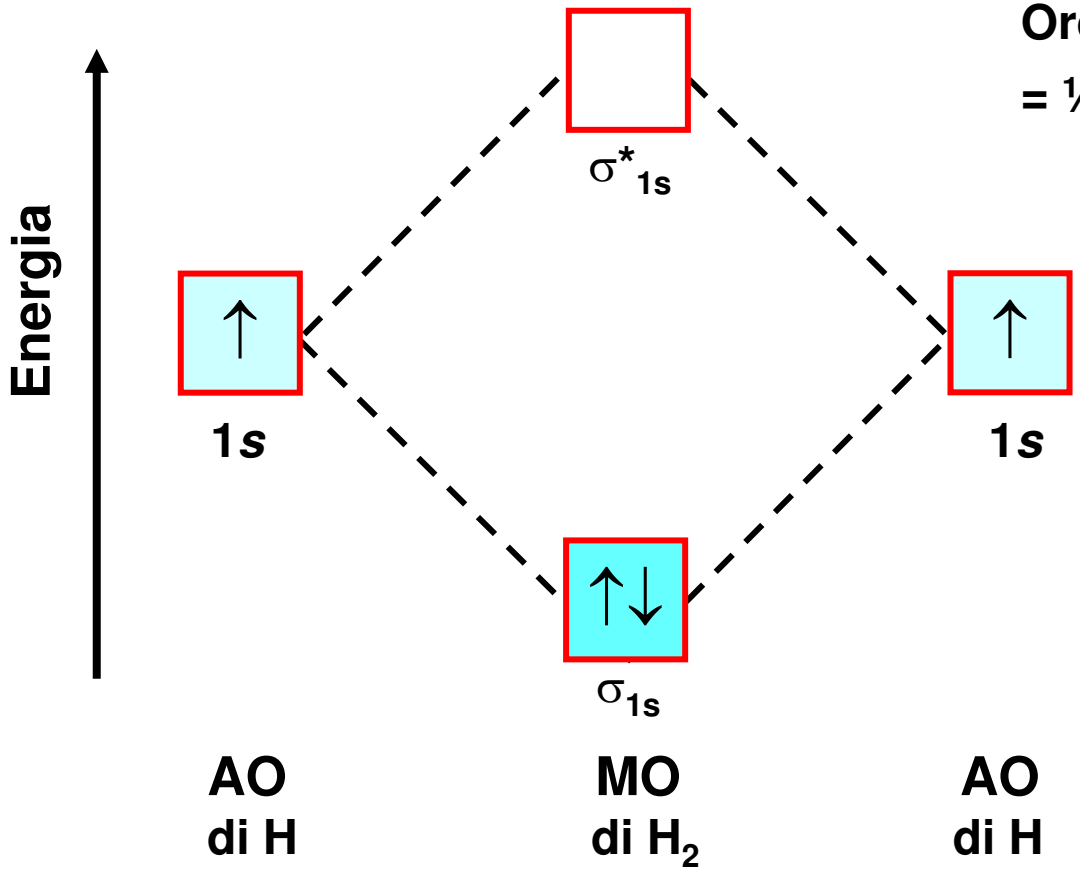
1) Gli orbitali sono riempiti in ordine di energia crescenti *(principio Aufbau)*

2) Un orbitale ha una capacità massima di due elettroni con spin opposti *(principio di esclusione di Pauli)*

3) Orbitali isoenergetici si riempiono a metà, con spin paralleli, prima che qualcuno sia completato (*regola di Hund*)

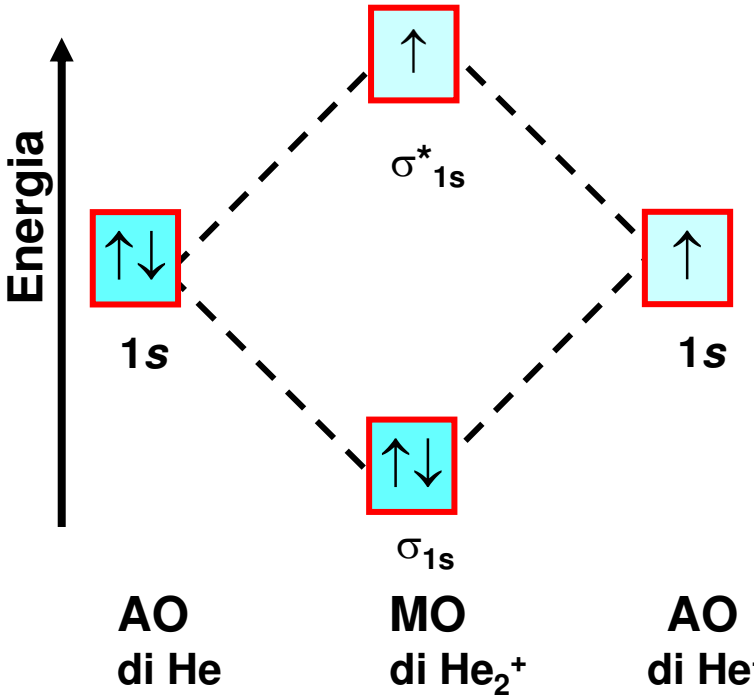
4) Ordine di Legame = (1/2) [N° e^- leganti - N° e^- antileganti]

Diagramma MO per H_2



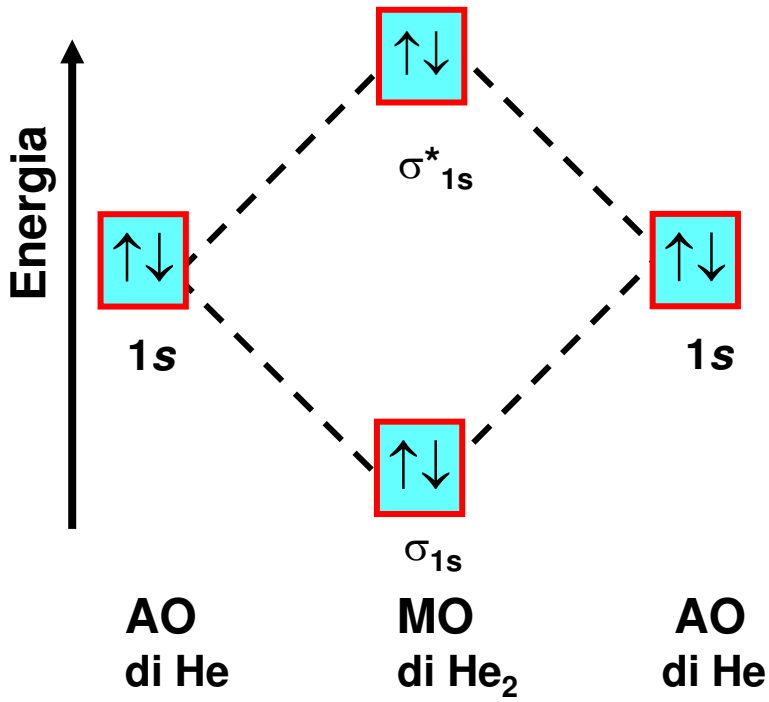
Ordine di legame di H_2
= ½ (2 - 0) = 1

Diagramma degli Orbitali Molecolari di He_2^+ (3 elettroni) e He_2 (4 elettroni)



La molecola He_2^+ è stabile, osservata sperimentalmente.

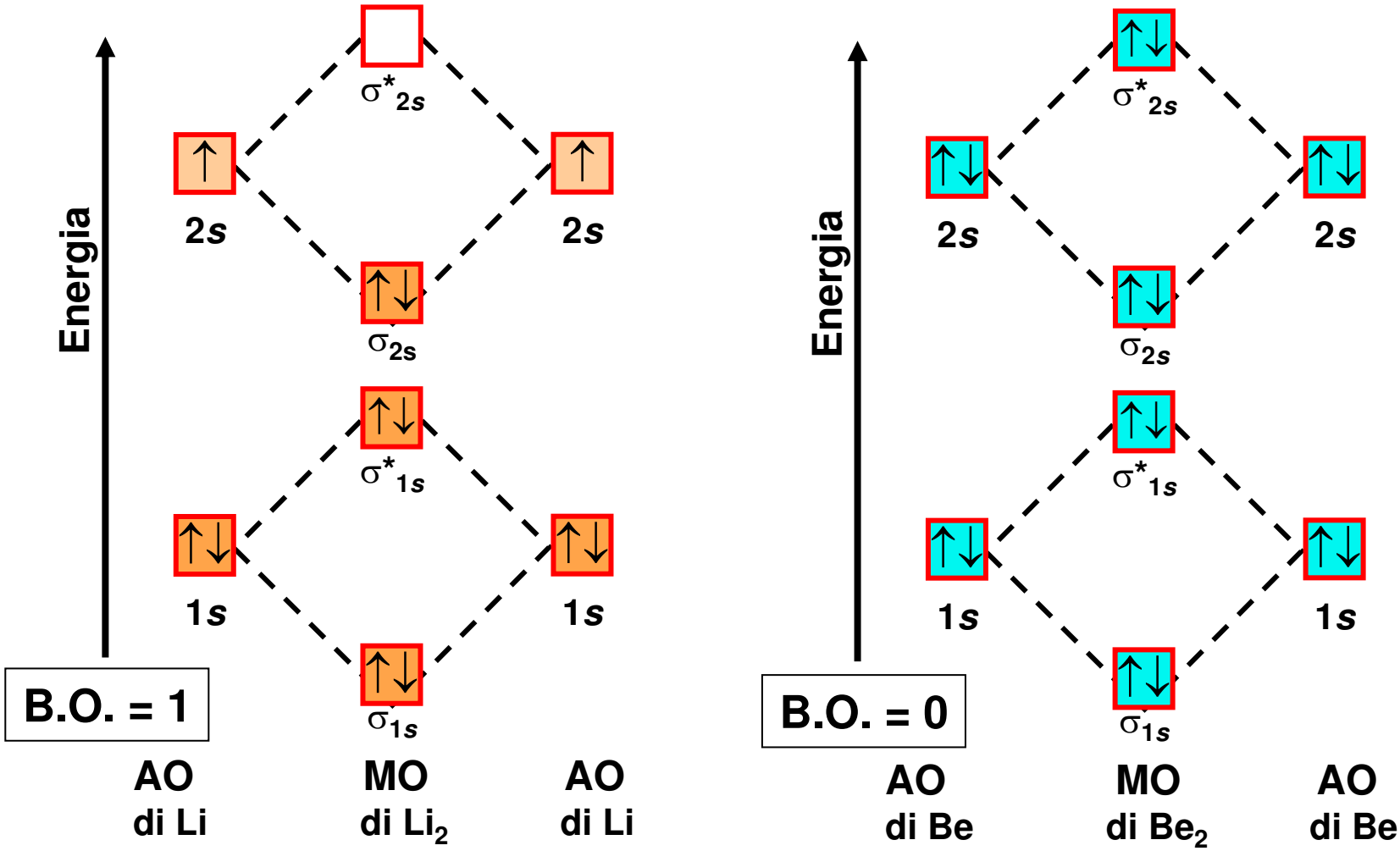
Ordine di legame di He_2^+ = 1/2



La molecola He_2 non è stabile, non osservata sperimentalmente.

Ordine di legame di He_2 = 0

Legami in Molecole Diatomiche Omonucleari del Blocco *s*



Orbitali Molecolari Formati da Orbitali *p*

Gli MO formati da orbitali 2*s* sono più bassi in energia degli MO formati da orbitali 2*p* poiché gli orbitali 2*s* sono ad energia inferiore agli orbitali 2*p*.

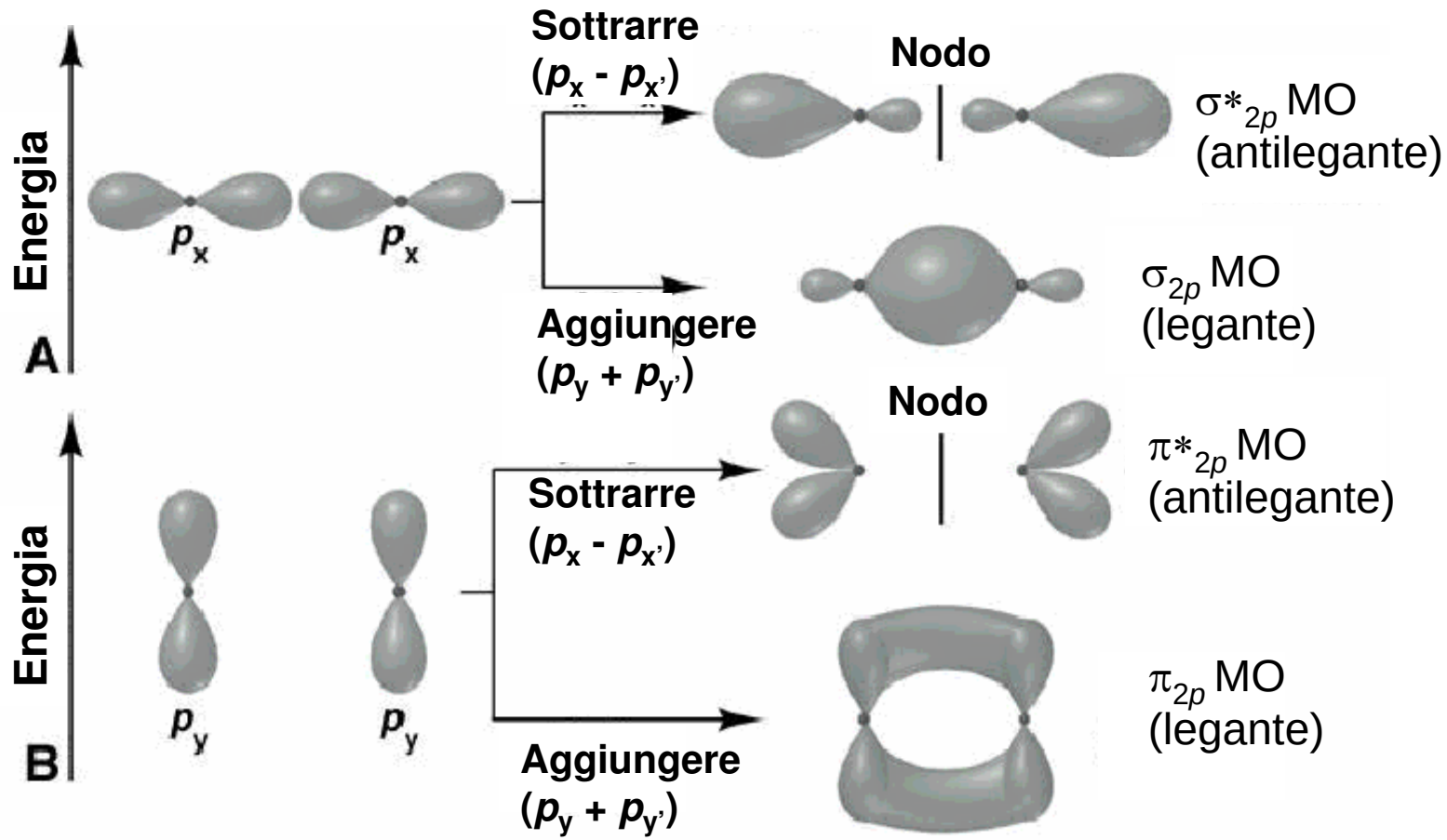
Gli MO leganti sono più bassi in energia di quelli antileganti.

$$\sigma_{2p} < \sigma_{2p}^* \quad \text{e} \quad \pi_{2p} < \pi_{2p}^*$$

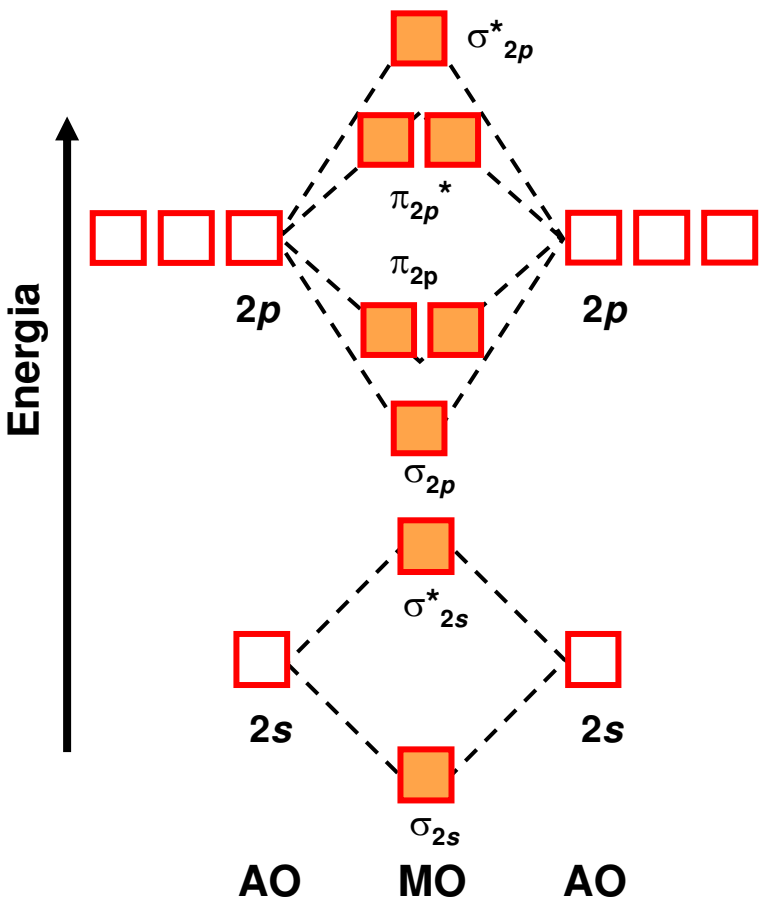
Gli orbitali atomici *p* posso interagire più efficacemente testa-testa che lato-lato. Per cui,

$$\sigma_{2p} < \pi_{2p}^* \quad \text{e} \quad \sigma_{2p}^* < \pi_{2p}^*$$

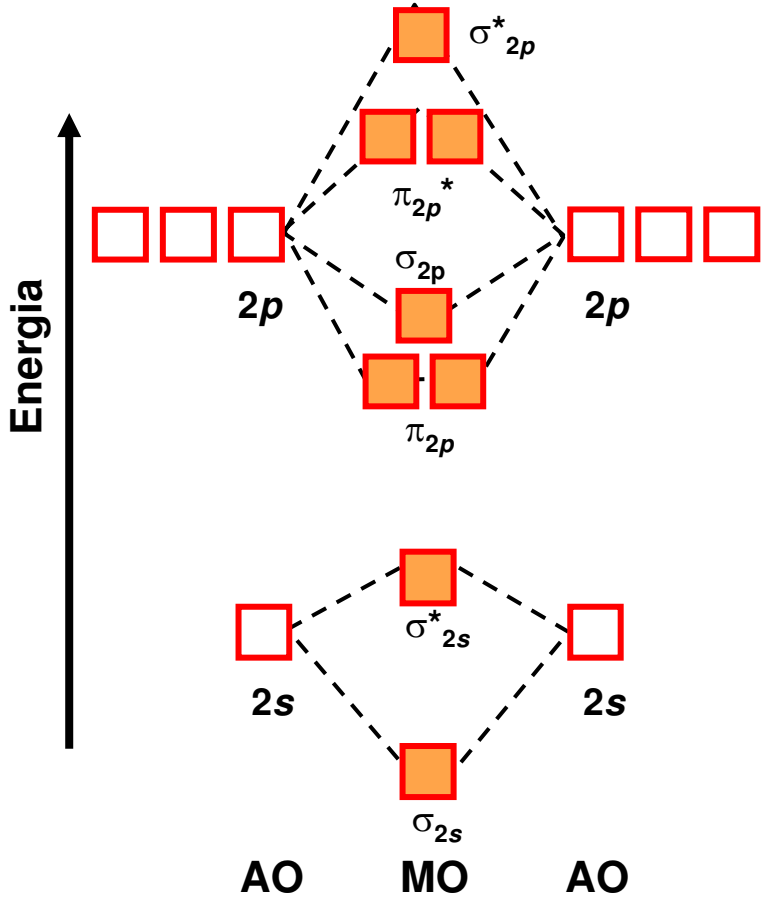
Contorni e Energie degli MO σ e π per Combinazione di Orbitali Atomici 2*p*



Livelli Energetici Relativi degli MO per Molecole Biatomiche Omonucleari del 2° Periodo



A livelli energetici MO per O_2, F_2, e Ne_2



B livelli energetici MO per B_2, C_2, e N_2

Energia Relativa degli MO del 2° Periodo

O_2 , F_2 : L'Ordine Energetico è:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \boxed{\sigma_{2p} < \pi_{2p}} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

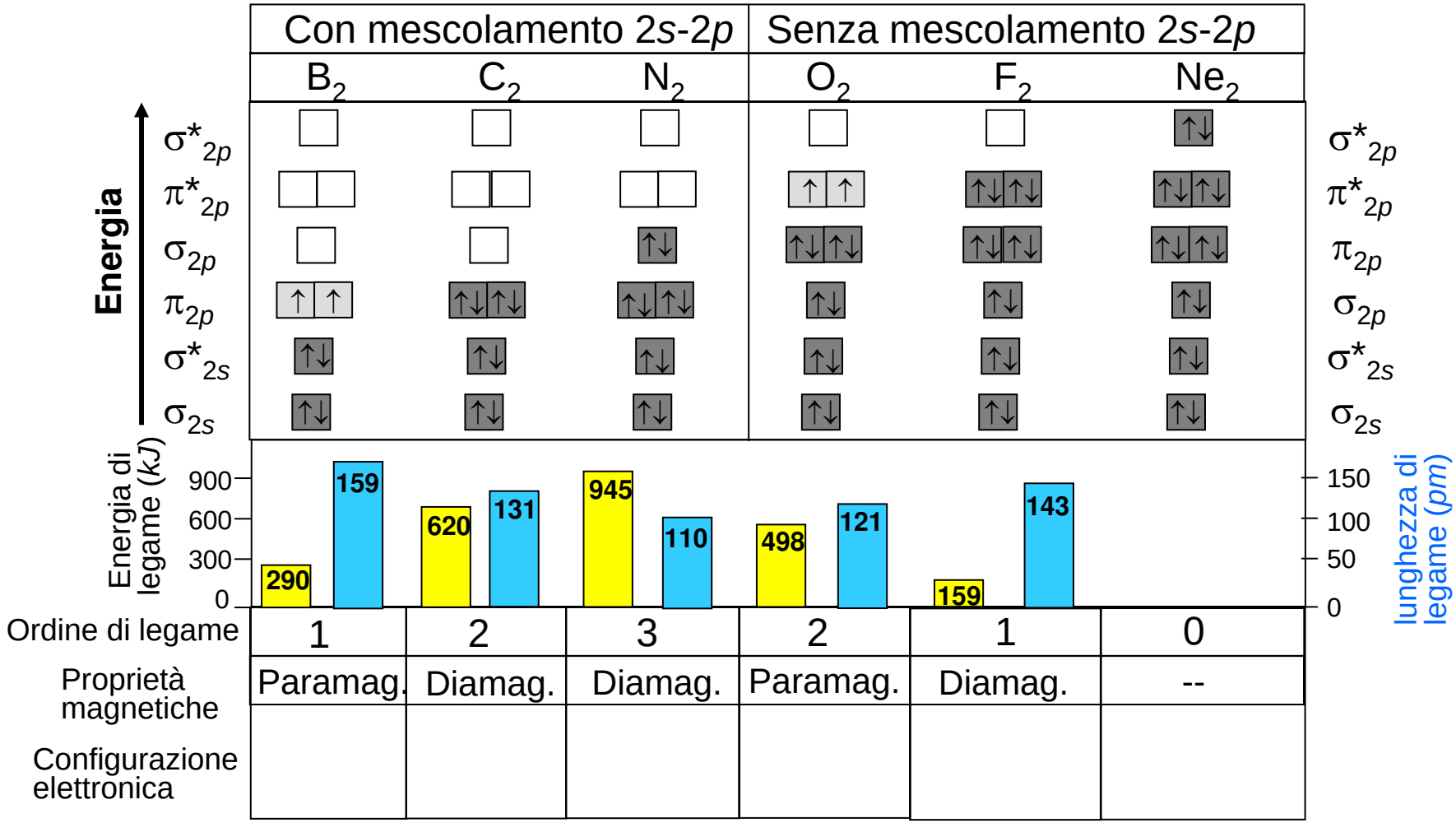
L'appaiamento di elettroni in orbitali 2*p* ne innalza l'energia per cui c'é meno interazione nella sovrapposizione tra gli orbitali 2*p* e 2*s*.

B_2 , C_2 , N_2 : L'Ordine Energetico è:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \boxed{\pi_{2p} < \sigma_{2p}} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$$

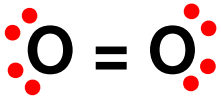
Nessun appaiamento di elettroni, per cui gli orbitali 2*s* e 2*p* hanno energia simile, generando forte interazione nella sovrapposizione.

Occupazione degli MO e Proprietà Molecolari dal B_2 al Ne_2

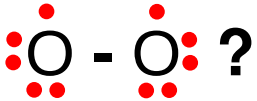


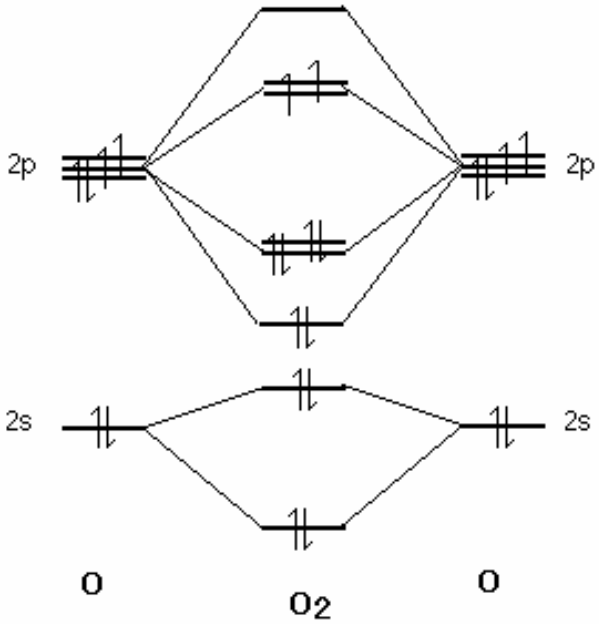
Paramagnetismo dell'O_2 (tripletto)

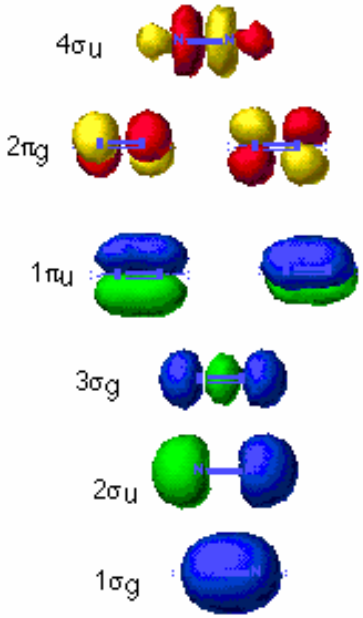
Struttura di Lewis



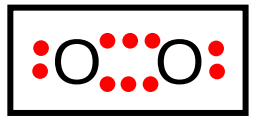
- o -







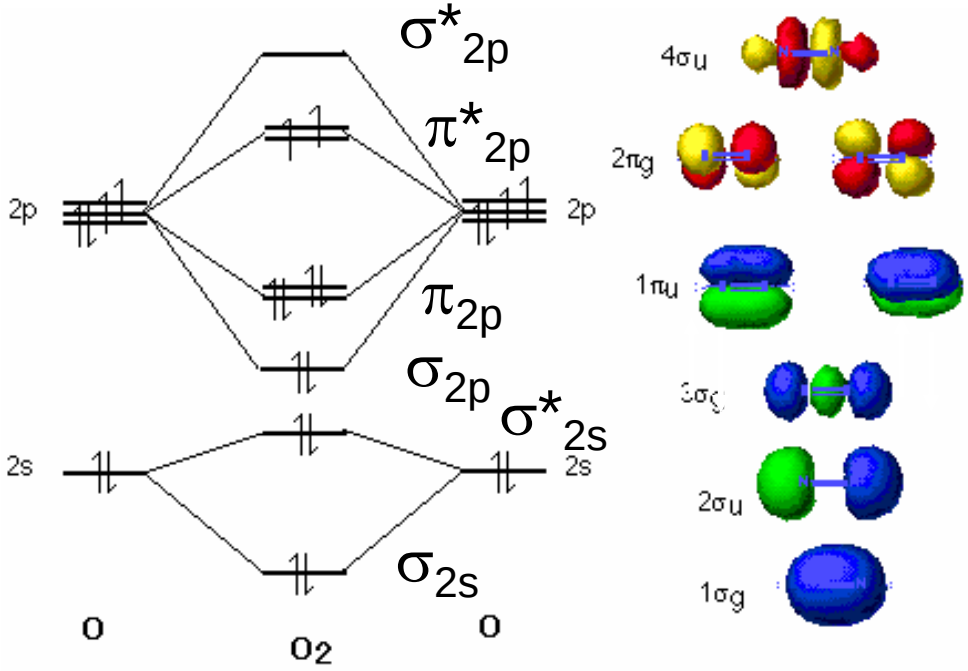
Ordine di Legame = (1/2) [10 – 6] = 2



2 legami a 3 elettroni

- 12 elettroni di valenza in orbitali 2*s* e 2*p*
- Per la regola di Hund, gli elettroni sono introdotti spaiati negli orbitali di π di antilegame ad energia superiore.
- Ciò lascia 2 elettroni spaiati, e la molecola è paramagnetica.

Orbitali molecolari dell'O_2



2s AO generano $1\sigma_g$ & $2\sigma_u$* MO

2p AO generano $3\sigma_g$ & $3\sigma_u$* anche *due* $3\pi_u$ & $4\pi_g$* MO

Conf. Elet.: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2(3\sigma_u)^0$

Molecole Biatomiche Eteronucleari

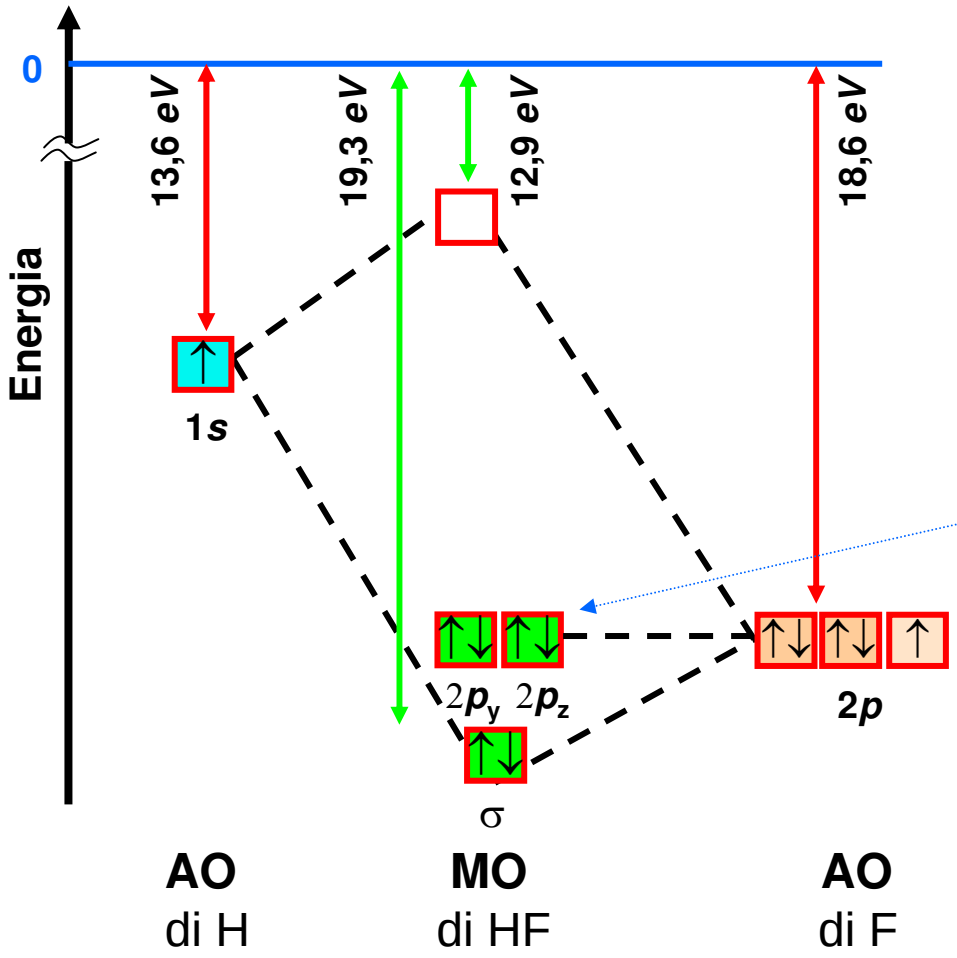
Le molecole biatomiche eteronucleari sono costituite da 2 atomi differenti.

I diagrammi MO diventano asimmetrici in quanto gli orbitali atomici dei due atomi presentano energie diseguali.

Gli atomi con carica nucleare effettiva (Z_{eff}) più elevata attirano i loro elettroni più vicino al nucleo, abbassando così le energie degli orbitali.

Più l'atomo è elettronegativo più presenterà energie degli orbitali atomici relativamente più basse. La coppia elettronica di legame risiederà più vicino all'atomo più elettronegativo in quanto esso contribuisce di più al M.O. di legame.

Diagramma MO per l'HF

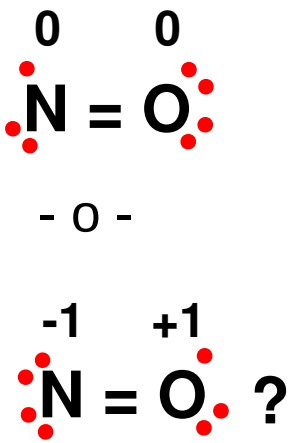


Le coppie non condivise su F vanno in M.O. di non-legame.

MO di Non-legame

Diagramma MO per NO

Struttura di Lewis



B.O. = (1/2) (8 - 3) = 2.5

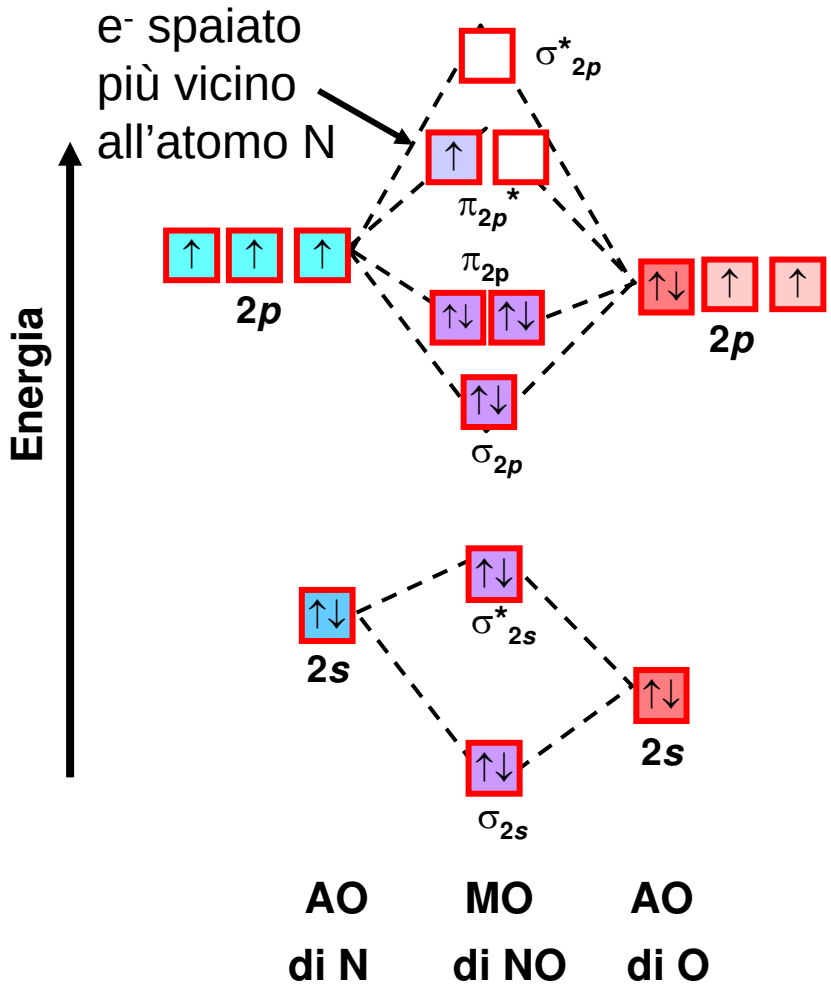
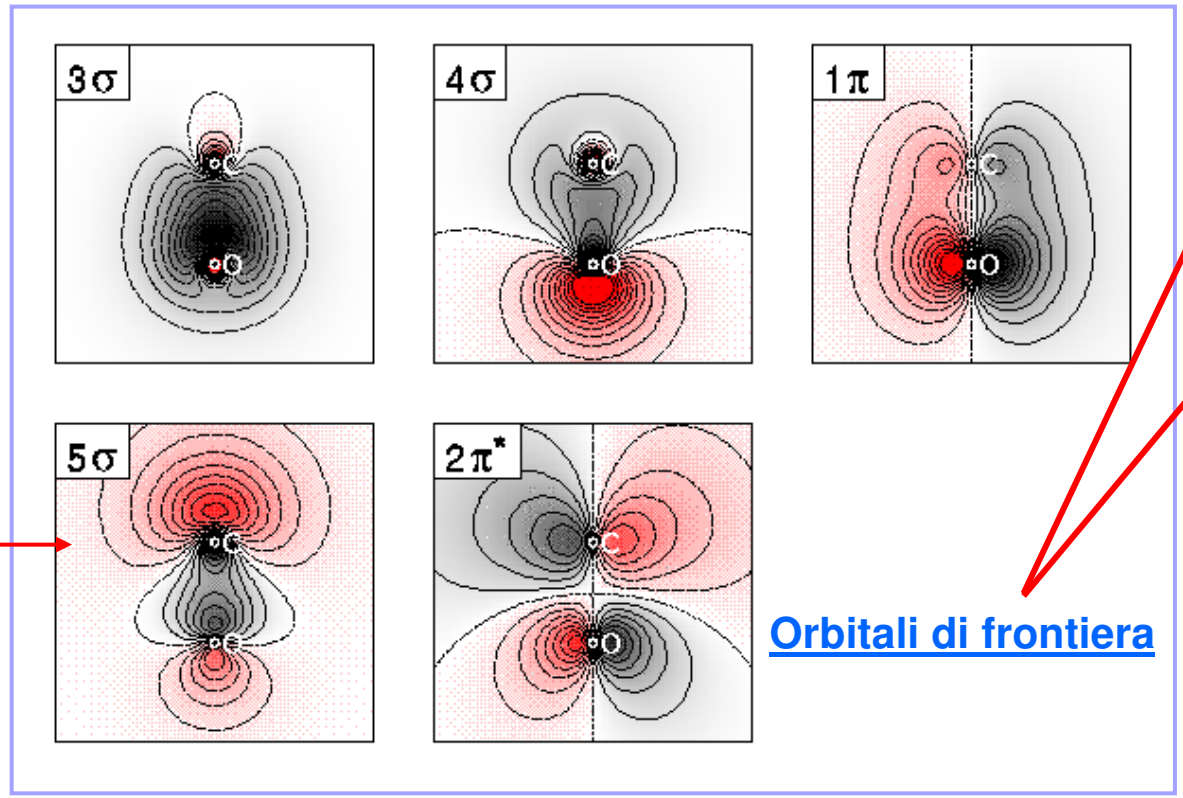
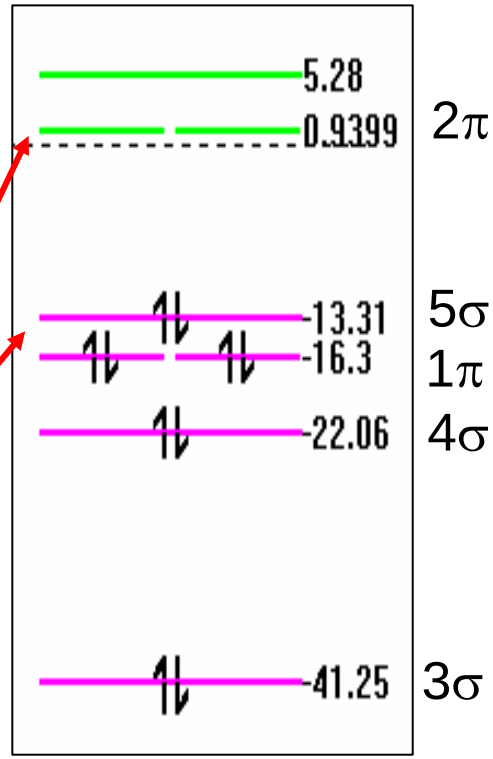


Diagramma MO per CO $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0(6\sigma)^0$





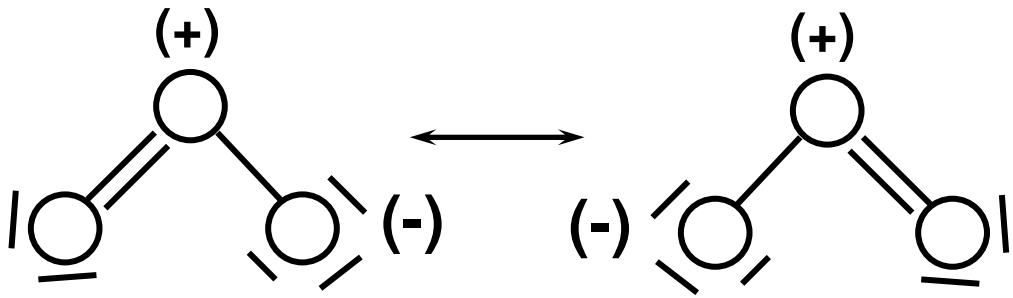
Centro basico - legante σ datore

Molecola non polare (forme di risonanza) : $|\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}\rangle \leftrightarrow |\overset{-}{C}\equiv\overset{+}{O}|$

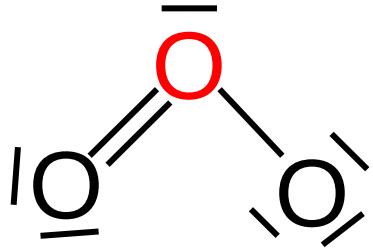
Risonanza ed Orbitali MO

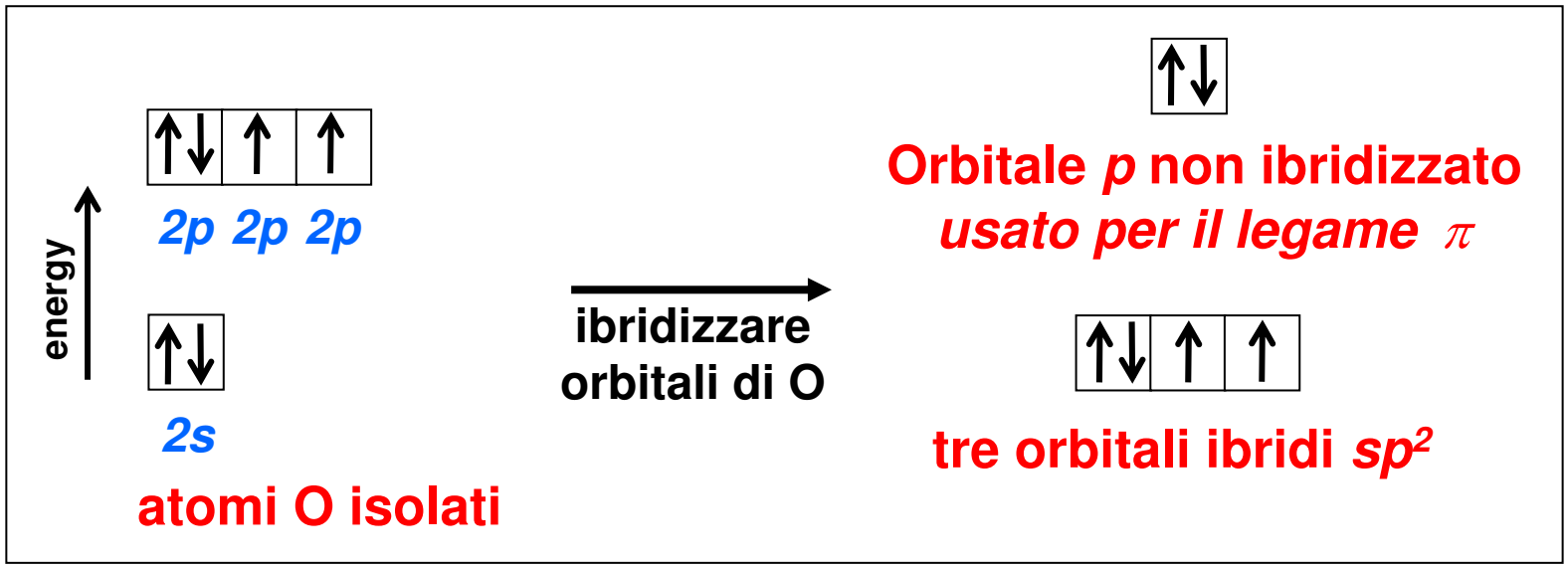
Analizziamo la molecola di ozono O_3

Struttura di Lewis: 3 x (6) = 18 e^- o 9 coppie elettroniche

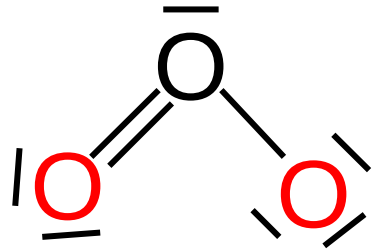


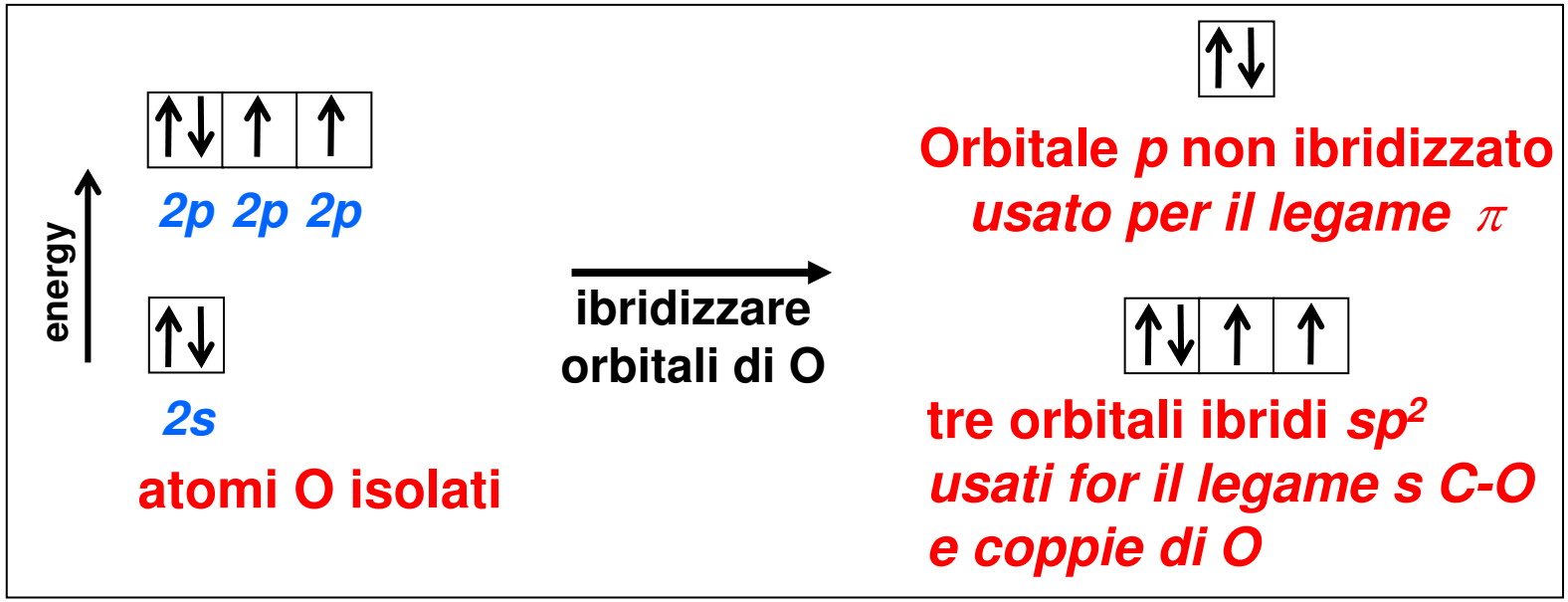
Ibridizzazione sp^2 dell'Ossigeno Centrale



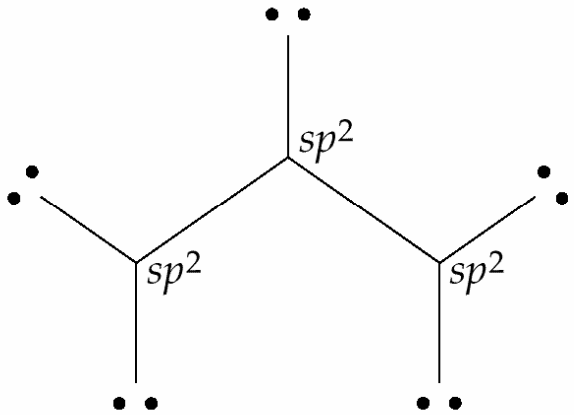


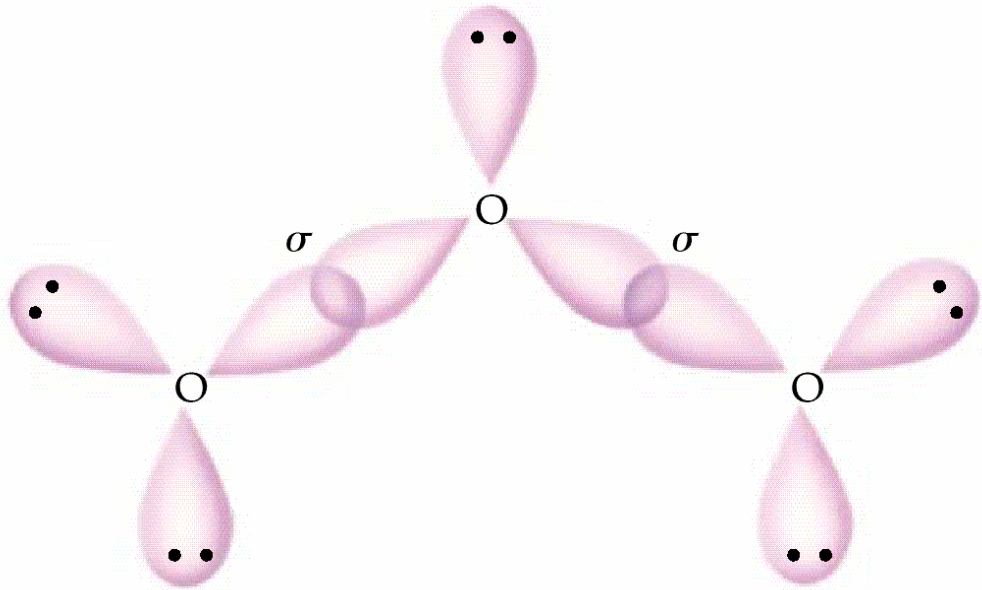
Ibridizzazione sp^2 degli Ossigeni Terminali





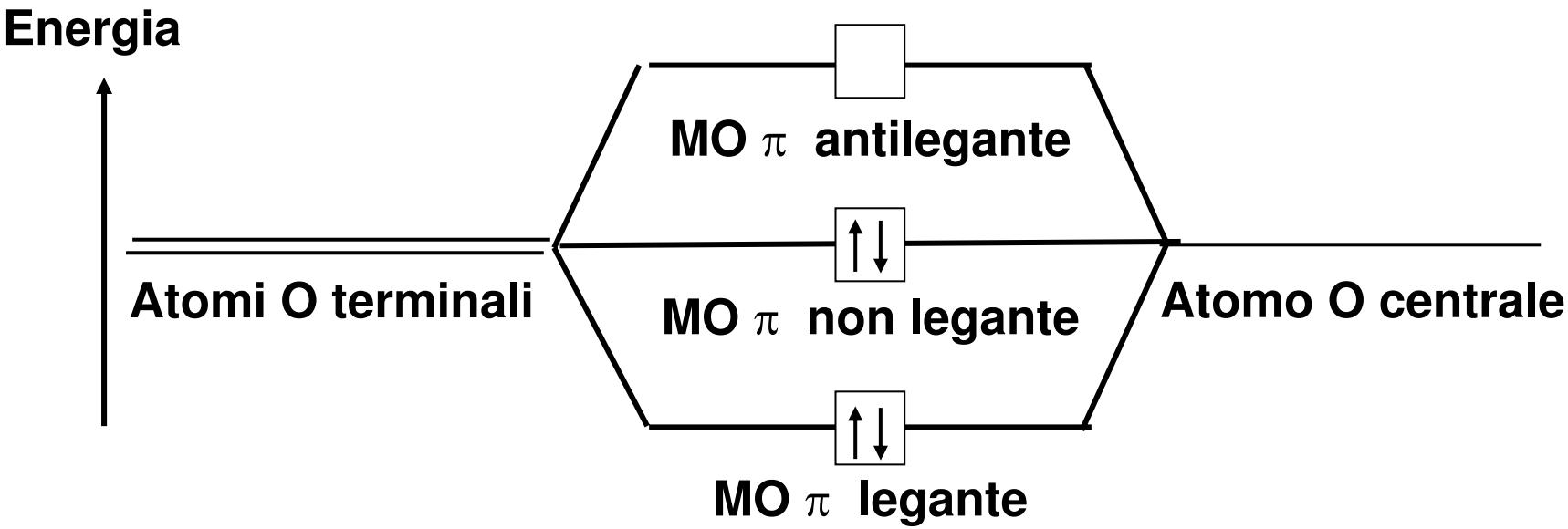
Legami Sigma nell'O_3



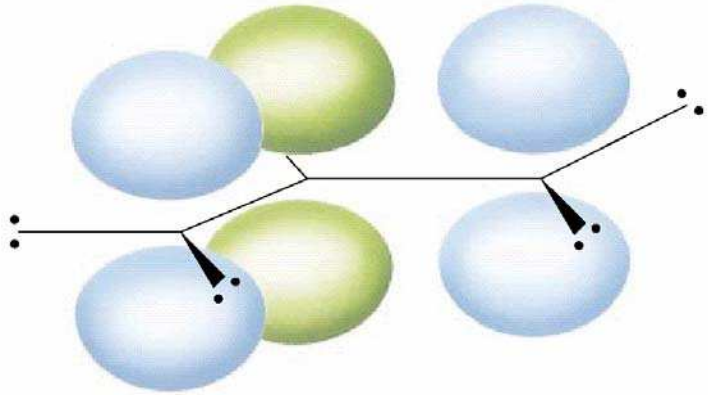


Legame Pi-greca (π) nell'O_3

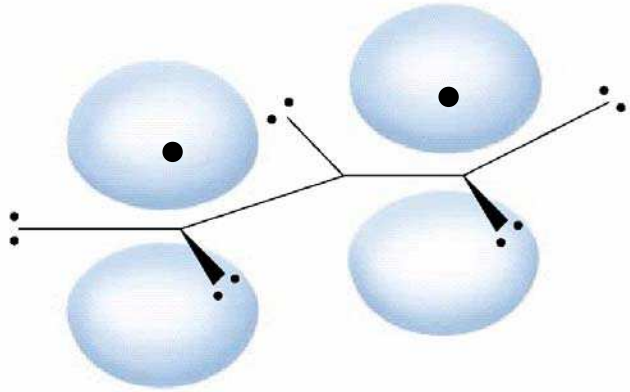
Combinazione di 3 orbitali *p* = 3 orbitali molecolari



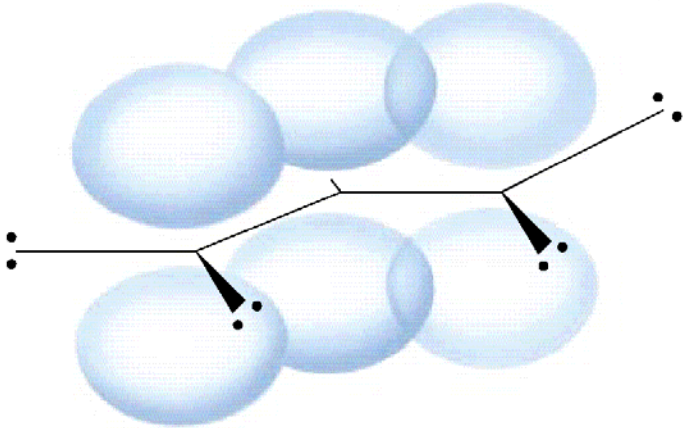
Legame π nell'O_3



Orbitale π Antilegante



Orbitale π Non legante

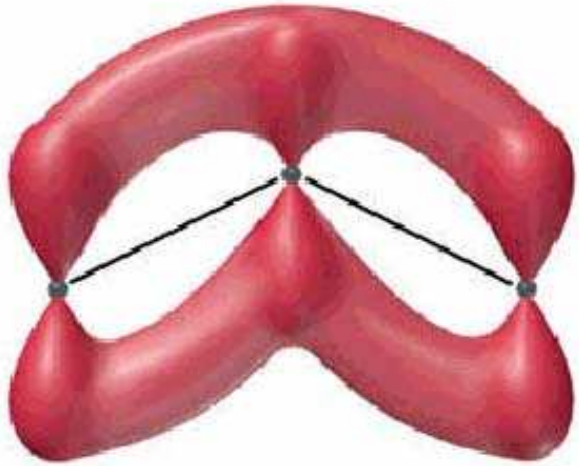


Orbitale π Legante

Gli elettroni nei MO leganti sono liberi di muoversi lungo tutta la molecola = **delocalizzazione**

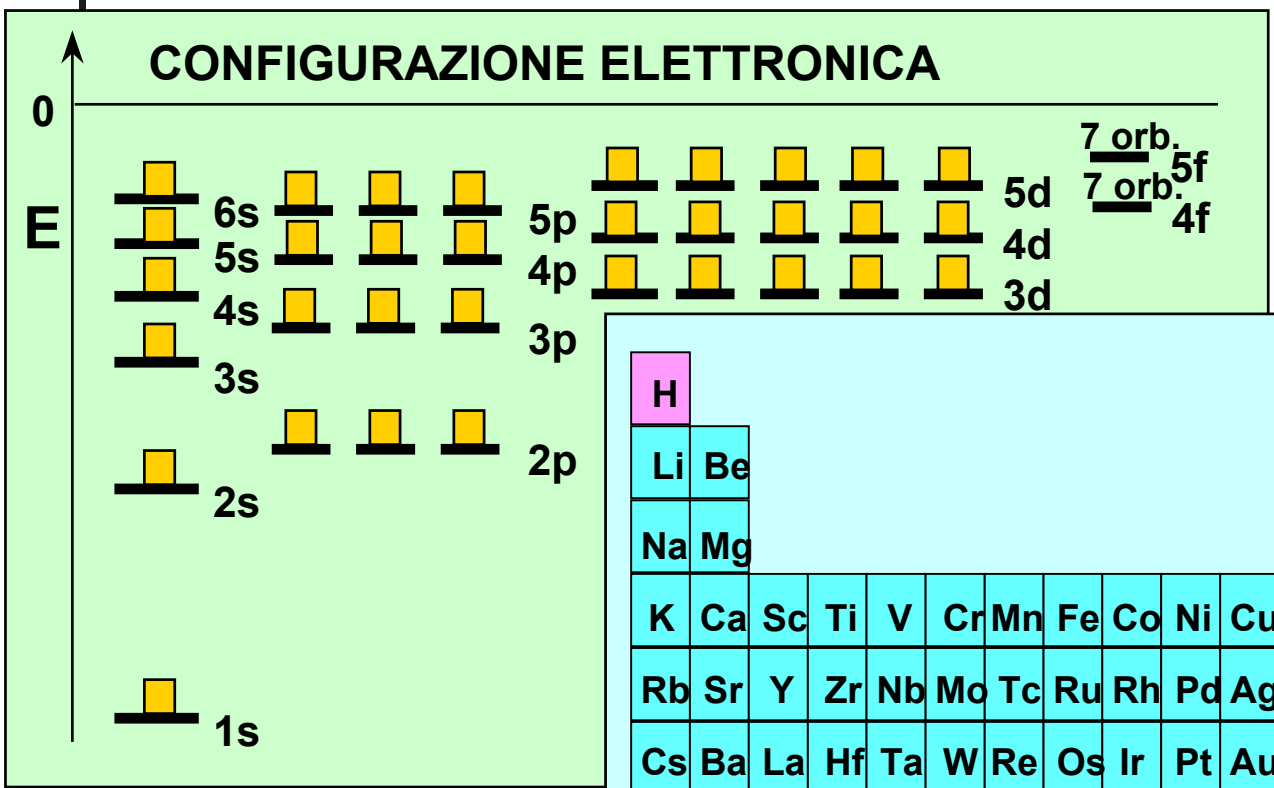
MO ad Energia Inferiore π-Leganti nel Benzene e nell'Ozono

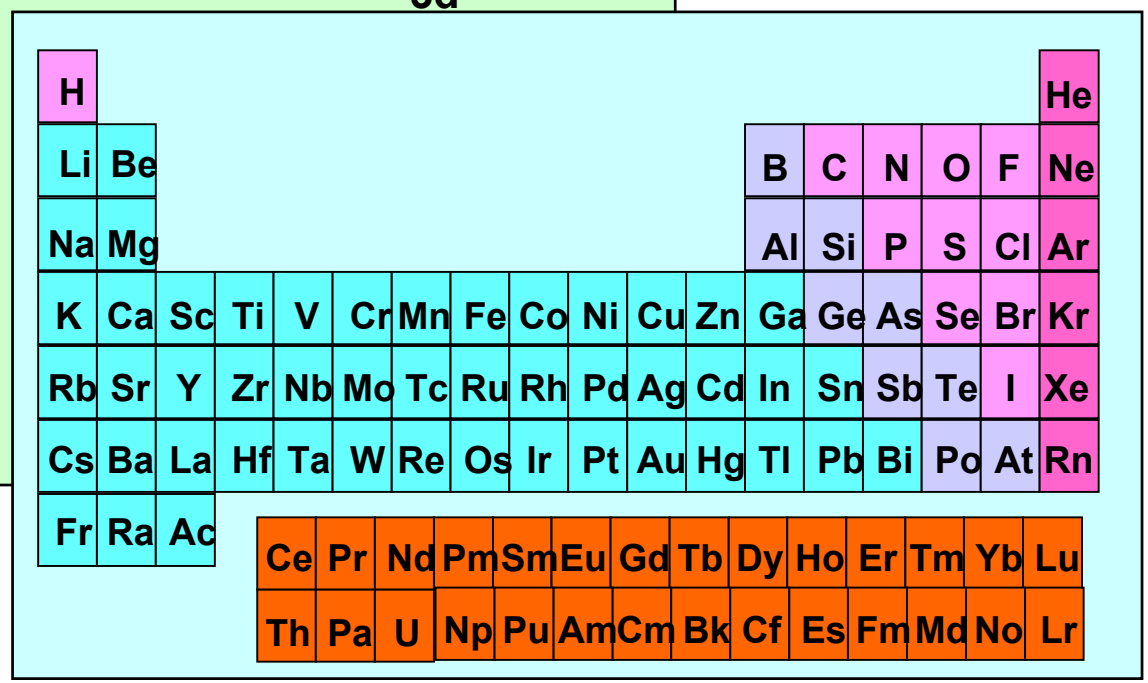
A Benzene (C_6H_6)



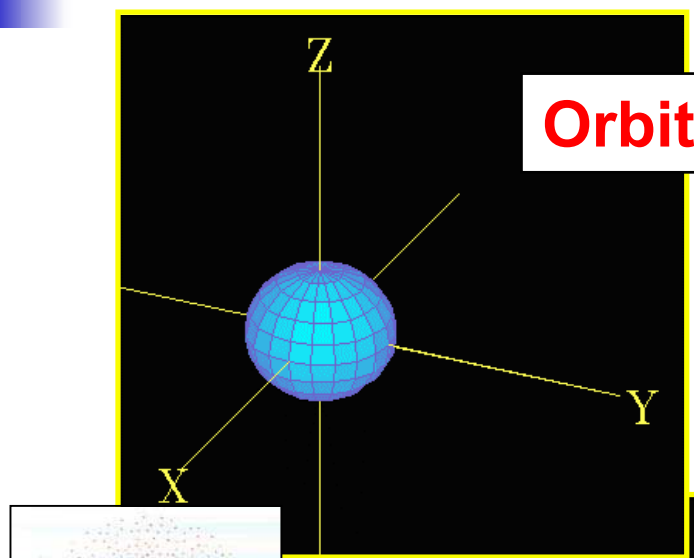
B Ozono (O_3)

Tabella Periodica e Configurazione Elettronica

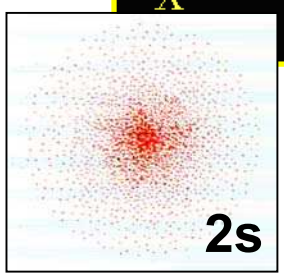


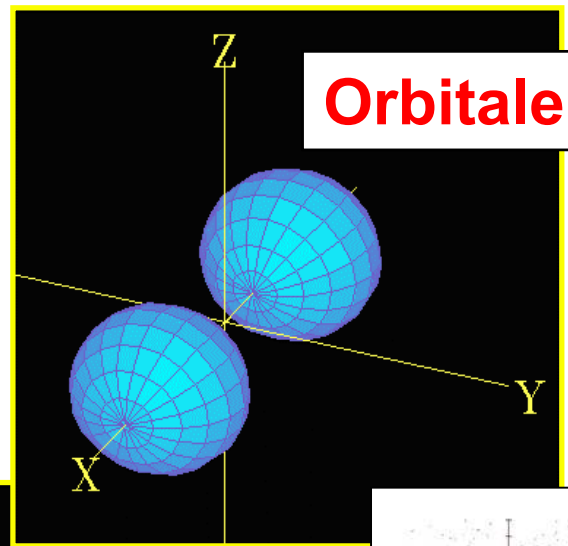


Rappresentazione Orbitali Atomici

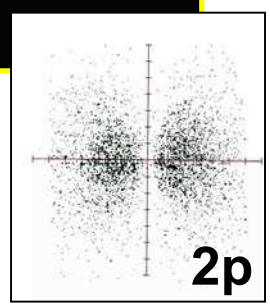


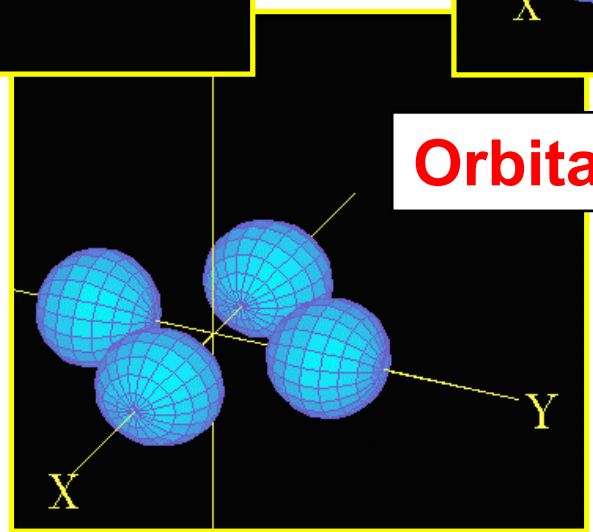
Orbitale s





Orbitale p

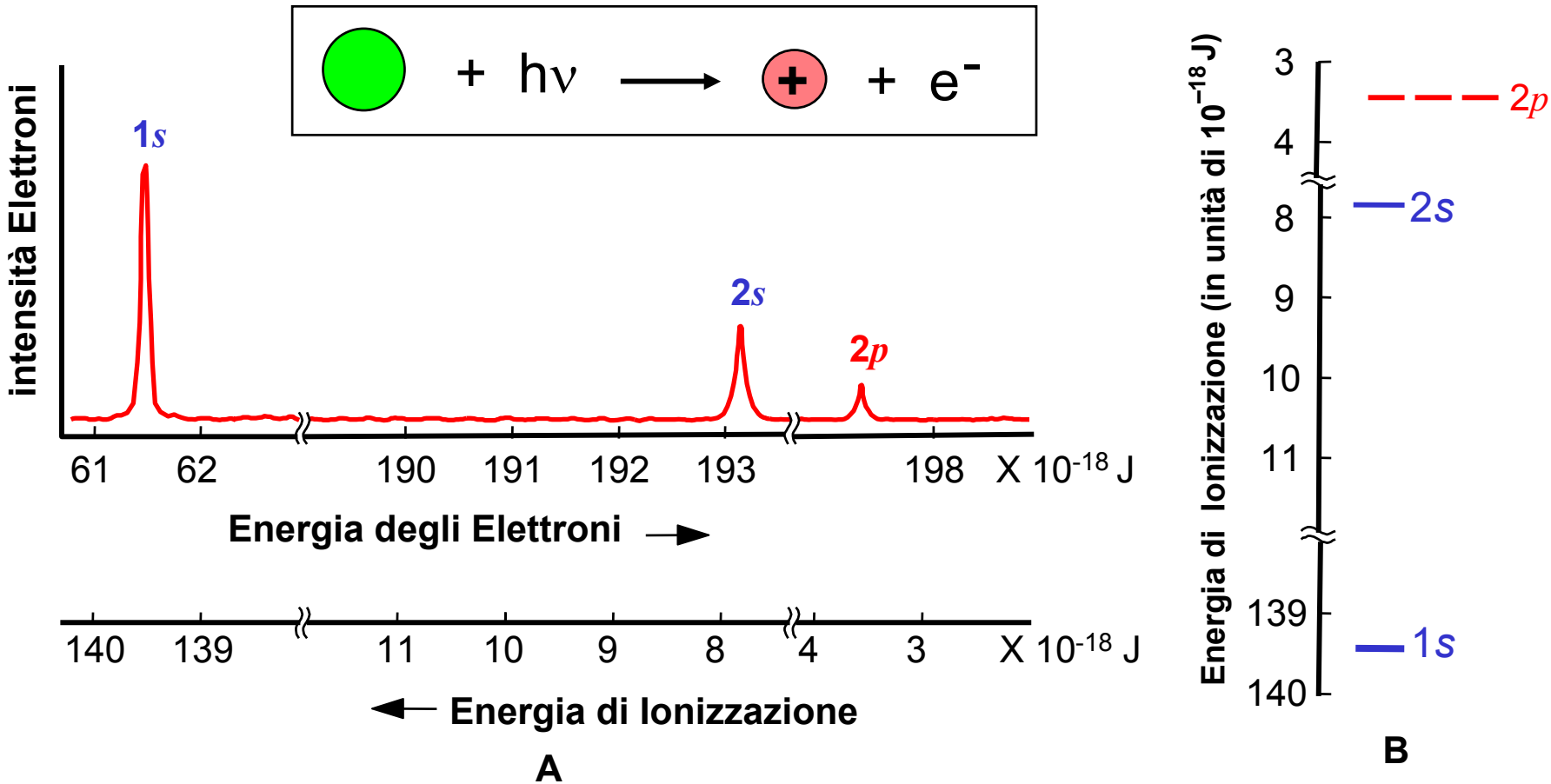




Orbitale d

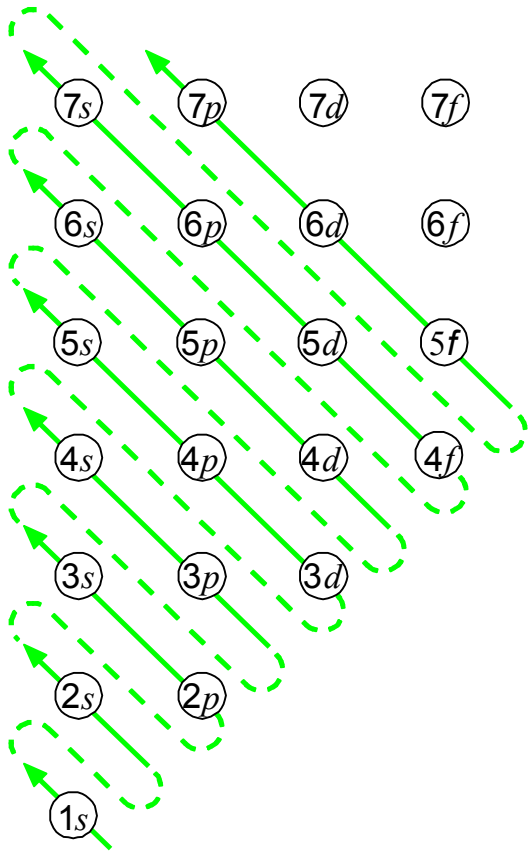
Energie degli Orbitali Atomici

(spettroscopia fotoelettronica del Ne $1s^2 2s^2 2p^6$)



Ordine degli Orbitali
(rivedere se necessario sul testo di chimica)

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s ≅ 3d < 4p < 5s ≅ 4d < 5p < 6s < 5d ≅ 4f < 6p < 7s < 6d < 5f



Sequenza diagonale dei livelli

Eccezione alla Regola

Cr: [Ar] $3d^5\ 4s^1$ Cu: [Ar] $3d^{10}\ 4s^1$

Si verificano soprattutto con sistemi che possono adottare configurazioni piene o semi-piene

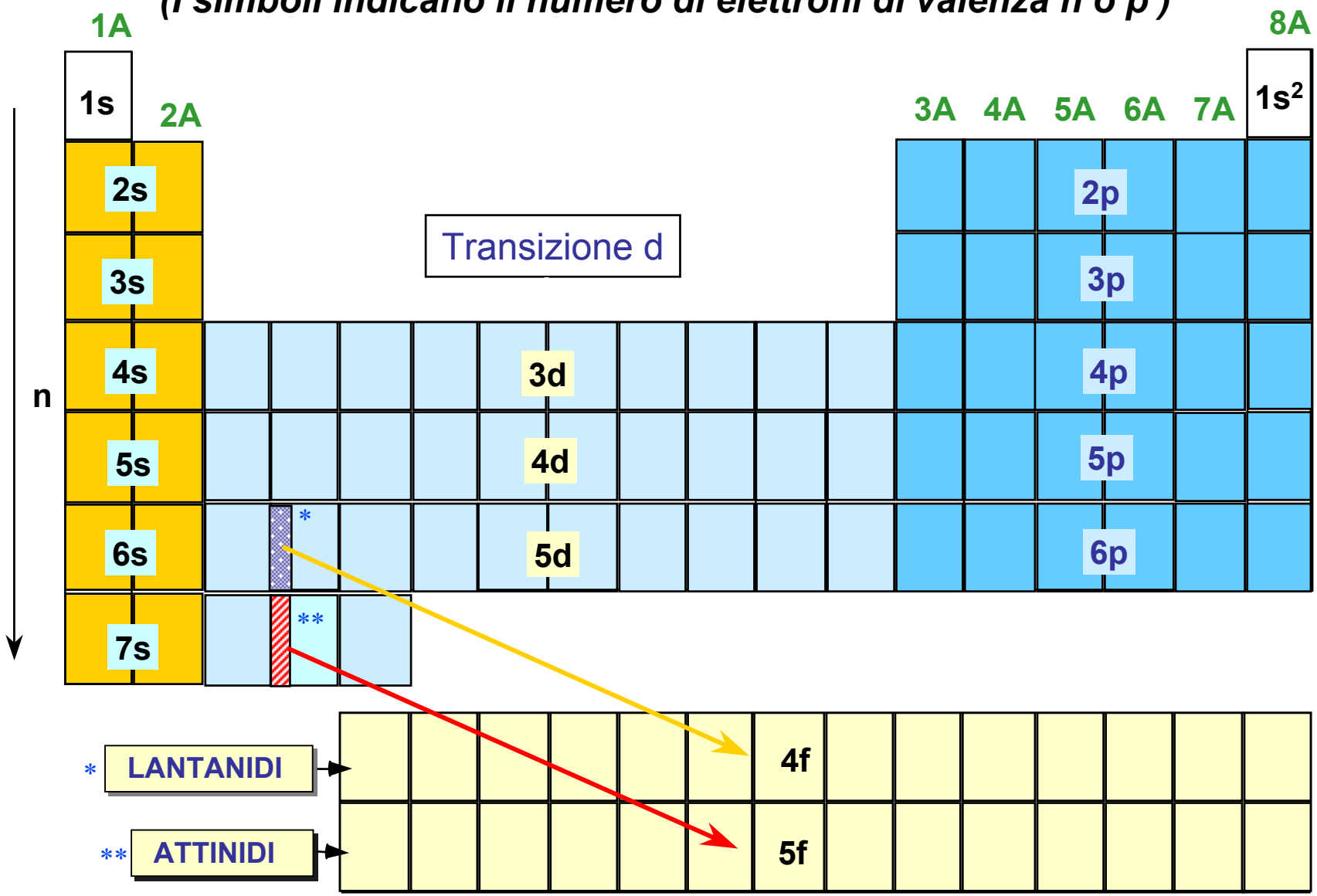
Configurazioni Elettroniche di Elementi

N. Atomico	Elemento	Simbolo	Configurazione Elettronica				
19	POTASSIO	K	Ar	$4s^1$			2
20	CALCIO	Ca	Ar	$4s^2$			
21	SCANDIO	Sc	Ar	$4d^1$	$4s^2$		
22	TITANIO	Ti	Ar	$4d^2$	$4s^2$		
23	VANADIO	V	Ar	$4d^3$	$4s^2$		
24	CROMO	Cr	Ar	$4d^5$	$4s^1$		
25	MANGANESE	Mn	Ar	$4d^5$	$4s^2$		
26	FERRO	Fe	Ar	$4d^6$	$4s^2$		10
27	COBALTO	Co	Ar	$4d^7$	$4s^2$		
28	NICHEL	Ni	Ar	$4d^8$	$4s^2$		
29	RAME	Cu	Ar	$4d^{10}$	$4s^1$		
30	ZINCO	Zn	Ar	$4d^{10}$	$4s^2$		
31	GALLIO	Ga	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^1$	
32	GERMANIO	Ge	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^2$	
33	ARSENICO	As	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^3$	
34	SELENIO	Se	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^4$	6
35	BROMO	Br	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^5$	
36	KRIPTON	Kr	Ar	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^6$	

18

Gruppi di Elementi nella Tabella Periodica

(I simboli indicano il numero di elettroni di valenza n o p)



PERIODI E GRUPPI

RIGHE ORIZZONTALI E VERTICALI

GRUPPI – **PROPRIETA' CHIMICHE ABBASTANZA SIMILI**

PERIODI – **PROPRIETA' VARIABILI PROGRESSIVAMENTE**

G R U P P I

P E R I O D I

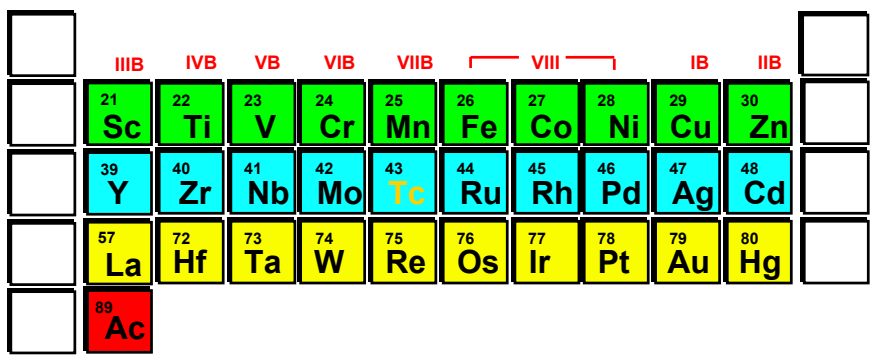
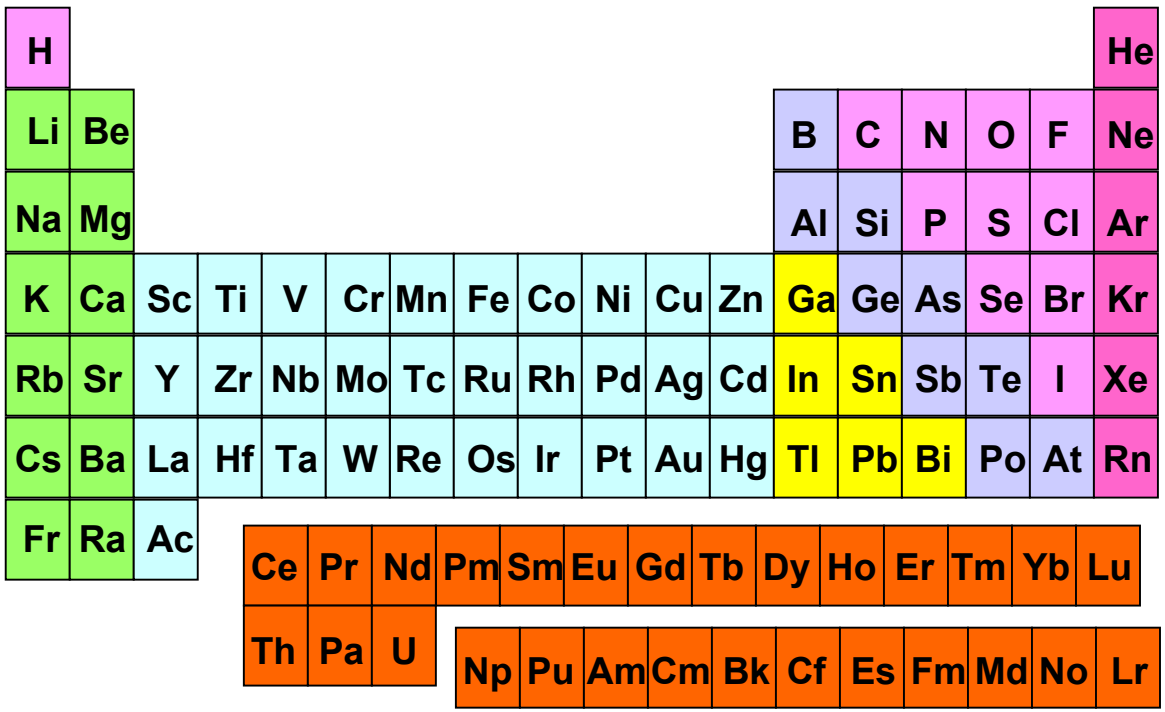


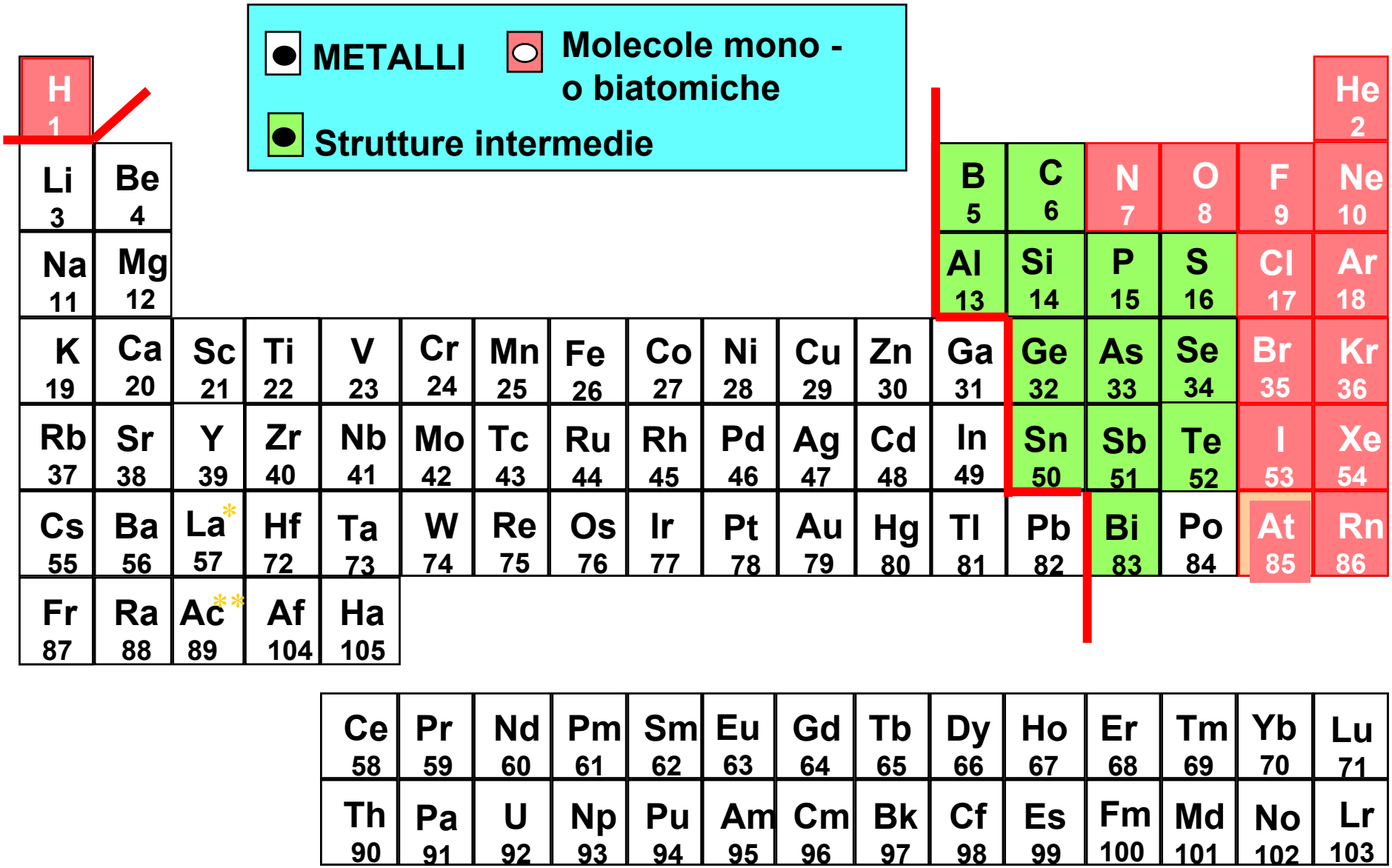
Tabella Periodica e Reattività



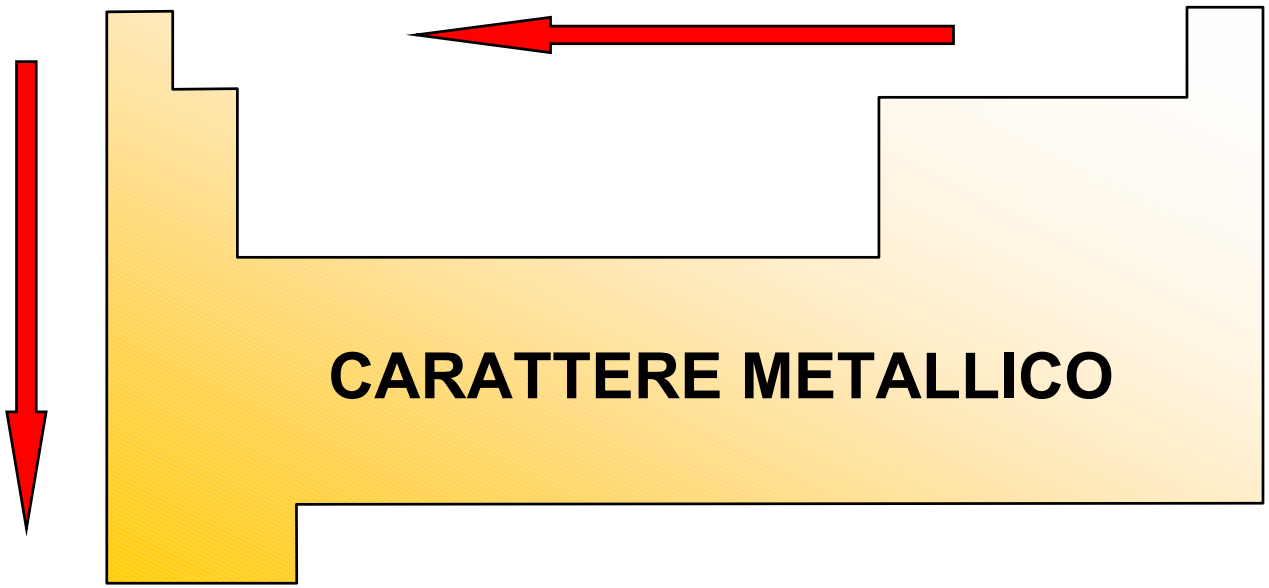
- Metalli alcalini/a.t.
- Metalli di transizione
- Metalli post-trans.
- Anfoteri (metalloidi)
- Non metalli
- Gas inerti
- Lantanidi e Attinidi

Localizzare gli elementi nella Tabella Periodica aiuta a prevederne la reattività!

Metalli e Non-metalli - Strutture



Andamenti Periodici



DUE TIPI DI OSSIDI: a) METALLICI - BASICI

b) NON-METALLICI - ACIDI

REAGISCONO DIVERSAMENTE CON H_2O

Cariche Nucleari Effettive - Elementi 1-36

Ell.	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d
H	1.000						
He	1.688						
Li	2.691	1.279					
Be	3.685	1.912					
B	4.680	2.576	2.421				
C	5.673	3.217	3.136				
N	6.665	3.847	3.834				
O	7.658	4.492	4.453				
F	8.650	5.128	5.100				
Ne	9,642	5.758	5.758				
Na	10.626	6.571	6.802	2.507			
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308			
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066		
Si	13.575	9.020	9.945	4.936	4.285		
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886		
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482		
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116		
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.761		
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495	
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398	
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120
Ti	21.441	15.181	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141
.....							

EFFETTO DI SCHERMO DEGLI ELETTRONI SULLA CARICA NUCLEARE

(1) Orbitali di gruppo suddivisi: (1s) (2s,2p) (3s,3p) (3d) (4s,4p) (4d) (4f) (5s,5p) ...

(2) Elettroni in ogni gruppo a destra non contribuisce

(3) Ogni altro elettrone nel livello (n_s, n_p) scherma l' elettrone di valenza di 0.35

(4) Tutti gli elettroni nel livello n-1 schermano di 0.85.

(5) Tutti gli elettroni in n-2 o inferiori schermano di 1.00.

Per elettroni n_d o n_f si usano le stesse regole sostituendo #4 e #5 con:

(6) Tutti gli elettroni a sinistra dei gruppi n_d o n_f contribuiscono 1.00

Esempio di Calcolo di Z_{eff}

Calcolare la carica nucleare effettiva sentita dagli elettroni di valenza in Cu^o e Cu^{2+}.

Configurazione Elettronica :

Cu^o $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

livelli $(1s)^2\ (2s,2p)^8\ (3s,3p)^8\ (3d)^{10}\ (4s)$

(n-3) (n-2) (n-1) (n-1) (n)

$S = 2(1.00) + 8(1.00) + 18(0.85) = 25.3$

$Z^* = 29 - 25.3 = \underline{3.7}$

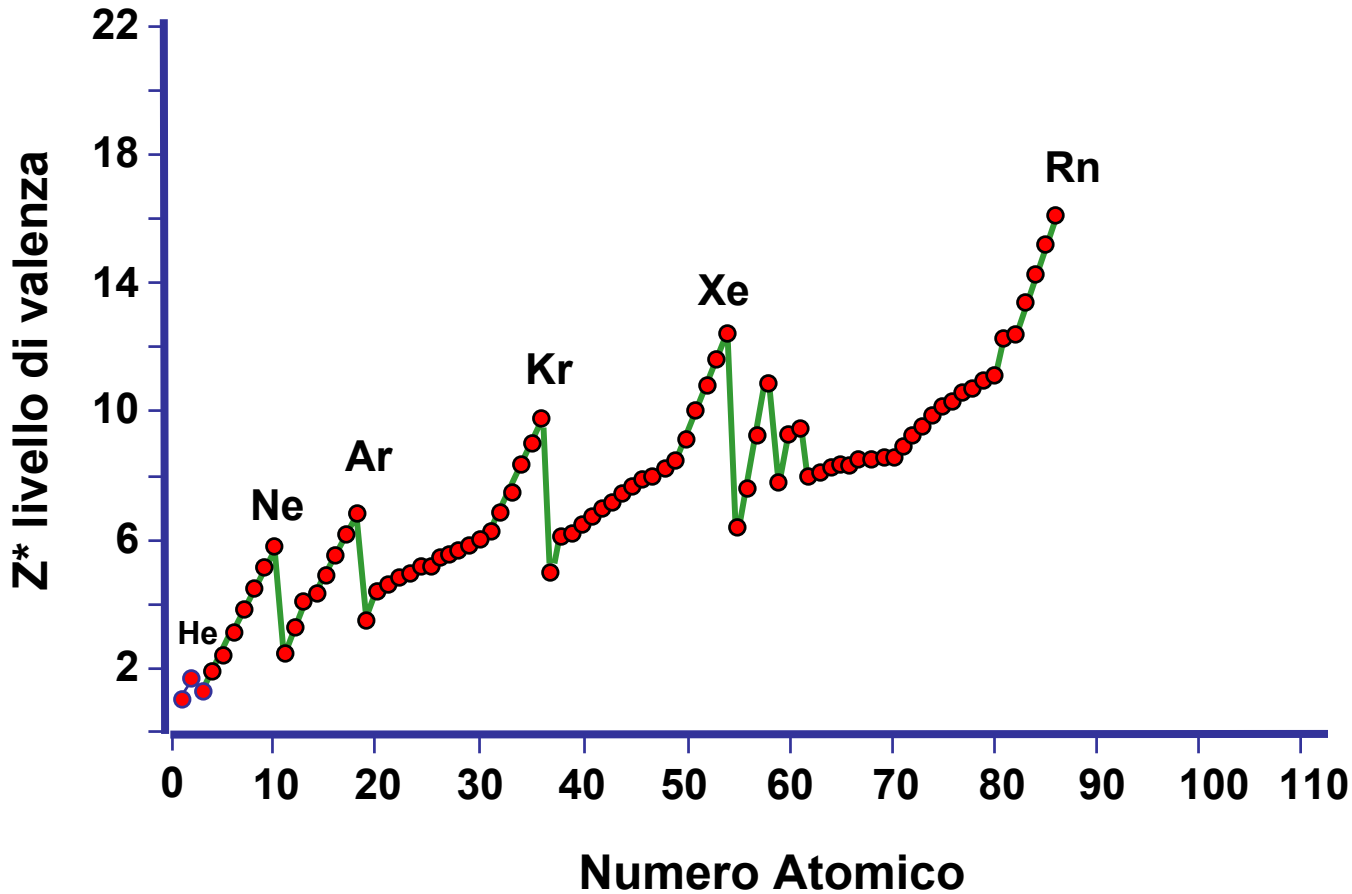
Cu^{2+} $(1s)^2\ (2s,2p)^8\ (3s,3p)^8\ (3d)^{8+}$

(n-2) (n-1) (n) (n)

$S = 2(1.00) + 8(1.00) + 8(1.00) + 8(0.35) = 20.8$

$Z^* = 29 - 20.8 = \underline{8.2}$

Andamento periodico di Z*



Dimensioni Atomiche

Due fattori opposti

1) Il raggio più probabile tende ad aumentare con n

2) Aumentando la carica nucleare effettiva tende a diminuire la dimensione dell'orbitale.

Andamenti:

All'interno di un gruppo, Z* aumenta solo lentamente

H = 1.0, Li = 1.3, Na = 2.2, K = 2.2, Rb = 2.2, Cs = 2.2

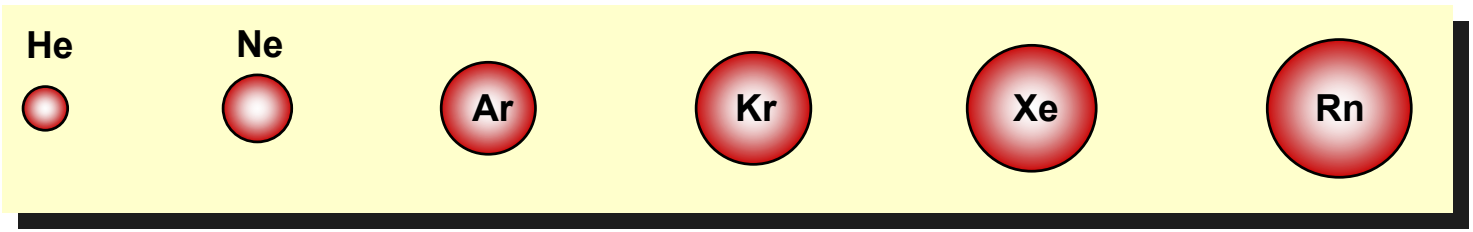
Perciò la dimensione degli atomi aumenta scendendo lungo un gruppo

Legge di Coulomb

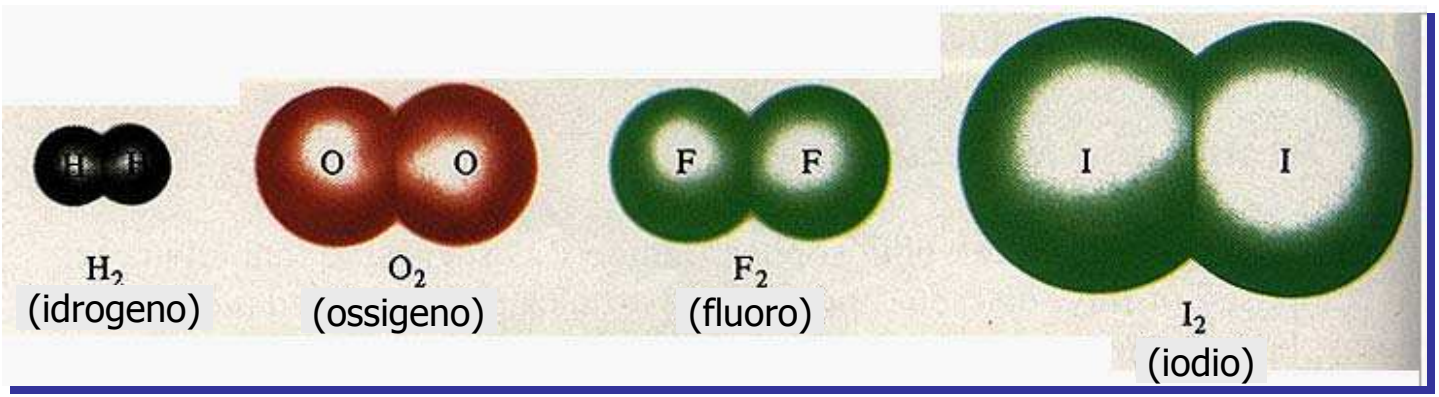
$$F = -\frac{q_1 q_2}{r^2} = -\frac{Z^* \cdot e^2}{r^2}$$

Dimensioni di Atomi e Molecole

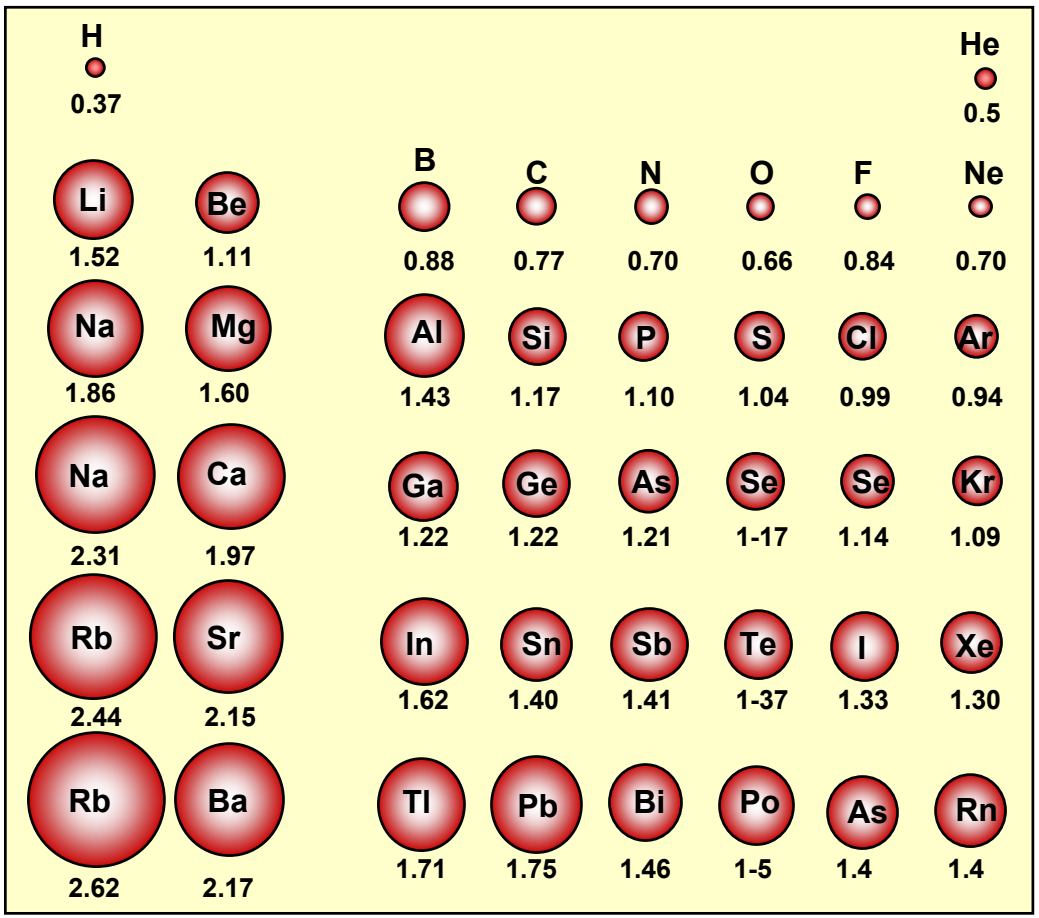
Dimensioni relative dei gas nobili



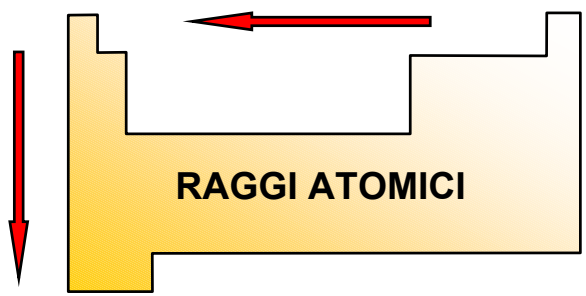
Dimensioni relative di molecole biatomiche



Raggi Atomici degli Elementi s e p



Andamenti Periodici

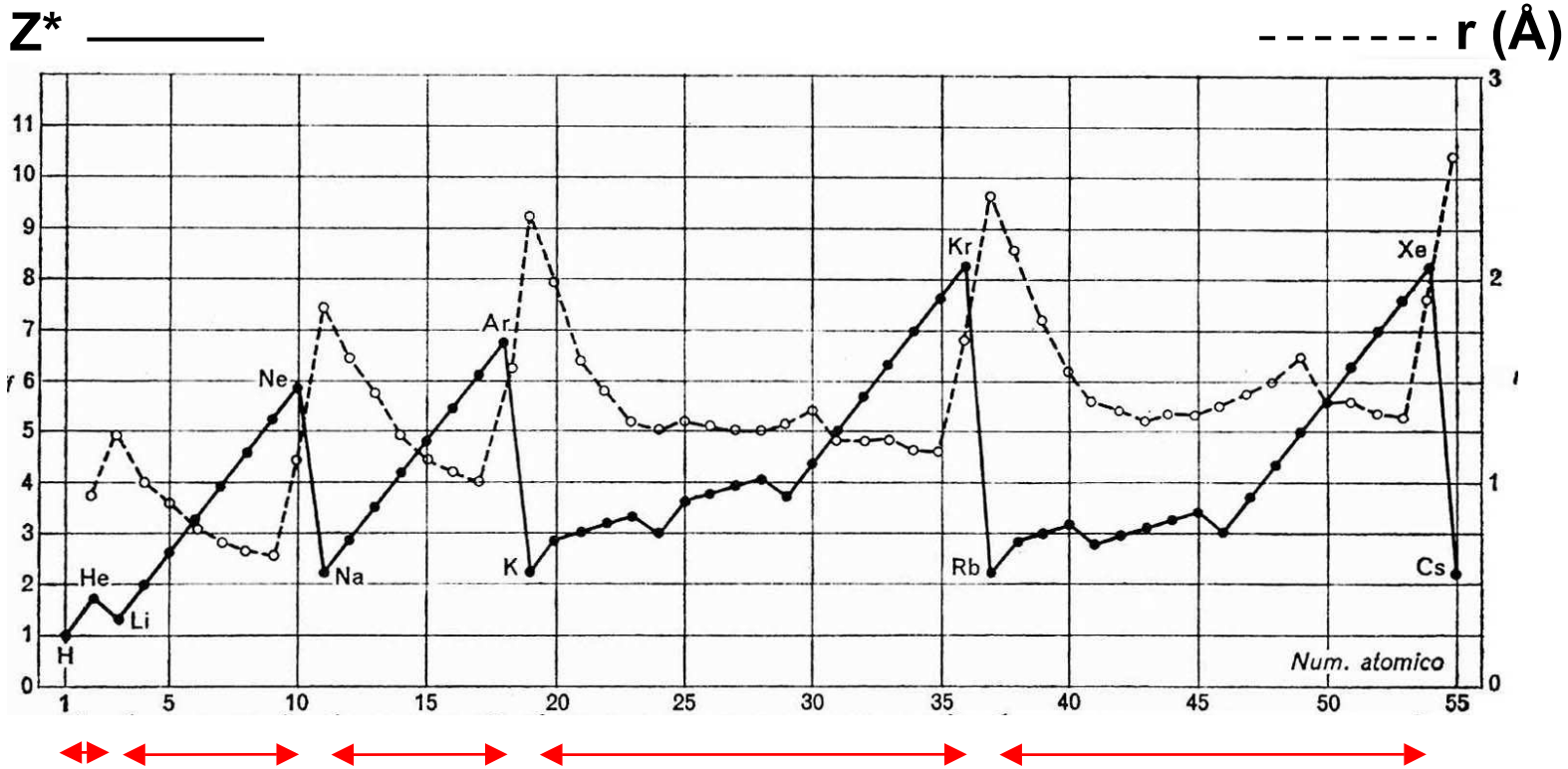


In una certa serie, n non varia, ma Z* aumenta bruscamente.

Li = 1.3, Be = 1.95, B = 2.6, C = 3.25, N = 3.90, O = 4.55, F = 5.20, Ne = 5.85

Poiché lo schermo è poco efficace, si ha un brusco calo del raggio.

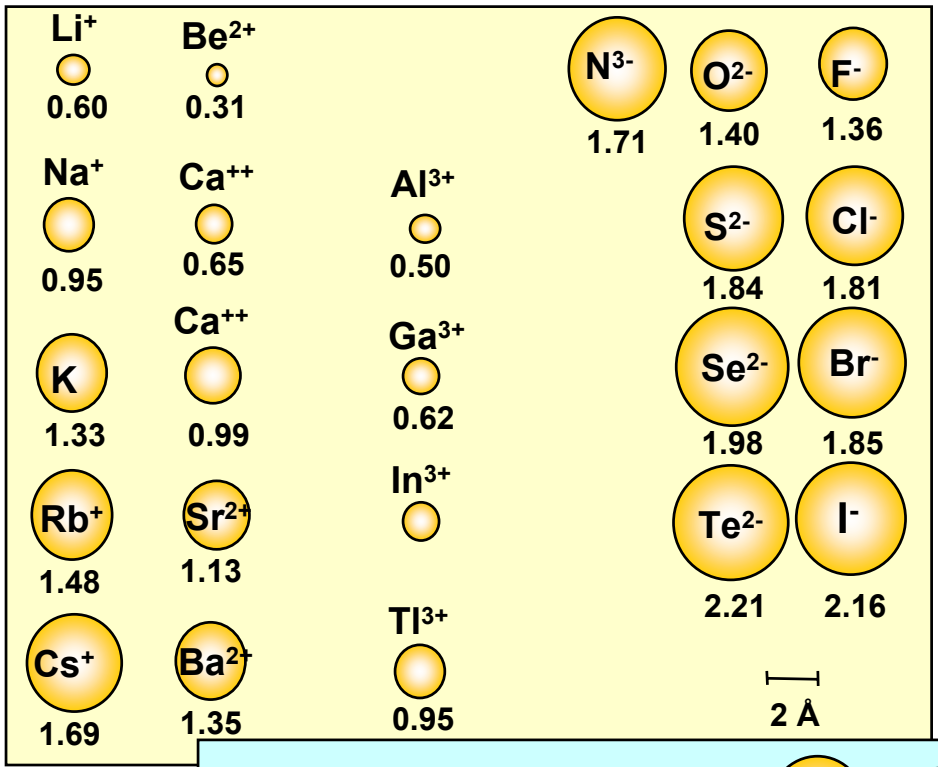
Andamento Z* e Raggi Atomici



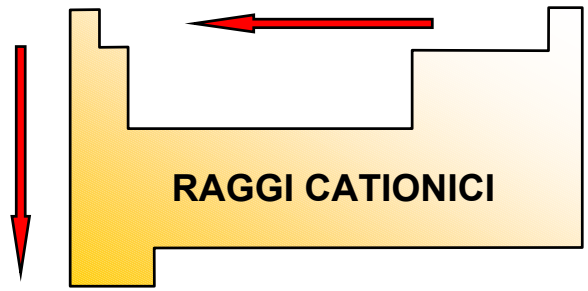
II° Periodo III° Periodo IV° Periodo V° Periodo

II° Periodo

Raggi Ionici

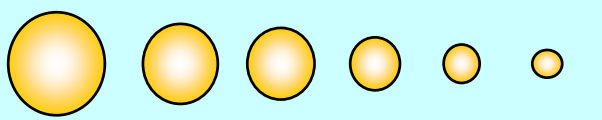


Andamenti Periodici

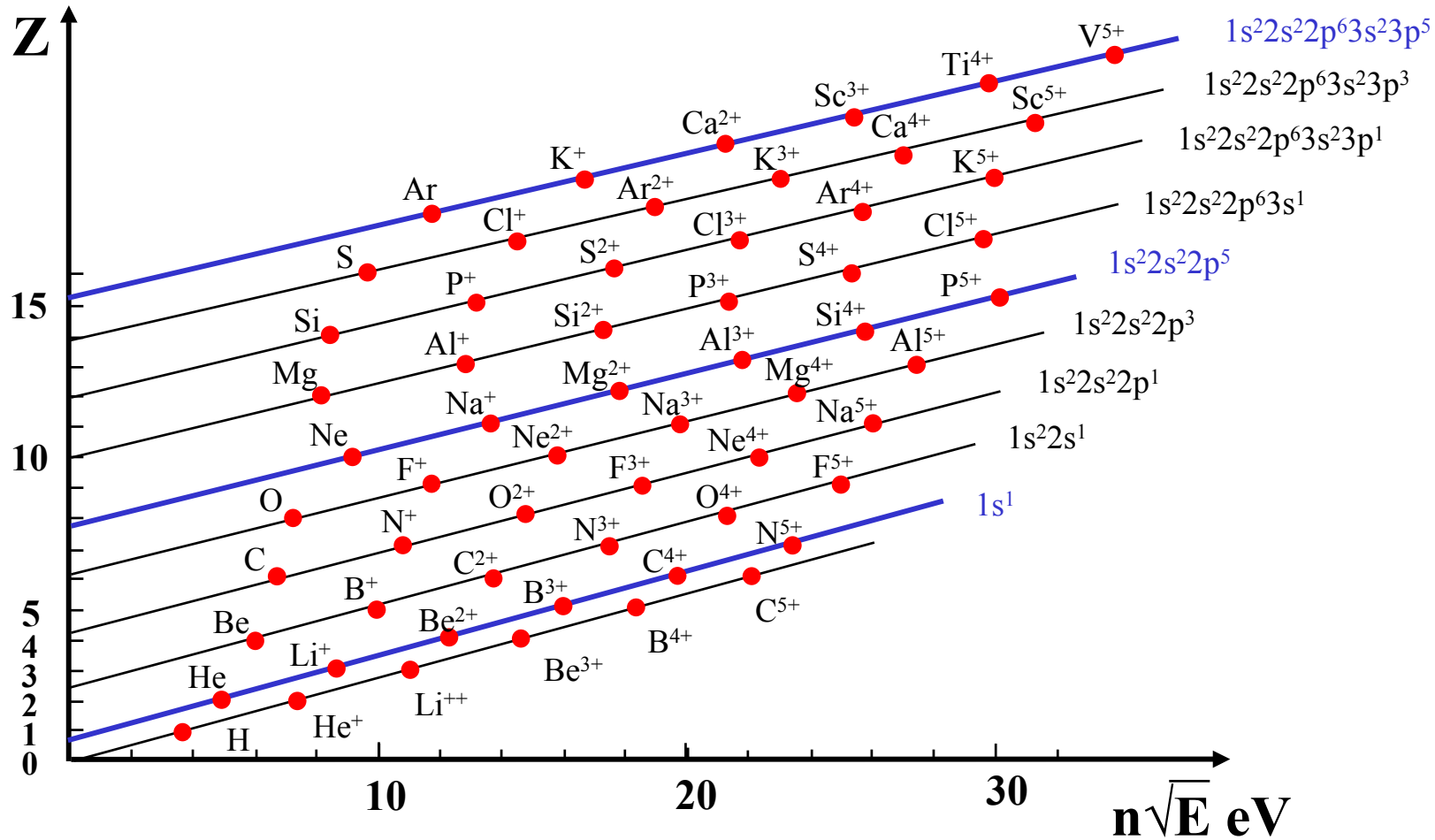


- La carica è il fattore dominante che determina la dimensione degli ioni.
- La geometria, il numero di coordinazione, e lo stato di spin contribuiscono ma in misura inferiore.

Serie isoelettronica
n = 10



Serie Isolelettroniche

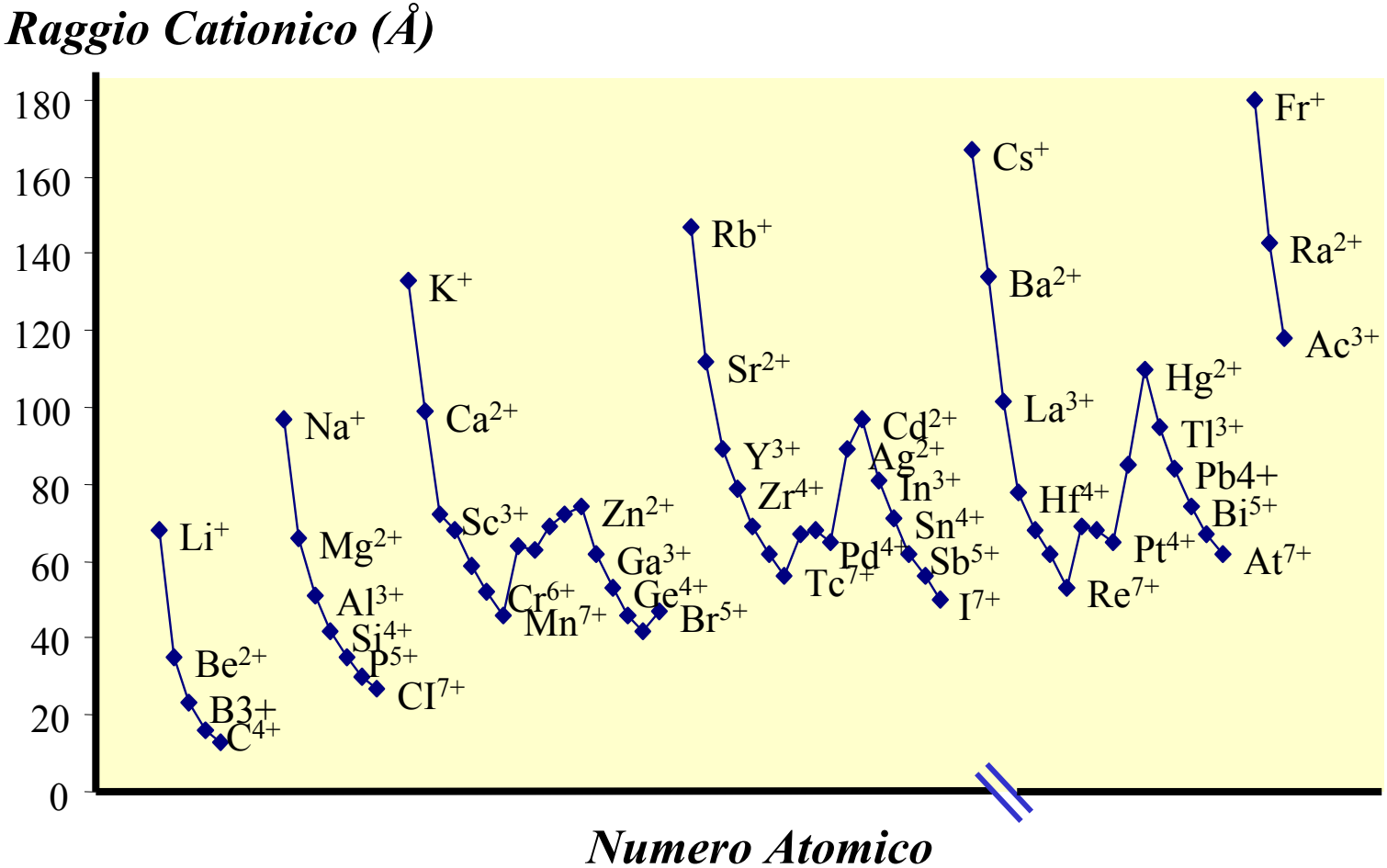


Ioni Comuni nei Gruppi Principali

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Periodo 1							H^-
Periodo 2	Li^+	Be^{2+}	B	C	N^{3-}	O^{2-}	F^-
Periodo 3	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si	P	S^{2-}	Cl^-
Periodo 4	K^+	Ca^{2+}	Ga^{3+}	Ge	As	Se^{2-}	Br^-
Periodo 5	Rb^+	Sr^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	Sb	Te^{2-}	I^-
Periodo 6	Cs^+	Ba^{2+}	Tl^+ ,Tl^{3+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}		

* Gli elementi in verde non formano normalmente composti costituiti da ioni monatomici.

Andamenti dei Raggi Ionici

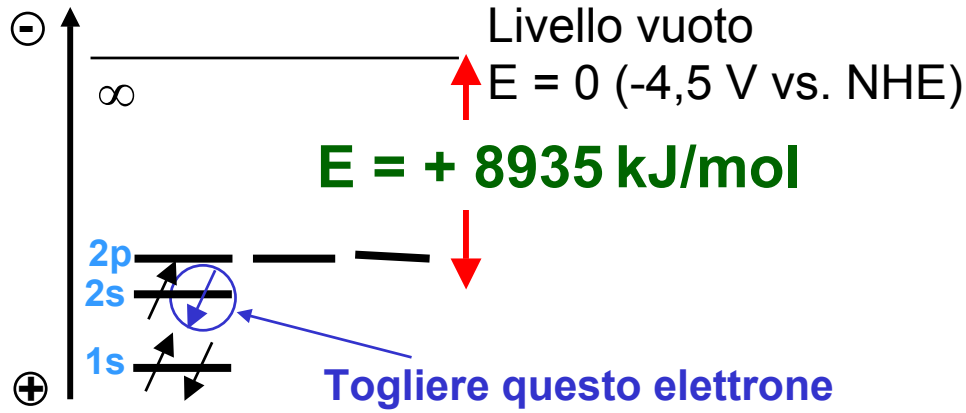


Potenziale di Ionizzazione

P.I. = Energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo o ione gassoso

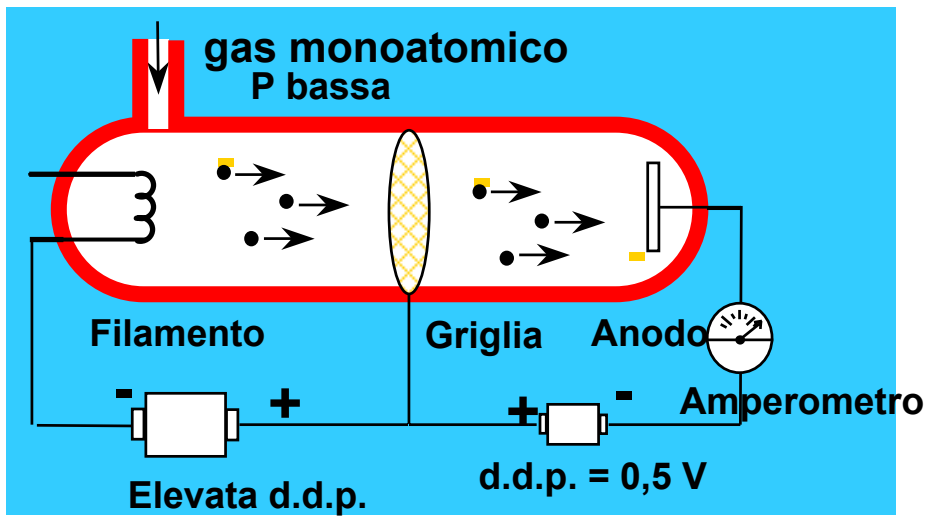
$$X\,(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}$$

$$Be\,(g) \rightarrow Be^{+}(g) + e^{-}\,(-E)$$

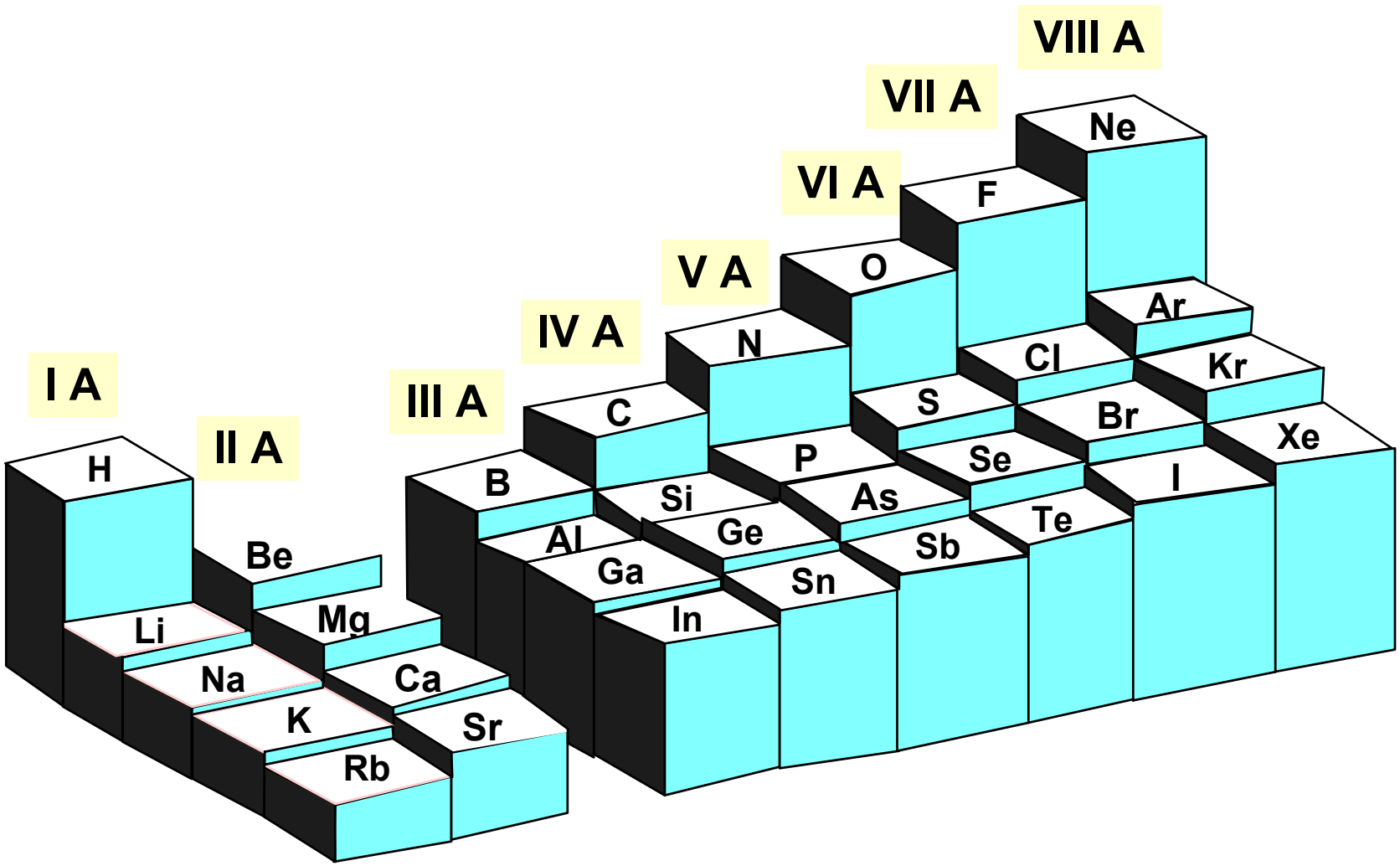


Potenziale di prima ionizzazione = Energia per rimuovere l'elettrone meno energetico da un atomo

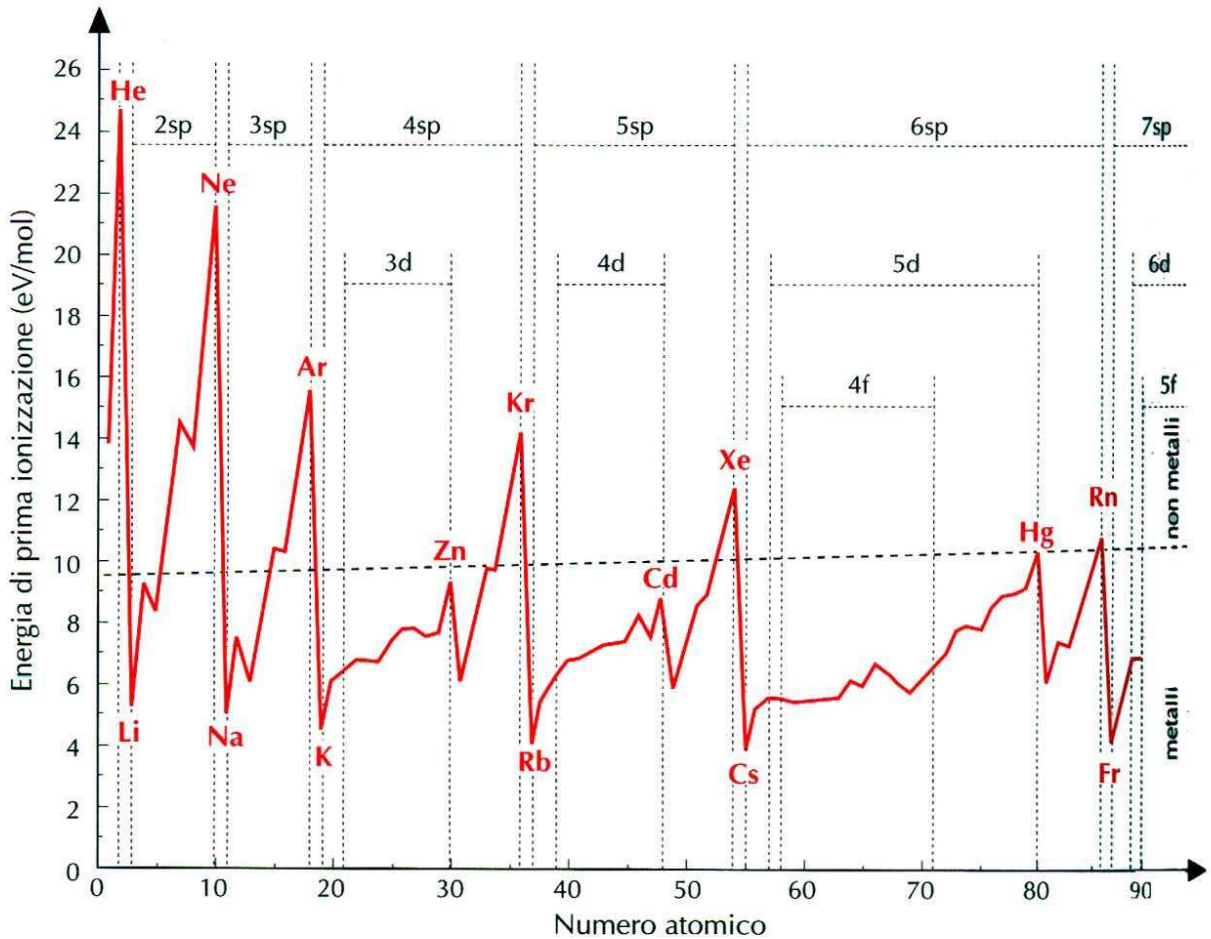
Potenziale di n.ma ionizzazione = Energia per rimuovere l'n.mo elettrone nella sequenza energetica dei livelli da un atomo (molecola).



POTENZIALE DI PRIMA IONIZZAZIONE E PERIODICITA'



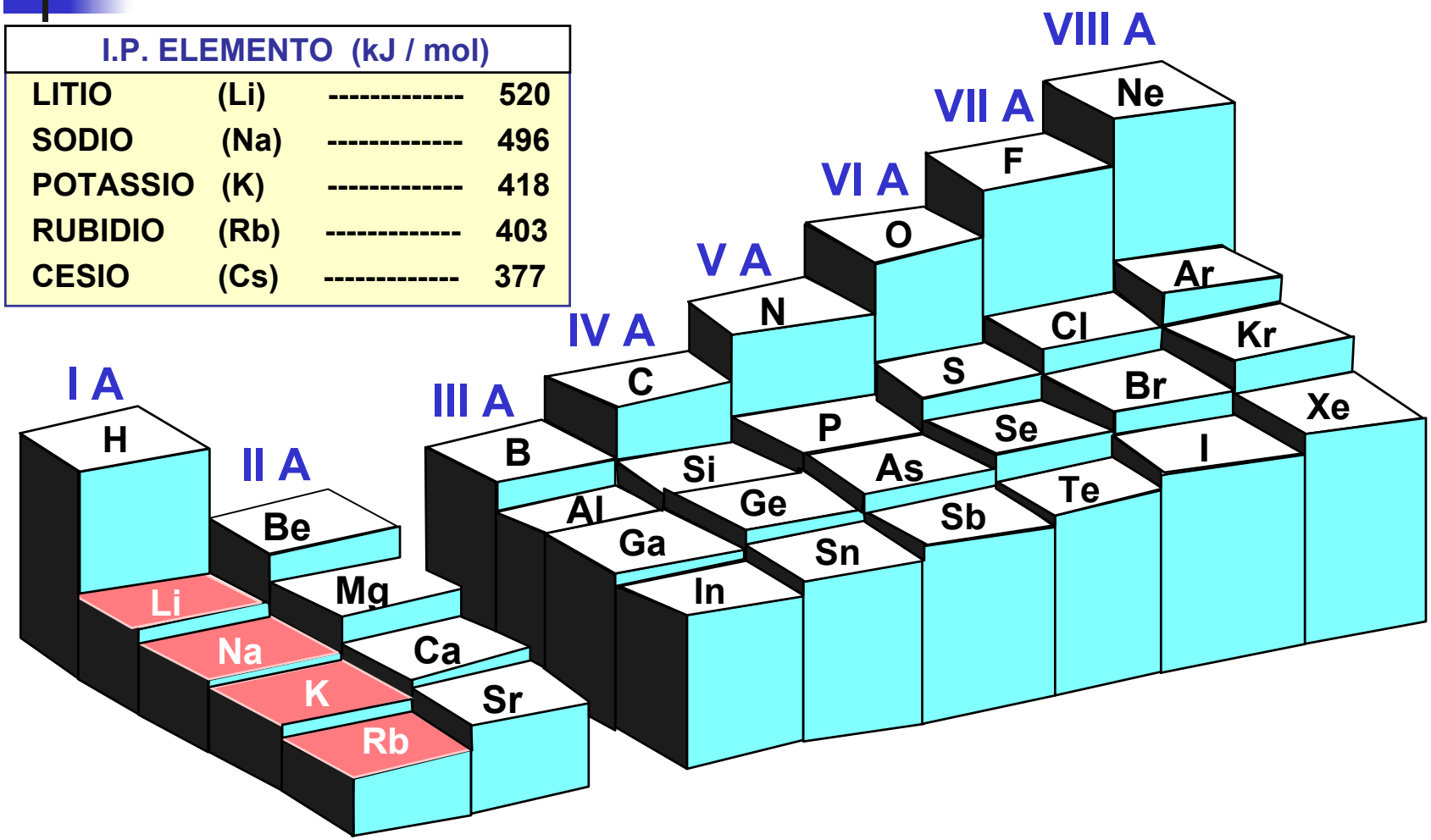
PERIODICITA' NEI POTENZIALI DI I^a IONIZZAZIONE (eV)*



**Per convertire in kJ mol^{-1}, moltiplicare per 96.485*

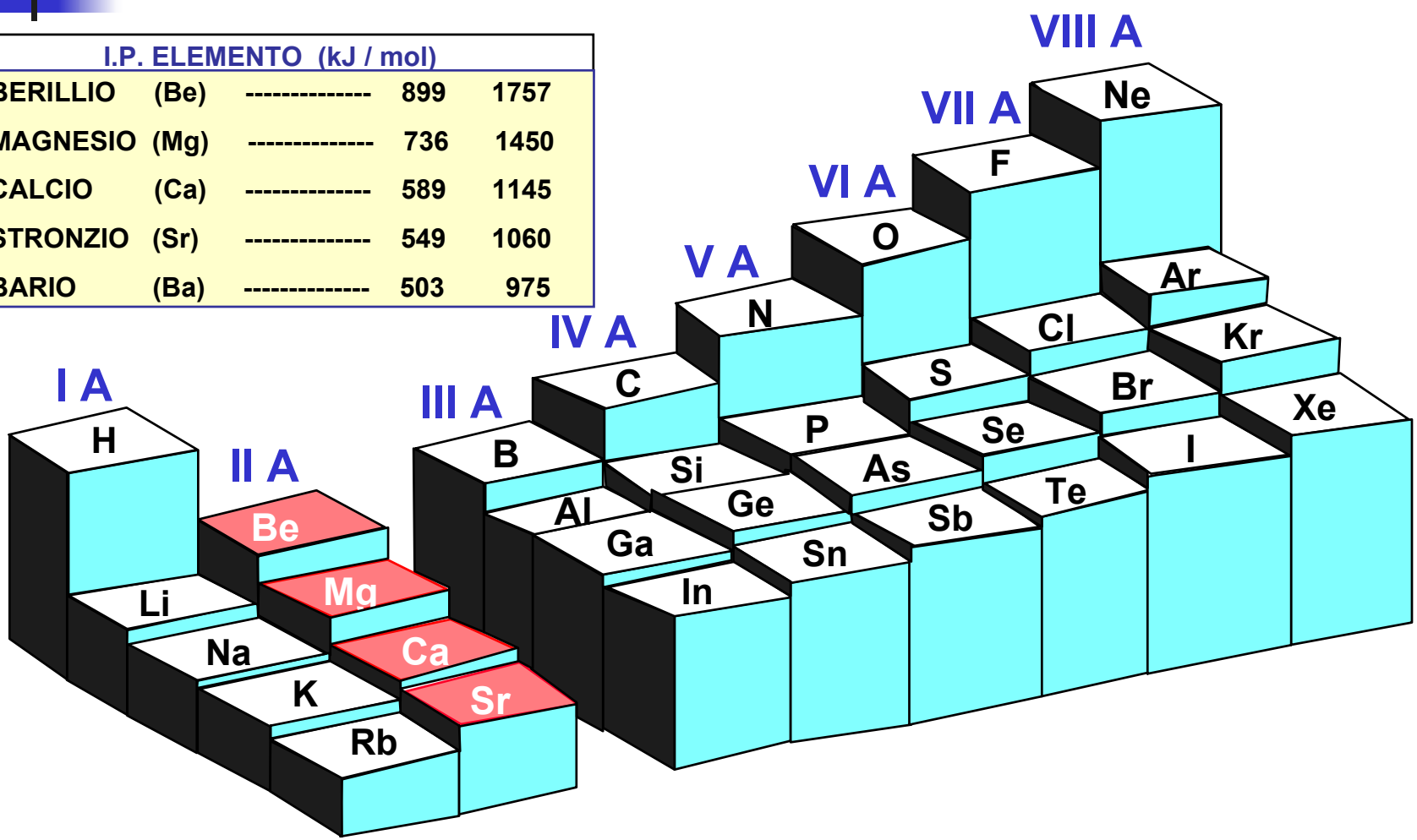
Metalli Alcalini

I.P. ELEMENTO (kJ / mol)			
LITIO	(Li)	----------	520
SODIO	(Na)	----------	496
POTASSIO	(K)	----------	418
RUBIDIO	(Rb)	----------	403
CESIO	(Cs)	----------	377



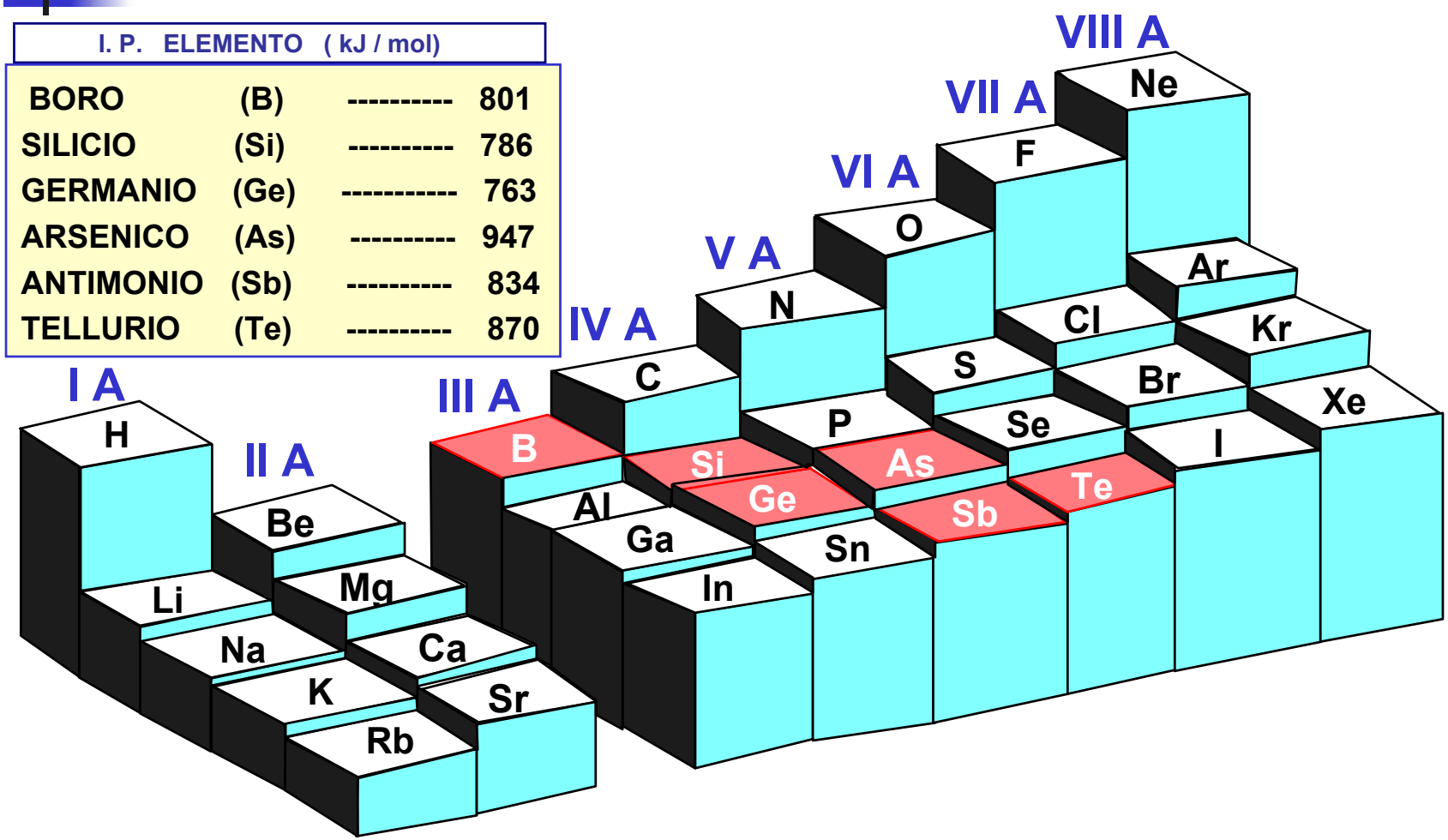
Metalli Alcalino-Terrosi

I.P. ELEMENTO (kJ / mol)				
BERILLIO	(Be)	----------	899	1757
MAGNESIO	(Mg)	----------	736	1450
CALCIO	(Ca)	----------	589	1145
STRONZIO	(Sr)	----------	549	1060
BARIO	(Ba)	----------	503	975



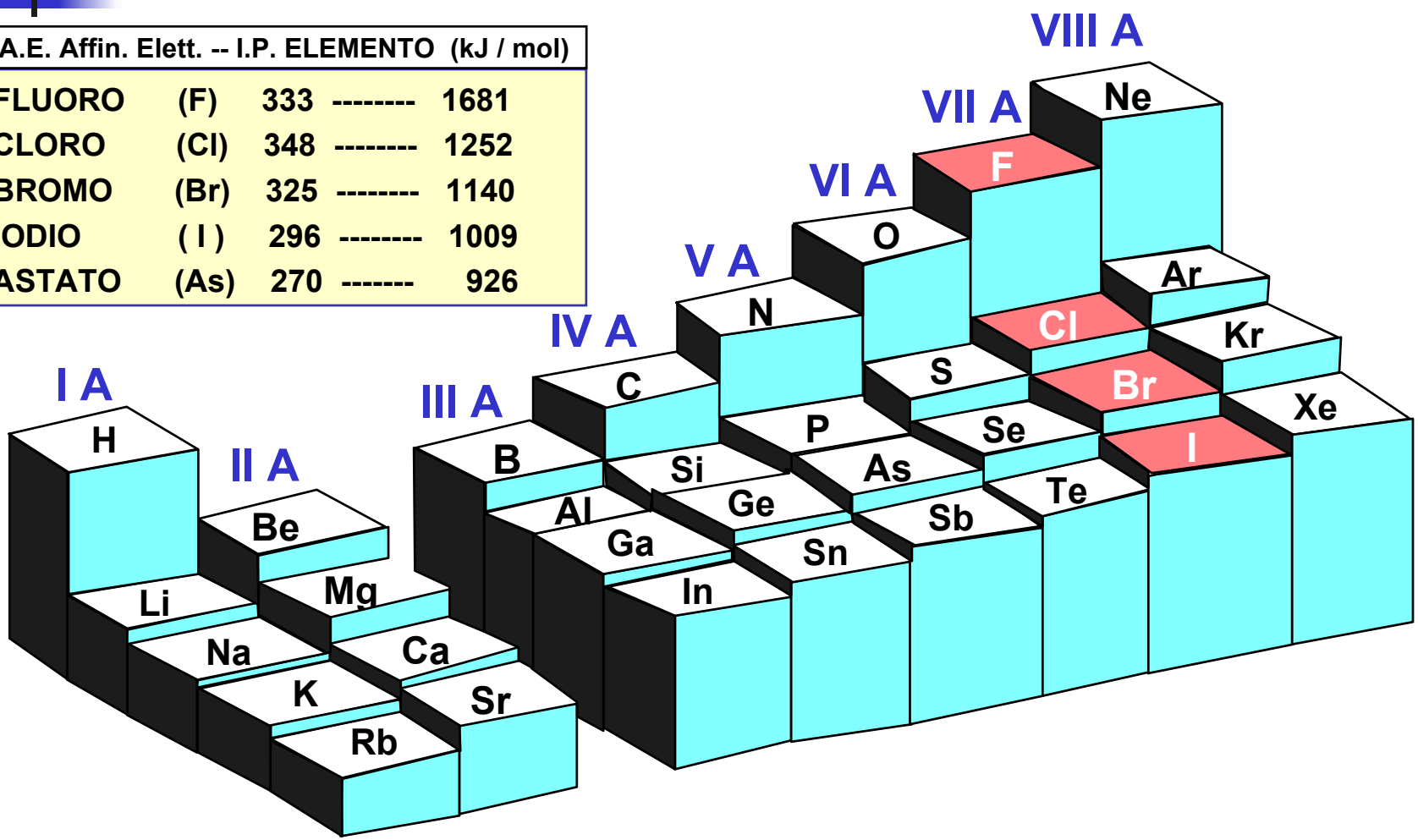
Metalloidi

I. P. ELEMENTO	(kJ / mol)		
BORO	(B)	----------	801
SILICIO	(Si)	----------	786
GERMANIO	(Ge)	----------	763
ARSENICO	(As)	----------	947
ANTIMONIO	(Sb)	----------	834
TELLURIO	(Te)	----------	870



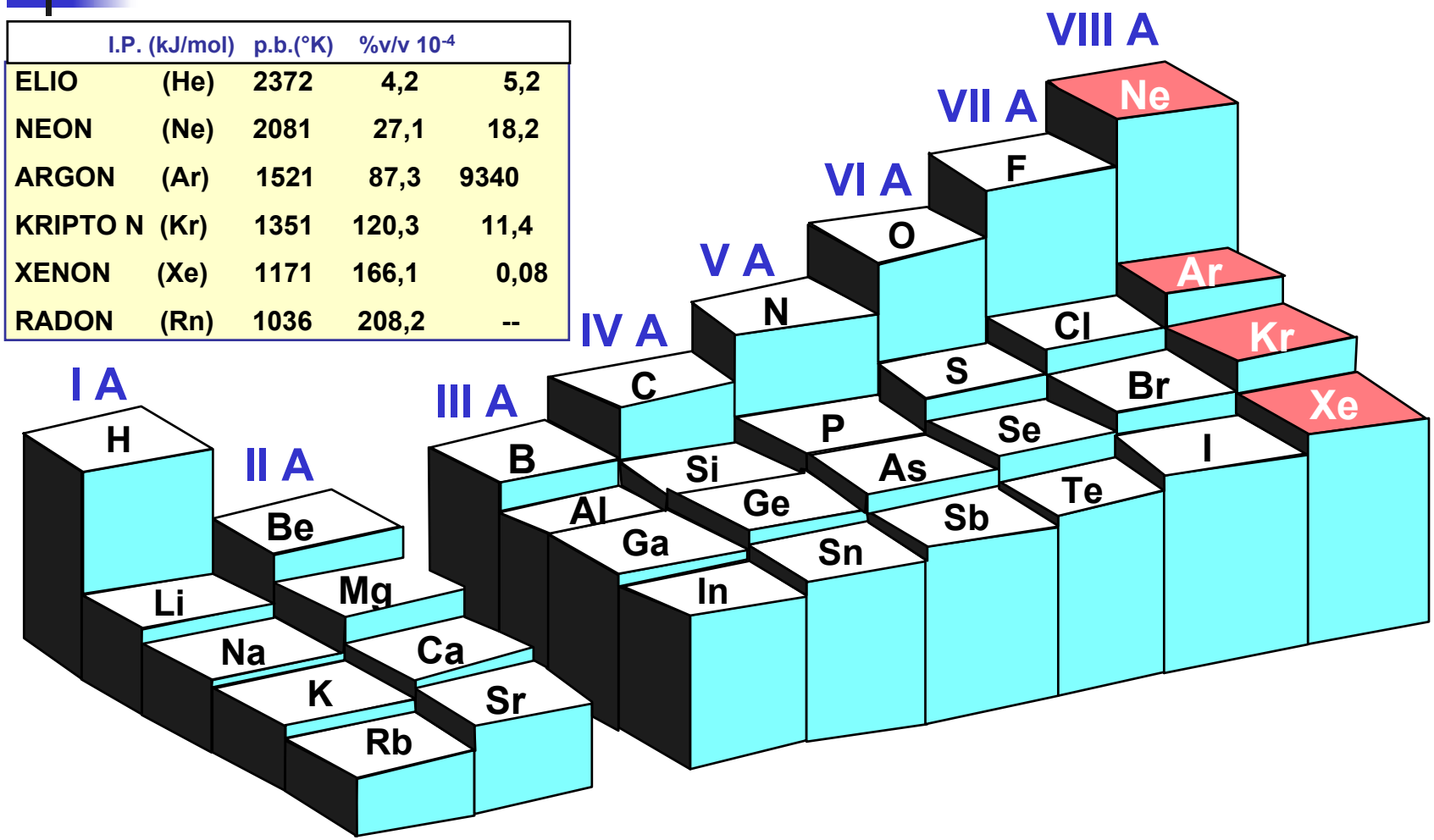
Alogeni

A.E. Affin. Elett. -- I.P. ELEMENTO (kJ / mol)				
FLUORO	(F)	333	--------	1681
CLORO	(Cl)	348	--------	1252
BROMO	(Br)	325	--------	1140
IODIO	(I)	296	--------	1009
ASTATO	(As)	270	-------	926

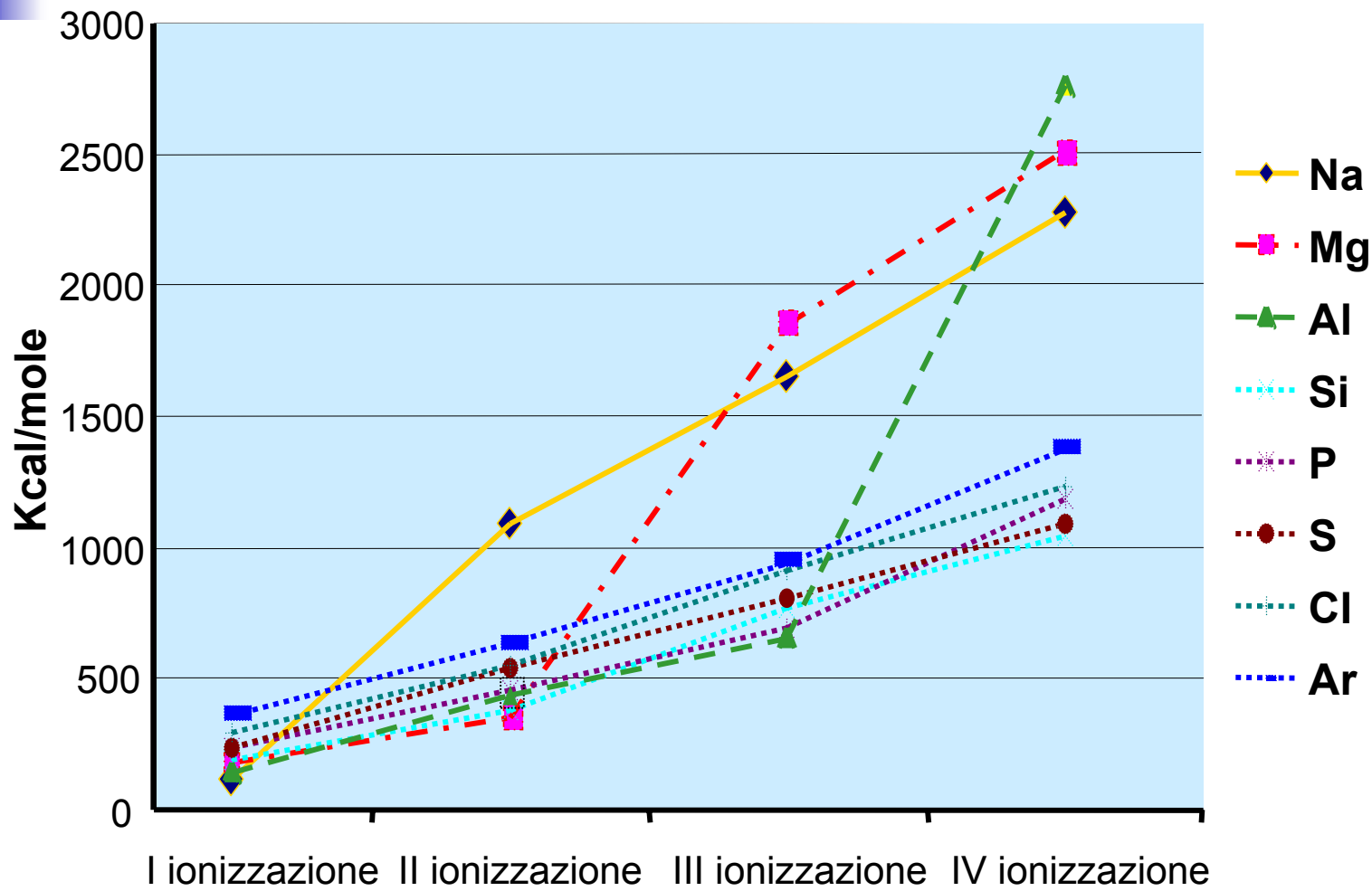


Gas Nobili (inerti)

		I.P. (kJ/mol)	p.b.(°K)	%v/v 10^{-4}
ELIO	(He)	2372	4,2	5,2
NEON	(Ne)	2081	27,1	18,2
ARGON	(Ar)	1521	87,3	9340
KRIPTO N	(Kr)	1351	120,3	11,4
XENON	(Xe)	1171	166,1	0,08
RADON	(Rn)	1036	208,2	--



Potenziali di nª-Ionizzazione



Affinità Elettronica (A.E.)

La quantità di energia rilasciata quando un elettrone viene aggiunto all'orbitale più esterno parzialmente occupato o vuoto.

$$F + e^- \rightarrow F^-$$

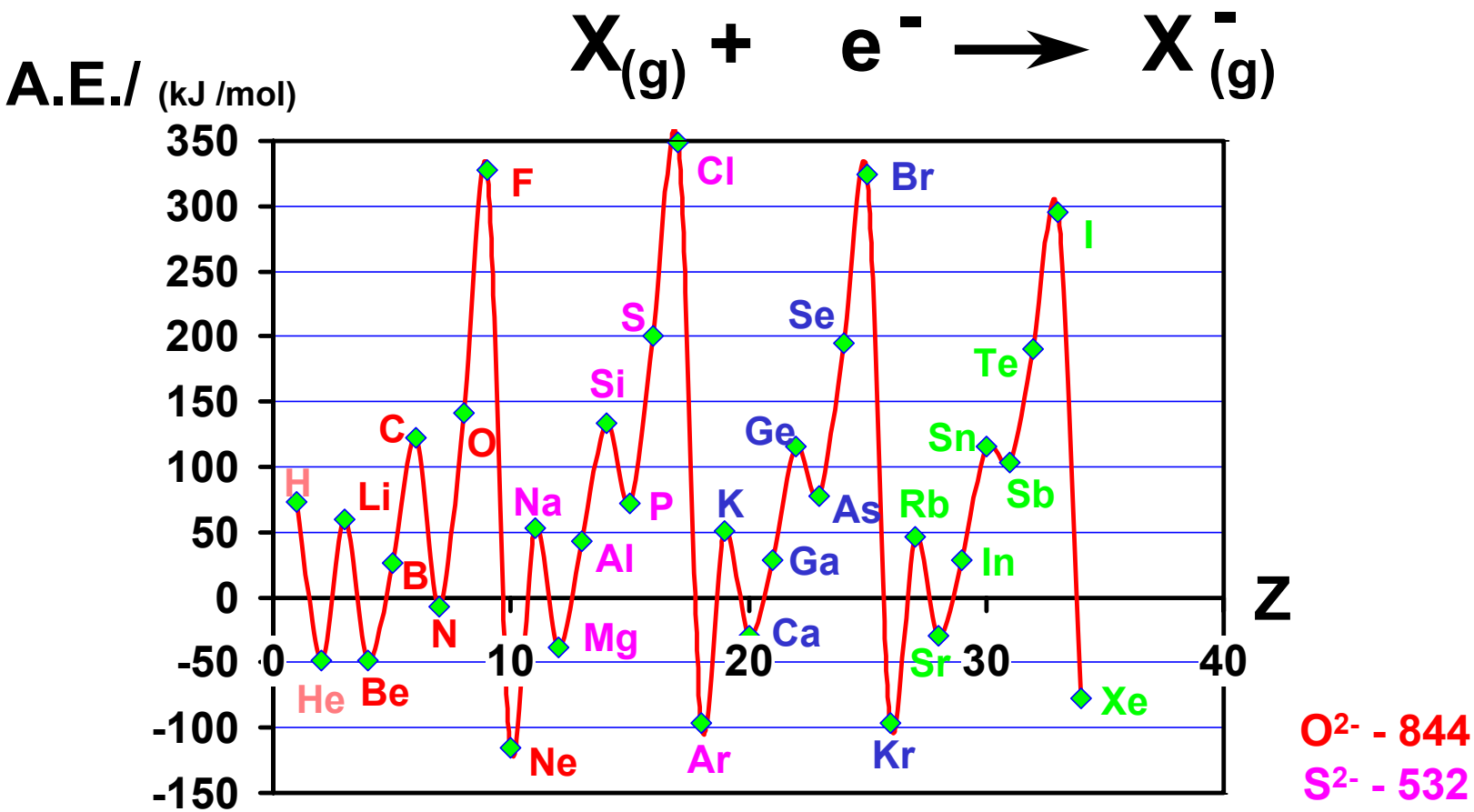
$$\Delta H = -337 \text{ kJ/mole} \quad \text{o} \quad EA = +337 \text{ kJ/mole}$$

Alternativamente, si può riscrivere la reazione in termini di processo di ionizzazione per l'anione.

$$F^- \rightarrow F + e^-$$

$$IP = +337 \text{ kJ/mole} \qquad \Delta H = +337 \text{ kJ/mole}$$

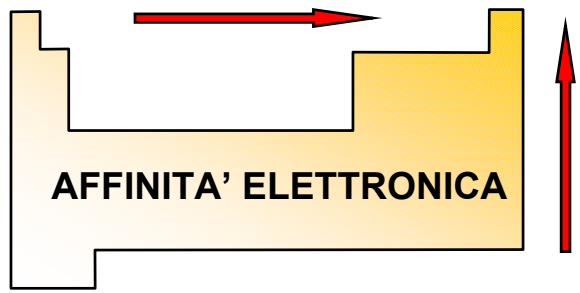
Affinità Elettronica Primi 34 Elementi



Andamenti Affinità Elettronica

- **Nel periodo tende a crescere (verso il fondo)**
- **Nel gruppo le variazioni sono meno prevedibili.** (EA è dominata da effetti di riempimento di strato e dall'energia di appaiamento).

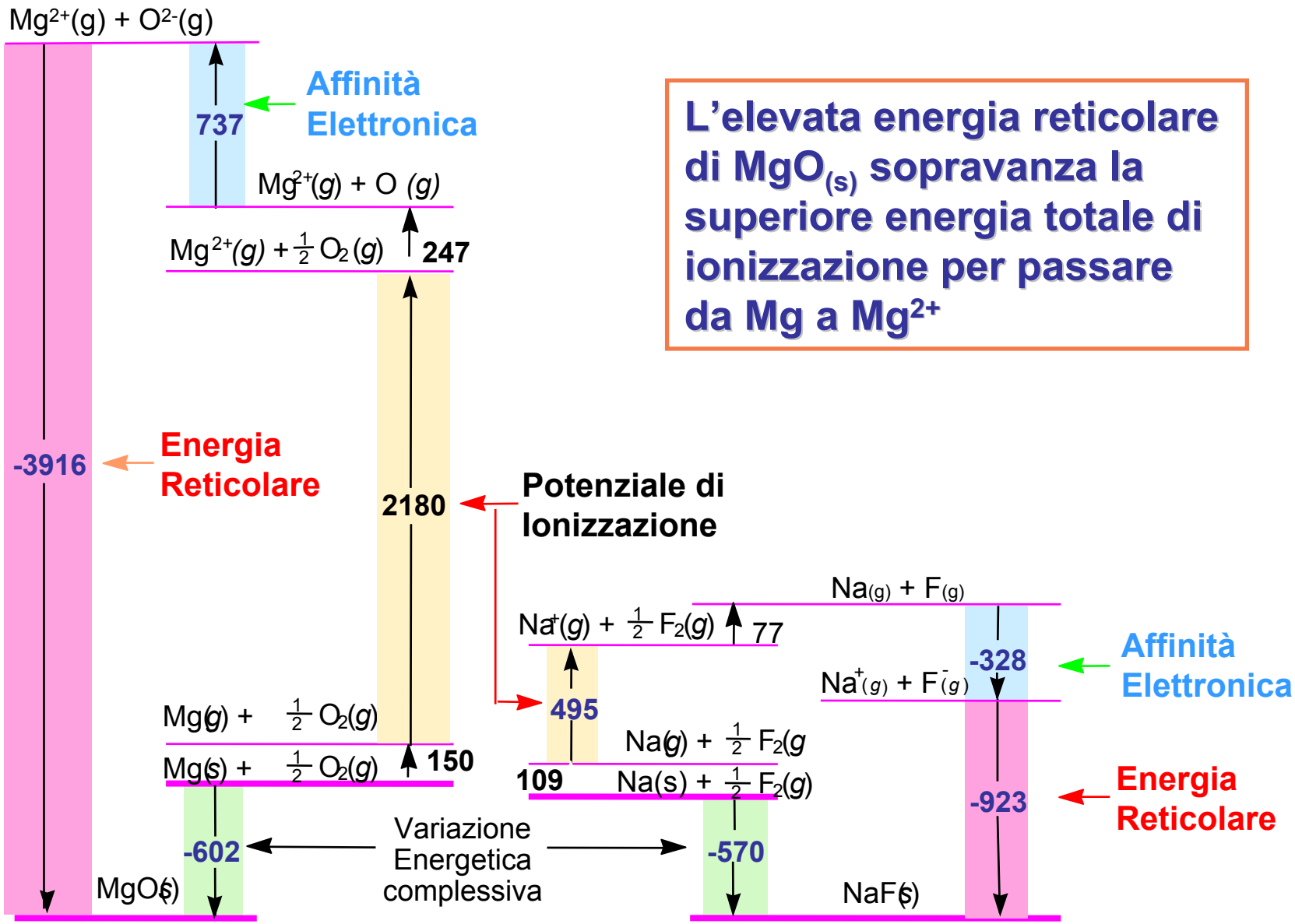
Andamenti Periodici



- **L'acquisizione di elettroni può essere sia endotermica (-EA) che esotermica (+EA).**

- **Anche i nonmetalli più attivi si saturano di elettroni. Così, O^{2-} e S^{2-} hanno valori di EA totale negativi. Per stabilizzare queste specie occorrono energie reticolari e effetti di solvatazione.**

Energetica della Formazione di MgO e NaF



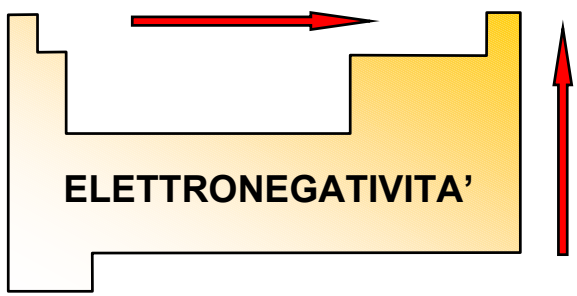
L'elevata energia reticolare di $MgO_{(s)}$ sopravanza la superiore energia totale di ionizzazione per passare da Mg a Mg^{2+}

ELETTRONEGATIVITA’

UNA MISURA DELLA TENDENZA DI UN ATOMO AD ATTRARRE A SE’ ELETTRONI IN UN COMPOSTO (i.e. QUANDO LEGATO CHIMICAMENTE)

VALORI IMPORTANTI : F = 4.0 su scala arbitraria
H = 2.2

Andamenti Periodici



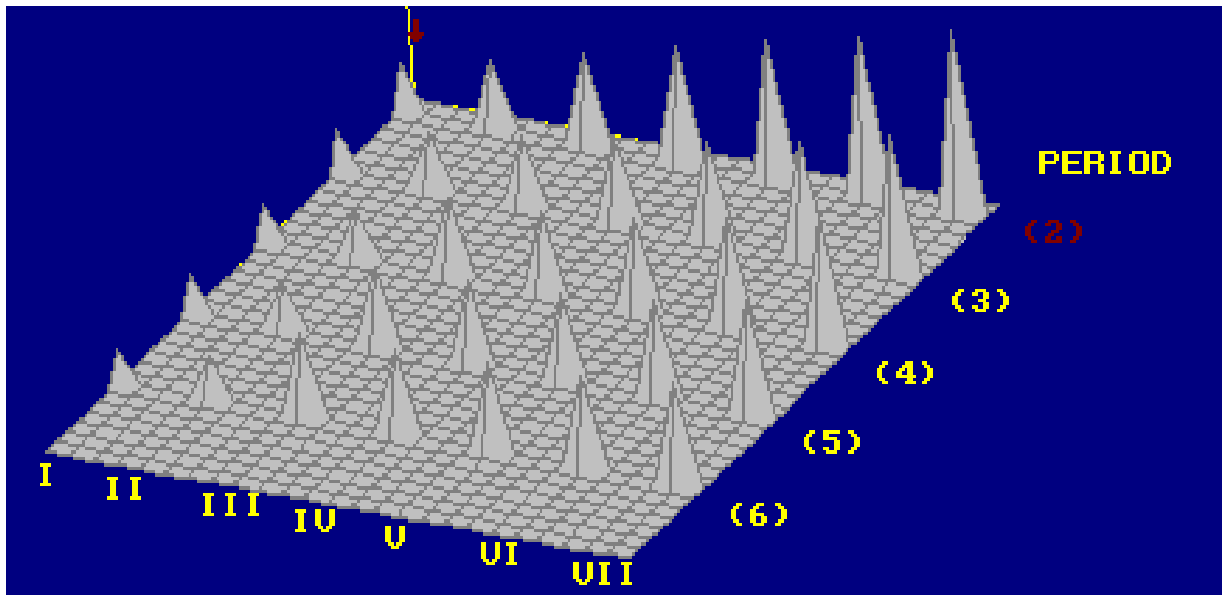
FLUORO

- **ELEMENTO PIU’ ELETTRONEGATIVO**

Le Tre Scale di Elettronegatività

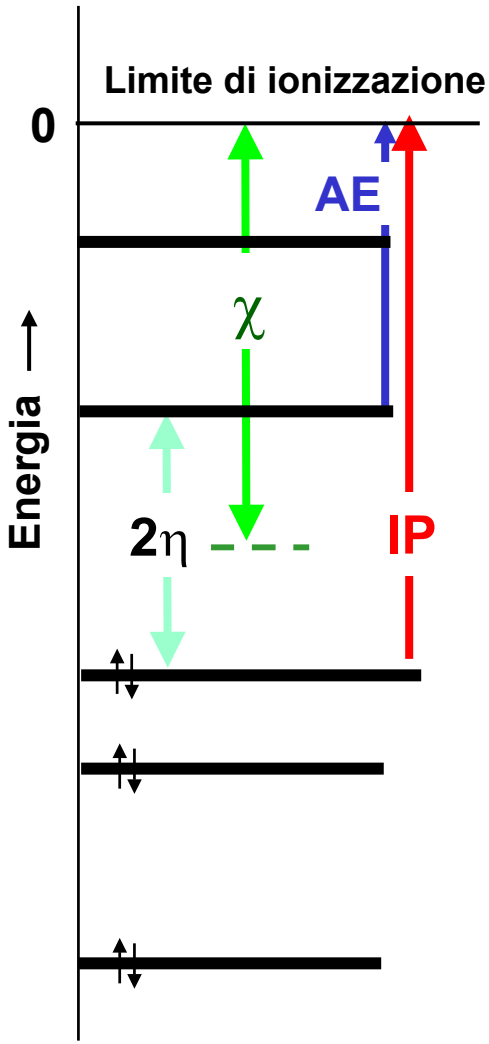
Elementto	H																He
Pauling	2.20																NA
Sanderson	2.31																NA
Allred-Rochow	2.20																NA
Elemento	**Li**	**Be**										**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Pauling	0.98	1.57										2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	NA
Sanderson	0.86	1.61										1.88	2.47	2.93	3.46	3.92	NA
A.-Rochow	0.97	1.47										2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	NA
Elemento	**Na**	**Mg**										**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
Pauling	0.93	1.31										1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	NA
Sanderson	0.85	1.42										1.54	1.74	2.16	2.66	3.28	NA
A.-Rochow	1.01	1.23										1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20
Elemento	**K**	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Pauling	0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
Sanderson	0.74	1.06	1.09	1.13	1.24	1.35	1.44	1.47	1.47	1.47	1.74	1.86	2.10	2.31	2.53	2.76	2.96	2.91
A.-Rochow	0.91	1.04	1.20	1.32	1.45	1.56	1.60	1.64	1.70	1.75	1.75	1.66	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94
Elemento	**Rb**	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Pauling	0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.60
Sanderson	0.70	0.96	0.98	1.00	1.12	1.24	1.33	1.40	1.47	1.57	1.72	1.73	1.88	2.02	2.19	2.34	2.50	2.34
A.-Rochow	0.89	0.99	1.11	1.22	1.23	1.30	1.36	1.42	1.45	1.35	1.42	1.46	1.49	1.72	1.82	2.01	2.21	2.40
Elemento	**Cs**	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Pauling	0.79	0.89	1.10	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02	2.00	2.20	NA
Sanderson	0.69	0.93	0.92	0.98	1.04	1.13	1.19	1.26	1.33	1.36	1.72	1.92	1.96	2.01	2.06	NA	NA	NA
A.-Rochow	0.86	0.97	1.08	1.23	1.33	1.40	1.46	1.52	1.55	1.44	1.42	1.44	1.44	1.55	1.67	1.76	1.90	2.06

Periodicità ed Elettronegatività



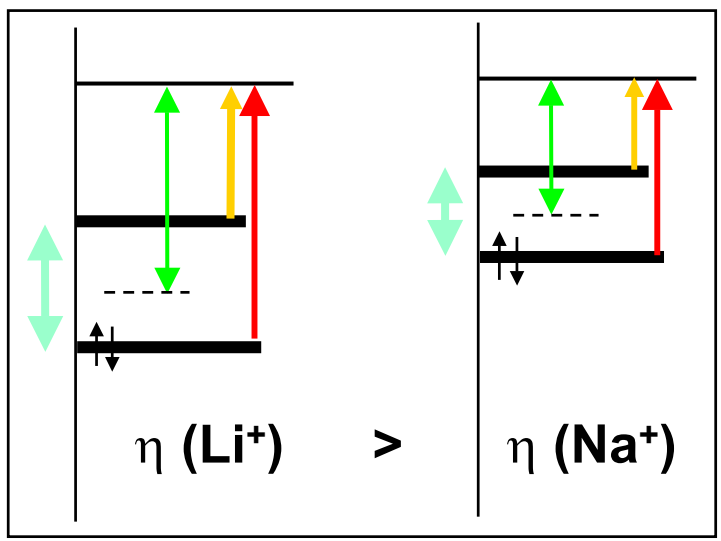
n = 2	Li	Be	B	C	N	O	F	n = 5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0		0,8	1,0	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
n = 3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	n = 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
	0,9	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0		0,7	0,9	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2
n = 4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br								
	0,8	1,0	1,7	1,8	2,0	2,4	2,8								

Elettronegatività e Durezza Atomica

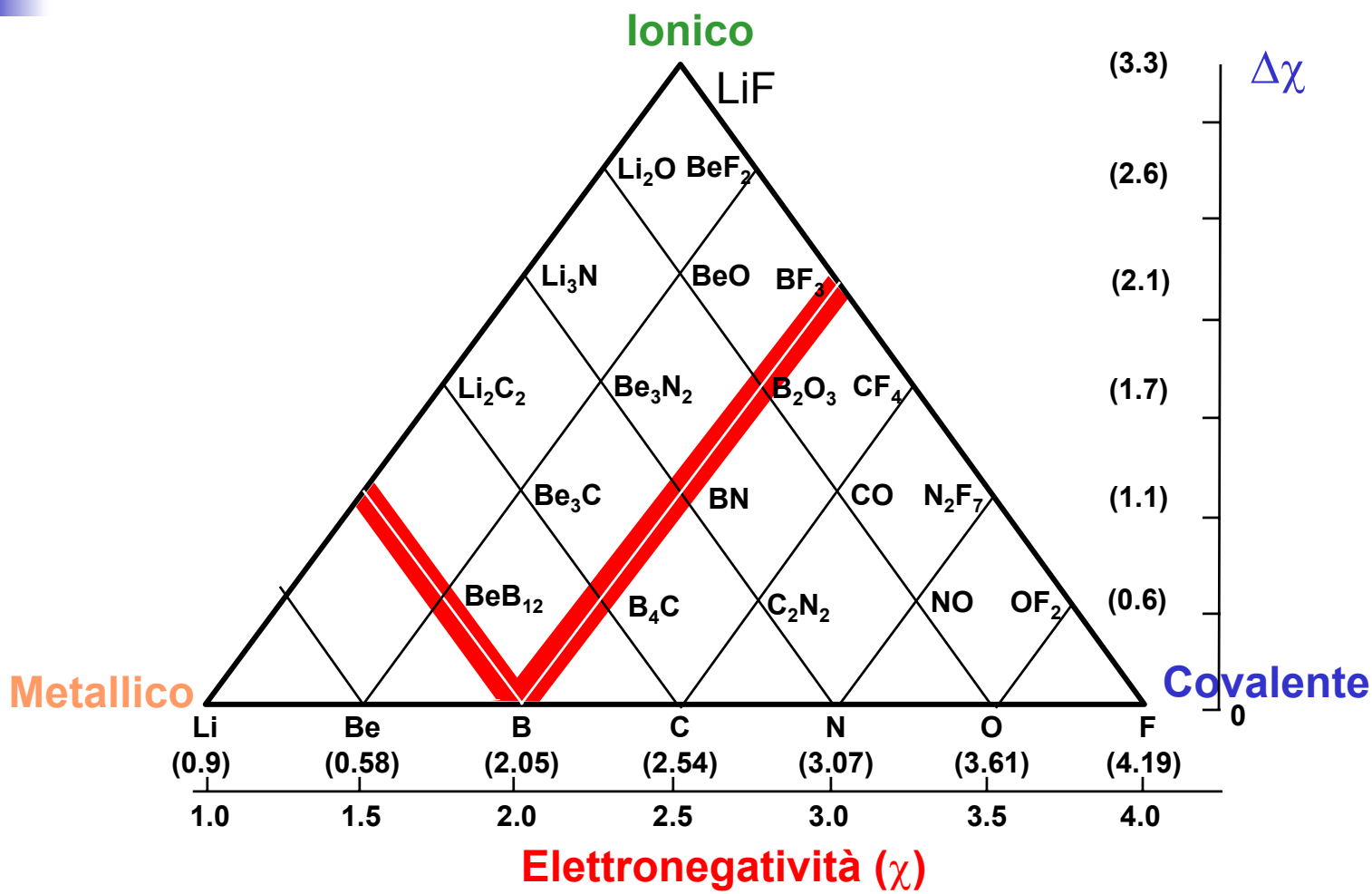


Interpretazione della elettronegatività assoluta e durezza assoluta in termini di livelli energetici atomici.

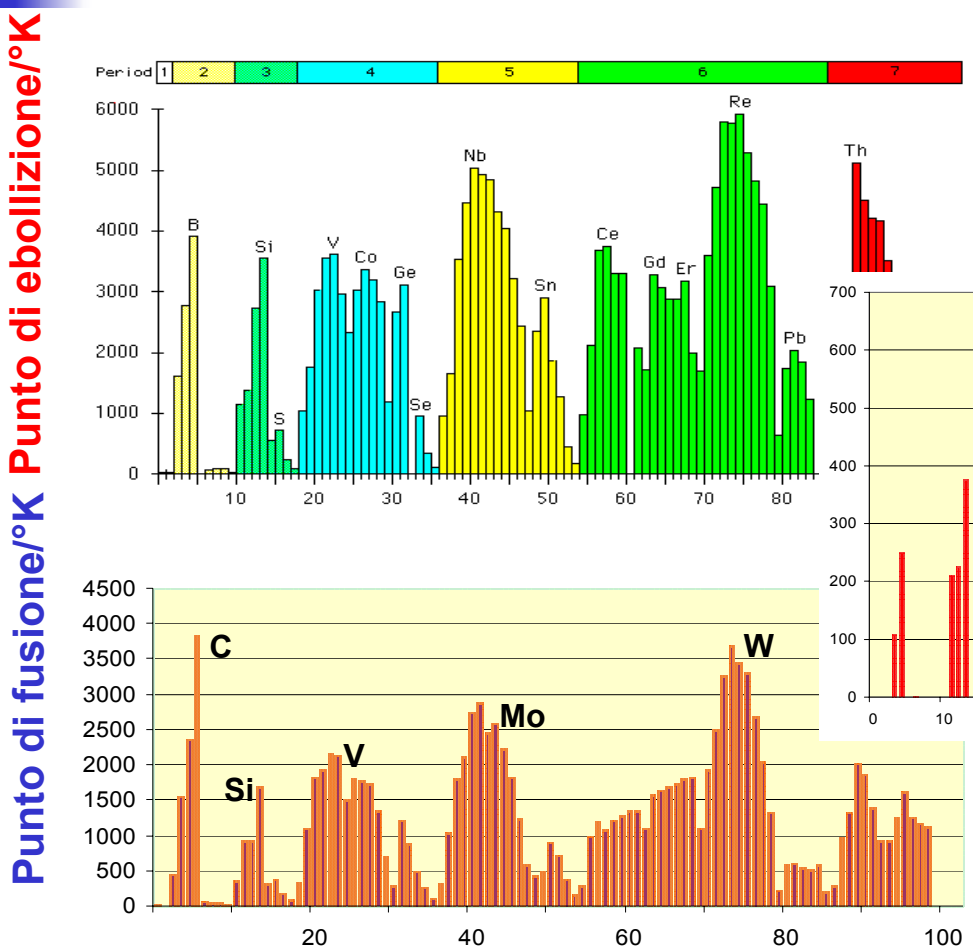
IP = Potenziale i ionizzazione
AE = Affinità elettronica
χ = Elettronegatività assoluta
η = Durezza assoluta

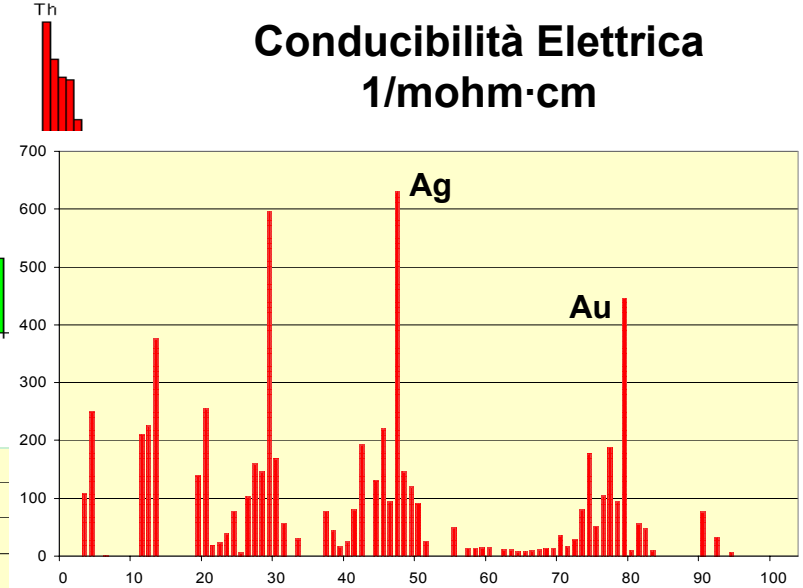


Carattere del Legame per Elementi del Primo Periodo



Andamento pb e mp di Elementi





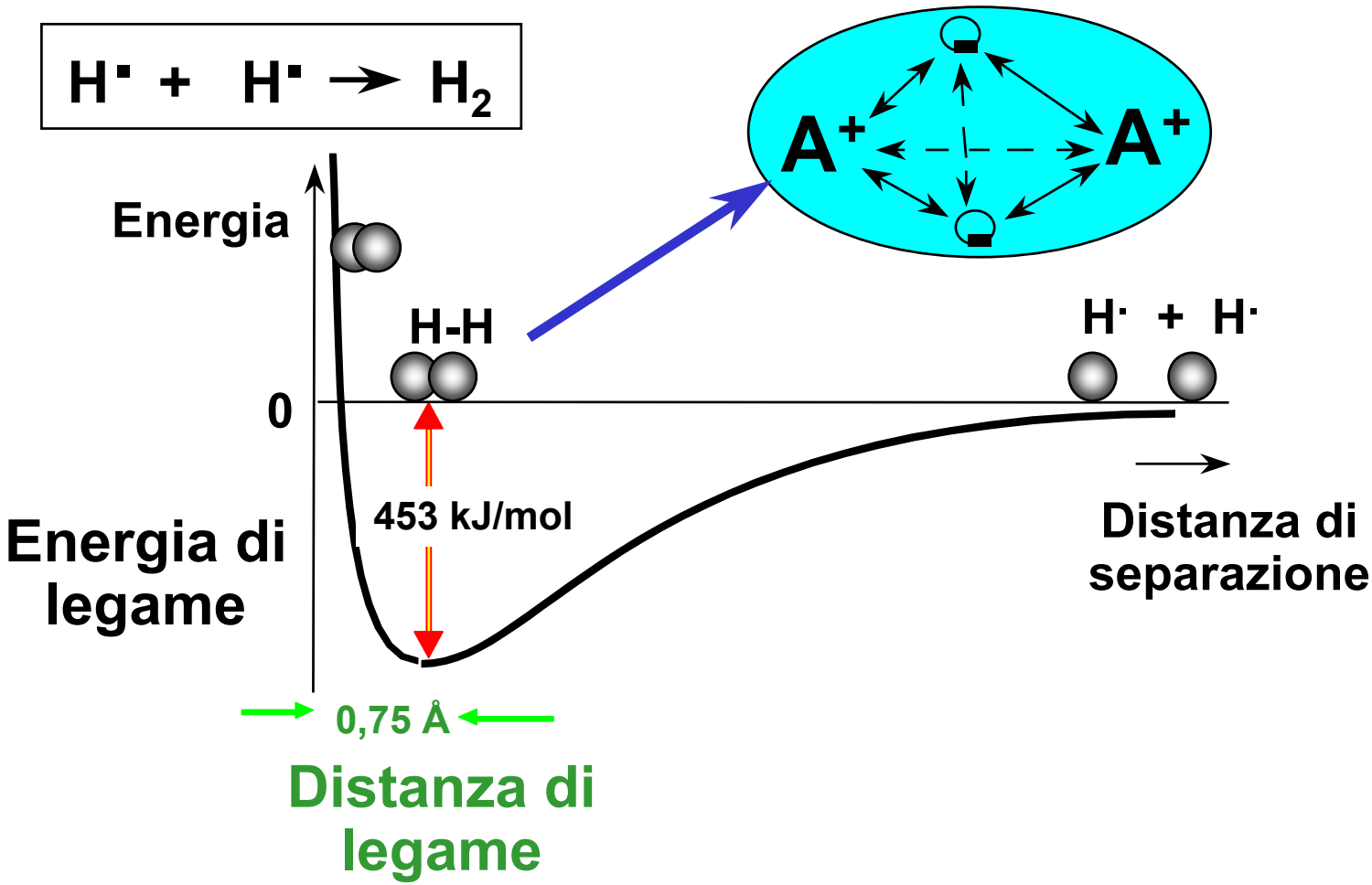
Numero Atomico

Legami Chimici/Notazione e Struttura

Rivedere:

- **Notazione di Lewis**
- **Legami covalenti e covalenti polari**
- **Ibridizzazione**
- **Legami dativi e cariche formali**
- **Legami metallici**
- **Formule di struttura**
- **Geometria molecolare**

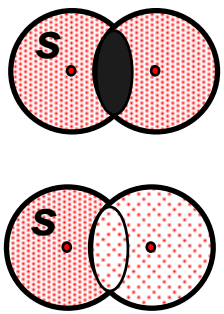
Molecola H_2 - Legame (2c/2e)



O.M. Leganti ed Antileganti *sigma*

ψ (VB) = ψ(1s)A + ψ(1s)B
(combinazione legante)

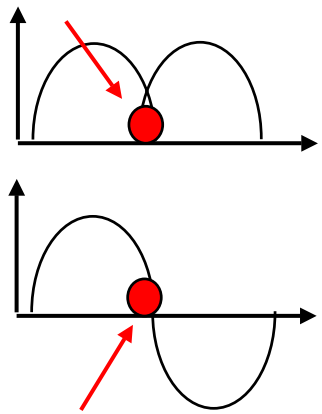
ψ^* (VB) = ψ(1s)A - ψ(1s)B
(combinazione antilegante)



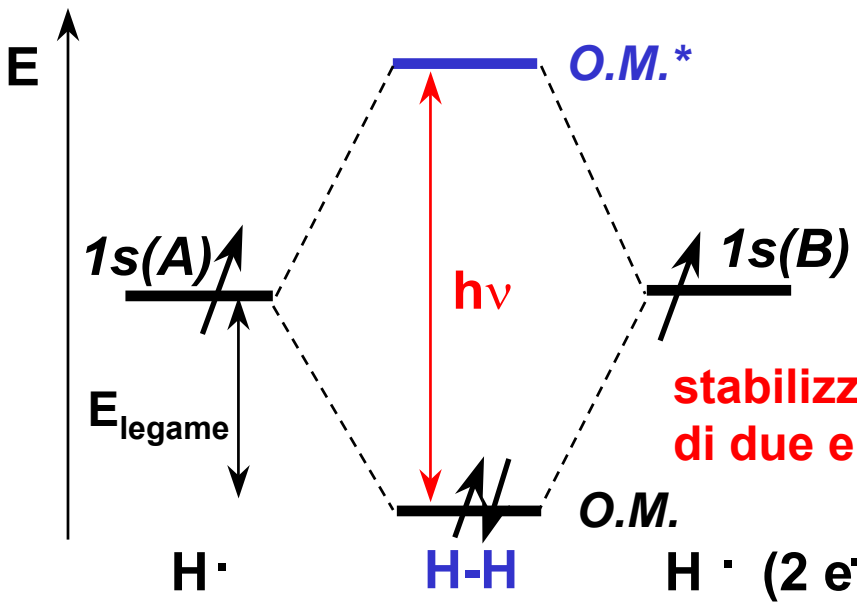
Sovrapposizione in fase (costruttiva), d.e. aumenta

sσ
gerade

sσ^*
ungerade



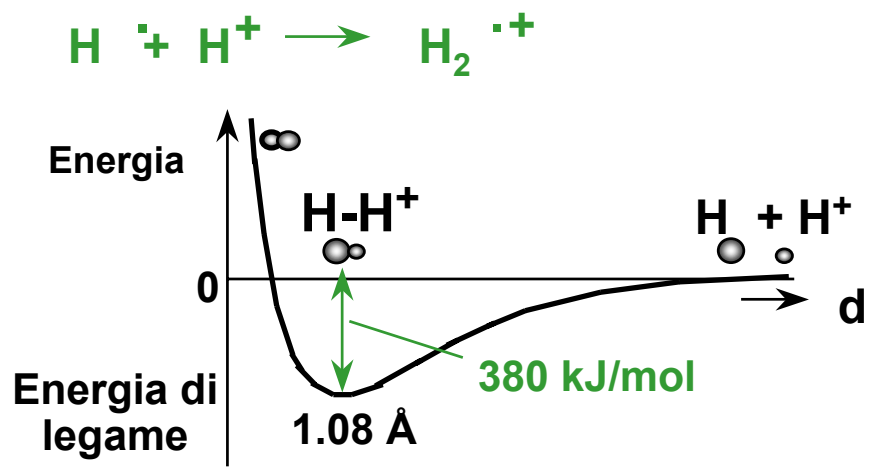
Sovrapposizione fuori fase (distruttiva), nodo

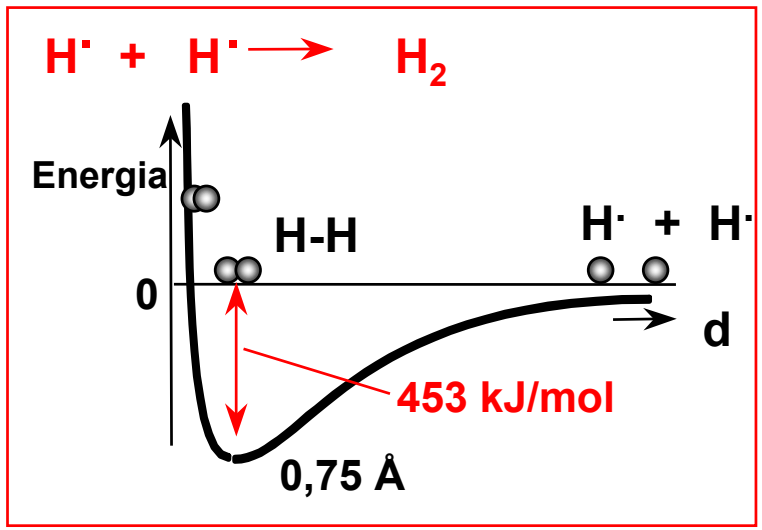


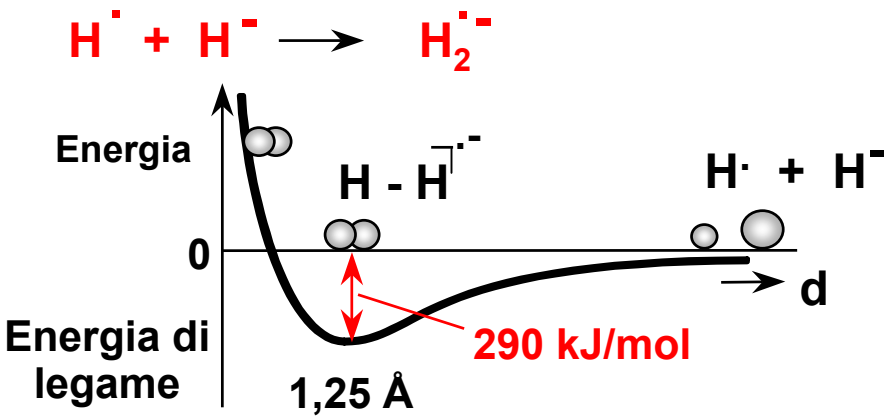
stabilizzazione di due elettroni

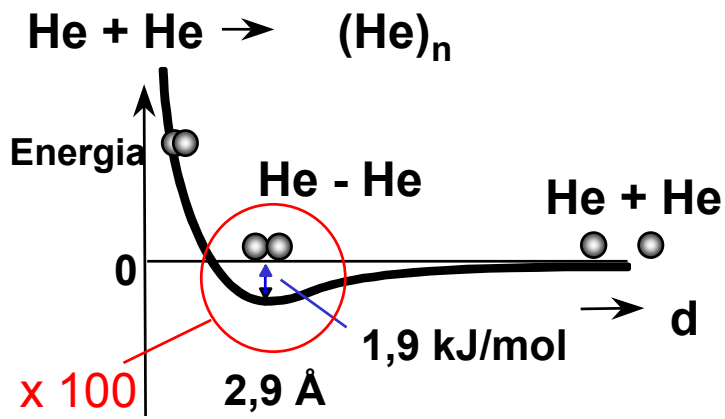
O.L. = (2 - 0)/2 = 1

Legami a 1, 2, 3 e 4 Elettroni

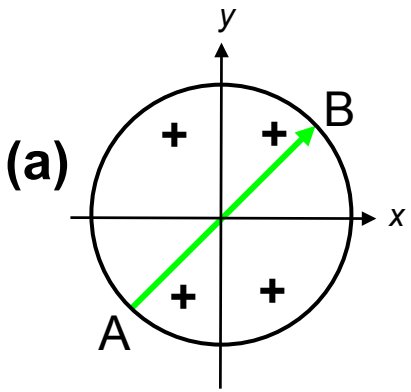




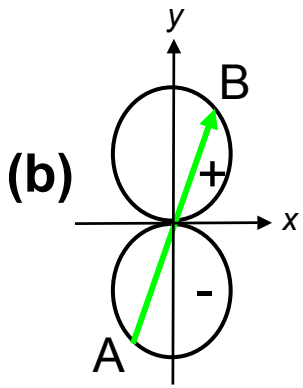


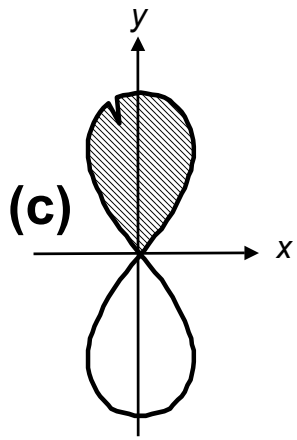


Funzione Angolare e Simmetria di Orbitali



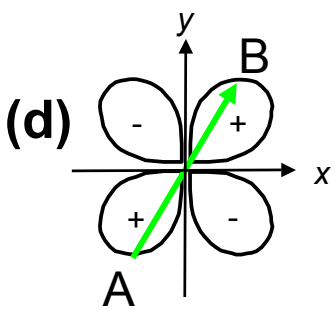
orbitale *s*, gerade

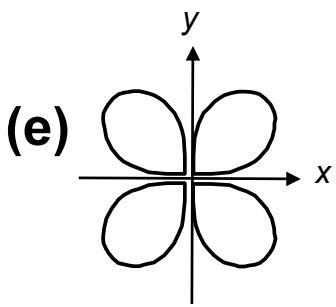


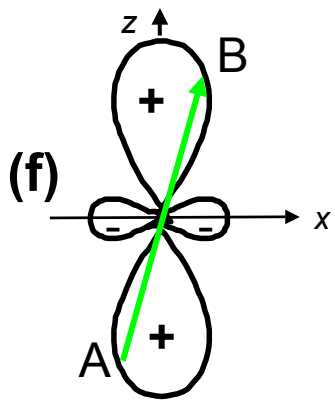


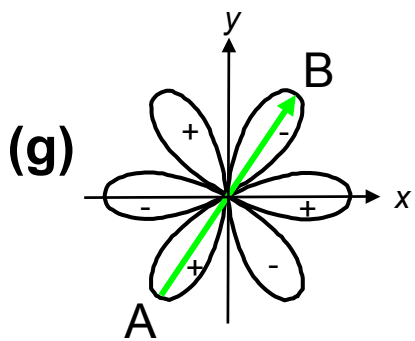
(b) *p* orbital, ungerade

(c) rap. pittorica della simmetria





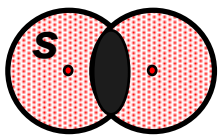
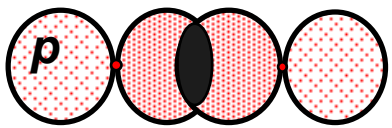
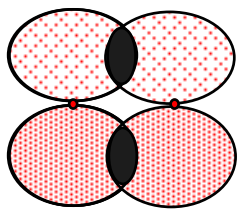
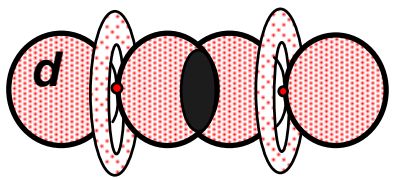
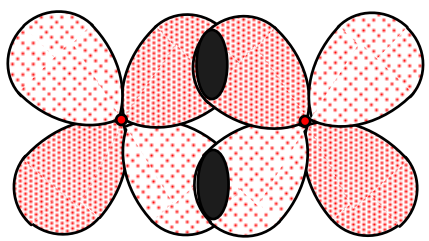
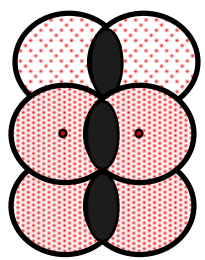




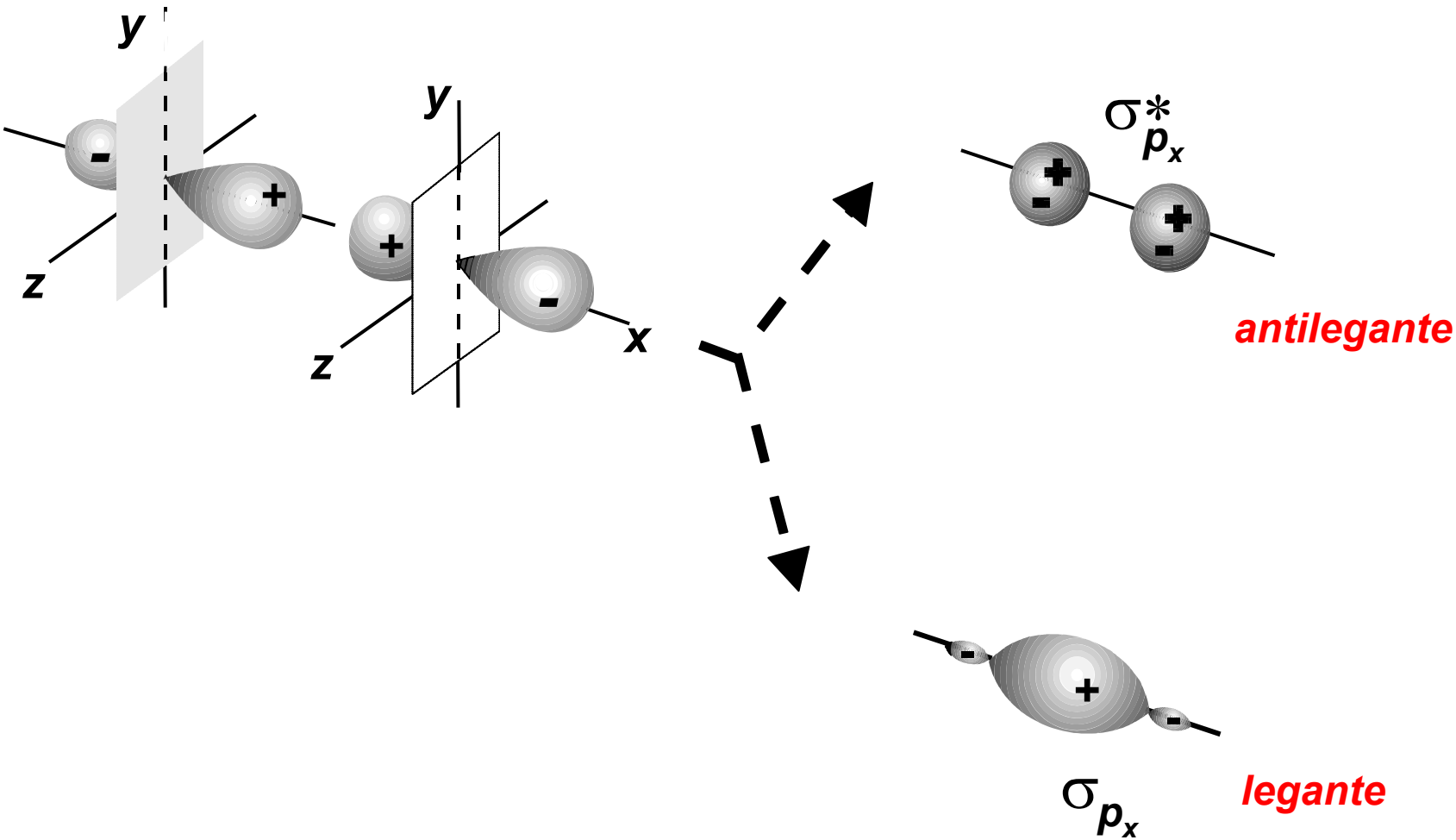
(d) orbitale d_{xy}, gerade **(e) rap. pittorica della simmetria dello orbitale d_{xy}; (f) orbitale d_{x2}, gerade** **(g) orbitale f_{x3} ungerade.**

Legami *Sigma*, *Pi-greca* e *Delta*

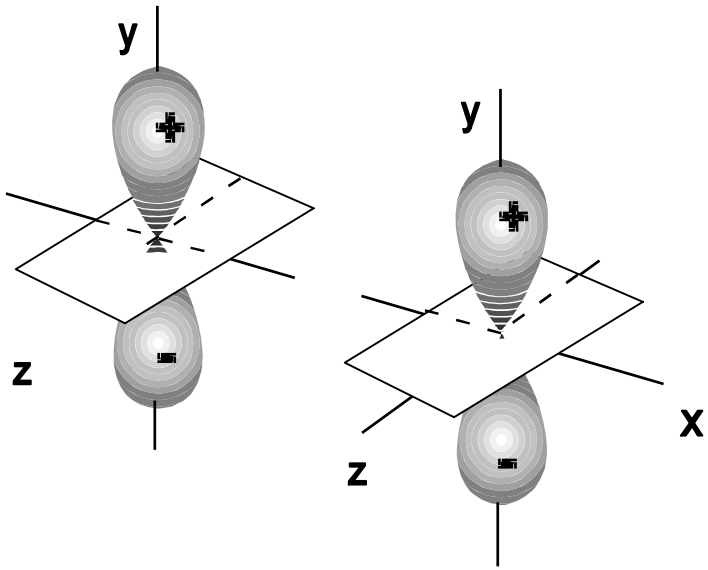
Un legame in una molecola deriva da sovrapposizioni positive di orbitali atomici (orbitale molecolare legante). Si classificano in funzione del numero dei piani nodali passanti per i nuclei :

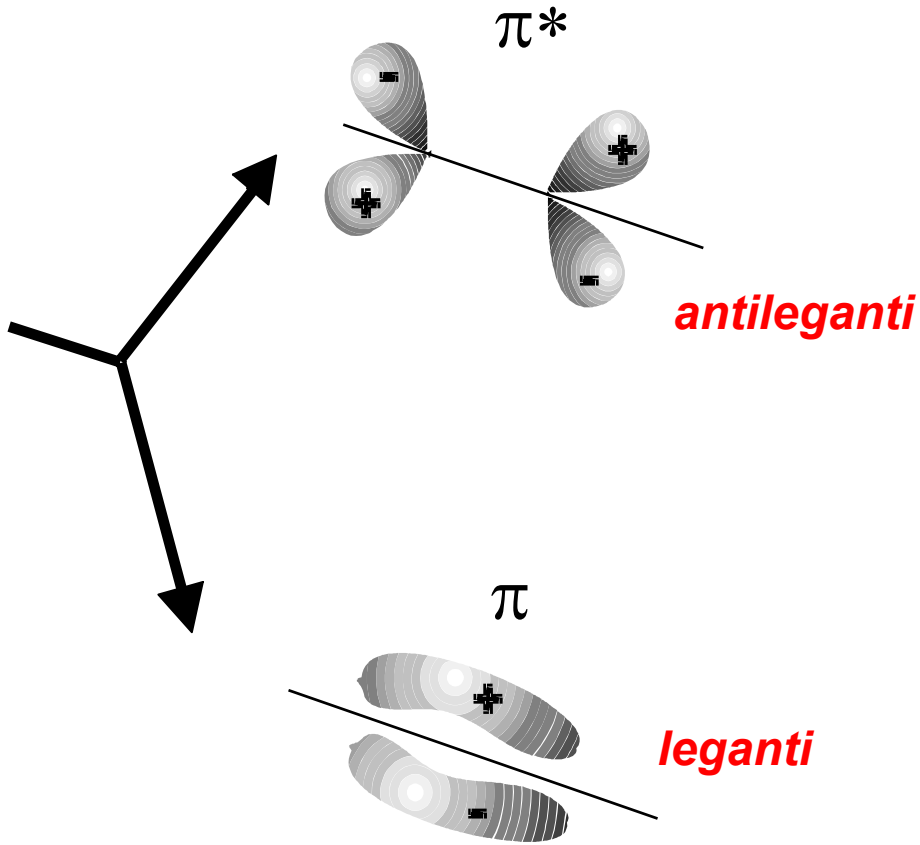
	legami sigma (σ),	**pi greca (π),**	**delta (δ)**
orbitali s	 sσ	**impossibile**	**impossibile**
orbitali p	 pσ	 pπ	**impossibile**
orbitali d	 dσ	 dπ	 dδ

O.M. σ da Orbitali Atomici di Tipo *p*



Orbitali Molecolari π da Orbitali Atomici p

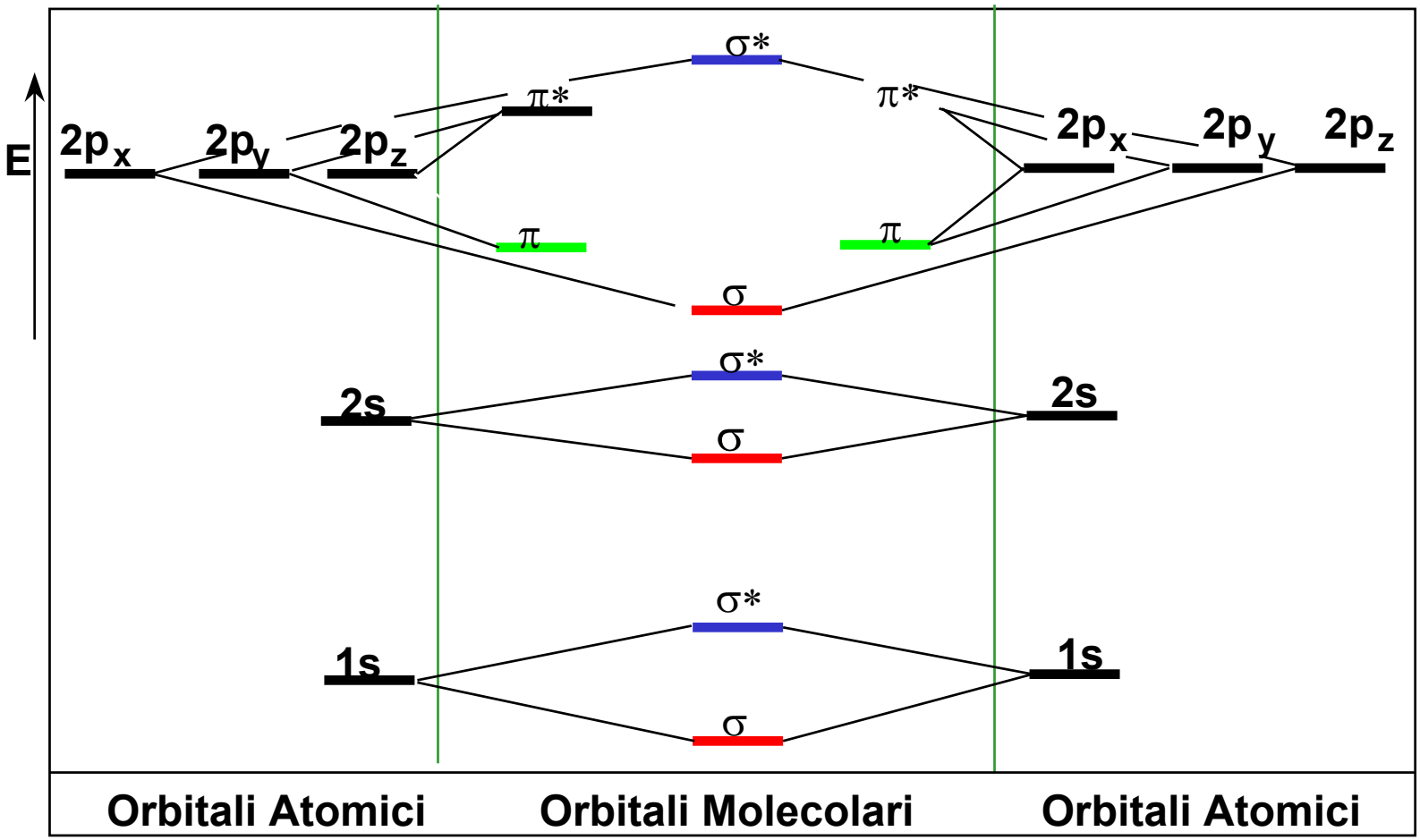




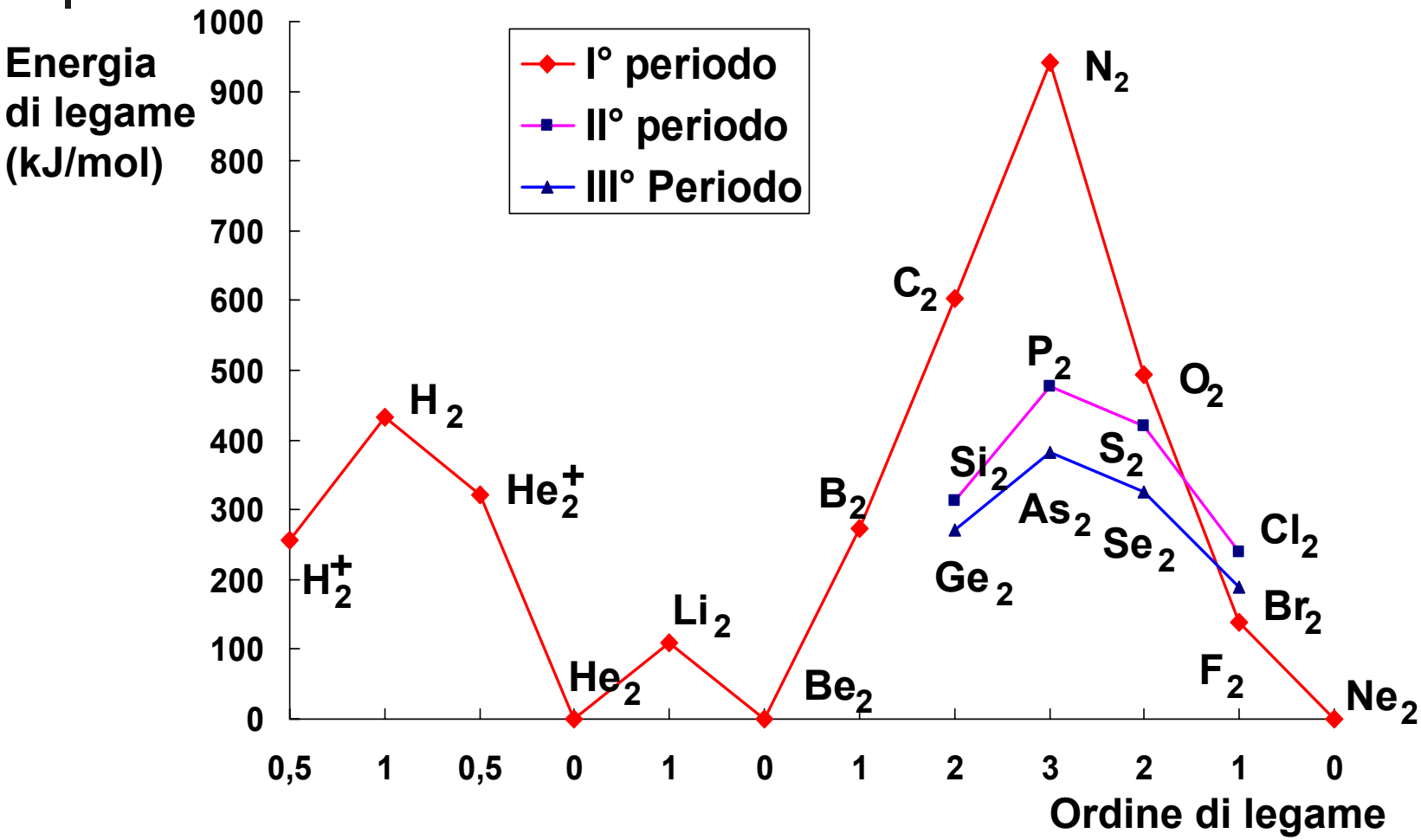
Orbitali atomici p

Orbitali molecolari pπ– pπ
(tipici dei legami multipli)

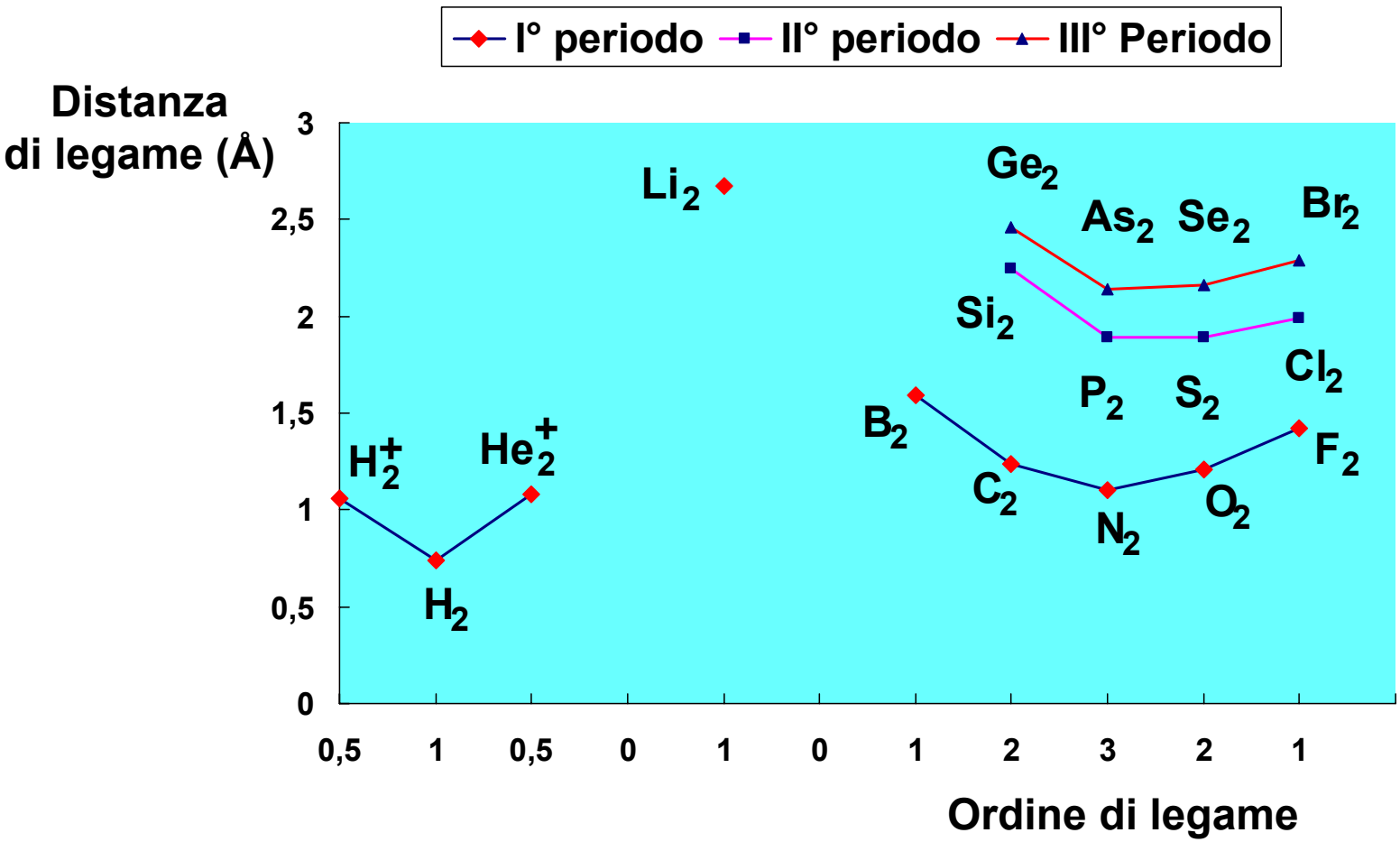
Diagramma dei Livelli Energetici per Molecole A_2 (forte separazione tra s e p)



Ordine di Legame e Energia di Legame



Ordine e Distanza di Legame



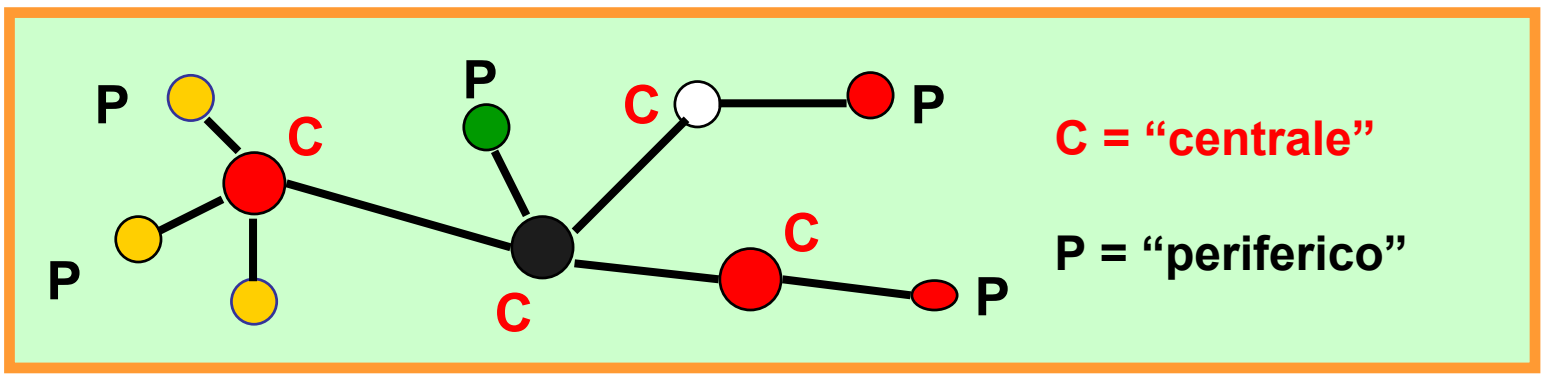
Teoria di Lewis dell'Ottetto

Teoria utile per descrivere i legami (2c - 2e) presenti nella maggior parte dei composti di elementi di non transizione.

- **Considerare solo gli elettroni più esterni (elettroni di valenza).**
- **Sistemare gli elettroni secondo la configurazione elettronica degli atomi (o secondo la configurazione ibridizzata), disponendo sui lati di un ipotetico quadrato attorno al simbolo dell'elemento un punto (singolo elettrone) una barra (o due punti, coppia di elettroni).**
- **Distribuire gli elettroni tra gli atomi in legami, in modo da completare i quattro lati (4 orbitali ns e np) con quattro coppie di elettroni (Regola dell'ottetto).** Orbitali interessati: 1s - 3p.
- **Indicare i legami con un tratto (legame singolo, 2e), con due tratti (legame doppio, 4e), tre tratti (legame triplo, 3e).**
- **E' possibile la cessione di coppie elettroniche di valenza da un atomo che le possiede (base di Lewis) verso atomi che abbiano orbitali vuoti (acido di Lewis)**

Osservazioni sulla Notazione di Lewis

- **Gli elettroni sono condivisi in coppie.**
- **Generalmente, ma non sempre, gli atomi raggiungono una configurazione da gas nobile.**
- **Distinzione tra atomi "centrali" (possiedono due o più altri atomi legati a loro; determinano la geometria locale - si ibridizzano) e, nel loro insieme, la geometria molecolare complessiva) e "periferici" (hanno un solo altro atomo legato).**



Strutture di Lewis

- **La sequenza dei legami tra atomi ha alcune regole semplici:**
  - **H è sempre "periferico" (eccezioni: legami 3c - 2e)**
  - **gli atomi elettronegativi sono spesso "periferici"**
  - **gli atomi meno elettronegativi sono spesso "centrali"**
  - **si devono evitare cariche formali sfavorevoli**
  - **a parità di atomi, è spesso preferita una disposizione più "simmetrica".**
- **Gli atomi "periferici" hanno *sempre* configurazioni elettroniche da gas nobile.**
- **Gli atomi "centrali" normalmente hanno configurazioni da gas nobile, ma possono talvolta avere un eccesso (espansione di valenza) o un difetto di elettroni rispetto al numero ideale di 8.**

Strutture di Lewis (2)

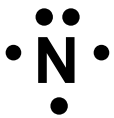
- **Contare il numero (N) di elettroni necessari per tutti gli atomi per raggiungere le configurazioni da gas nobile (2 per H, 8 per gli altri)**
- **Contare il numero degli elettroni di valenza su tutti gli atomi (A)**
- **Il numero di Elettroni Condivisi, S = N - A; S/2 coppie condivise**
- **Il numero di Elettroni NonCondivisi, U = A - S, U/2 coppie non condivise**
- **Assegnare una coppia di legame tra ogni coppia di atomi legati fino ad un totale di S/2 coppie**
  - **usare tutte le S/2 coppie assegnando doppi o tripli legami**
  - **se non ci sono abbastanza coppie di legame per dare almeno una coppia di legame fra ogni coppia di atomi legati, prendere le coppie non condivise (dalle U/2 totali) per fare i legami extra**
- **Assegnare le coppie non condivise (lone pairs) per far raggiungere ad ogni atomo una configurazione ds gas nobile fino ad esaurire il totale di U/2 coppie (o U/2 meno le eventuali coppie di legame extra)**
  - **se non ci sono abbastanza coppie da rendere ogni atomo saturo, si può togliere ad un atomo(i) centrale(i) una o due coppie**

Strutture di Lewis; Cariche Formali e Risonanza

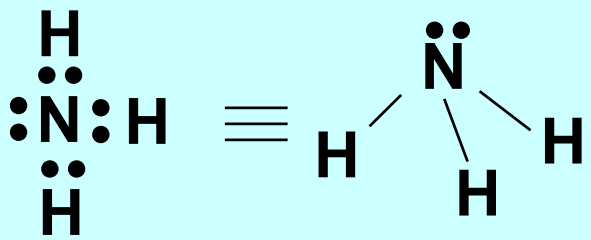
- **Assegnare la carica formale (FC) ad ogni atomo nella molecola;**
  - **FC = (Numero del Gruppo nella Tabella Periodica dell'Atomo) - (Numero delle coppie di legame all'Atomo) - (due volte il Numero di Lone Pairs su quell'Atomo)**
- **Le Strutture di Lewis più favorevoli sono spesso quelle che:**
  - **minimizzano le cariche formali**
  - **non assegnano una carica formale + ad atomi elettronegativi**
  - **evitare stesse cariche formali (++, o --) su atomi adiacenti**
- **Talvolta sono possibili due o più strutture di Lewis 'accettabili'**
  - **il legame in una molecola è più complicato e non rappresentabile da una sola strutture di Lewis**
  - **scrivere e combinare tutte le 'strutture limiti di risonanza'**
- **Strutture Contribuenti nella Risonanza**
  - **spostare solo elettroni, non atomi**
  - **devono rispettare tutte le 'Regole di Lewis'**
  - **quelle ad alte o sfavorevole carica(e) contribuiscono meno**

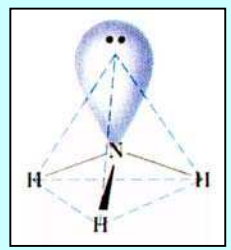
Formule di Lewis e Geometrie

Atomo di azoto

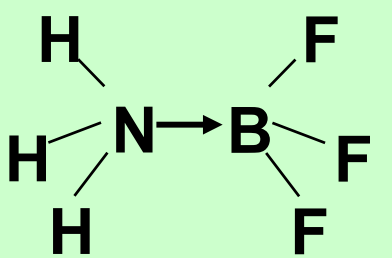


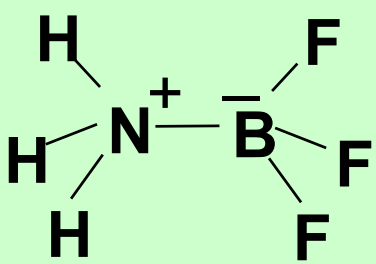
Molecola di ammoniaca



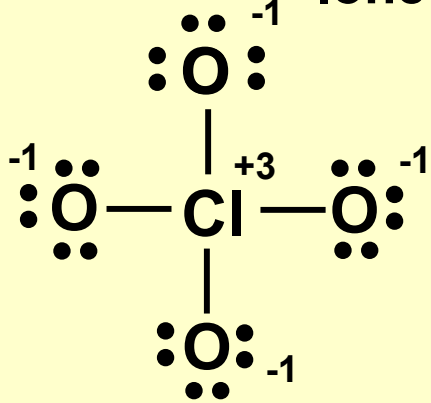


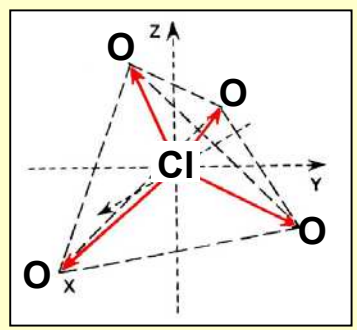
Sale di NH_3 con BF_3



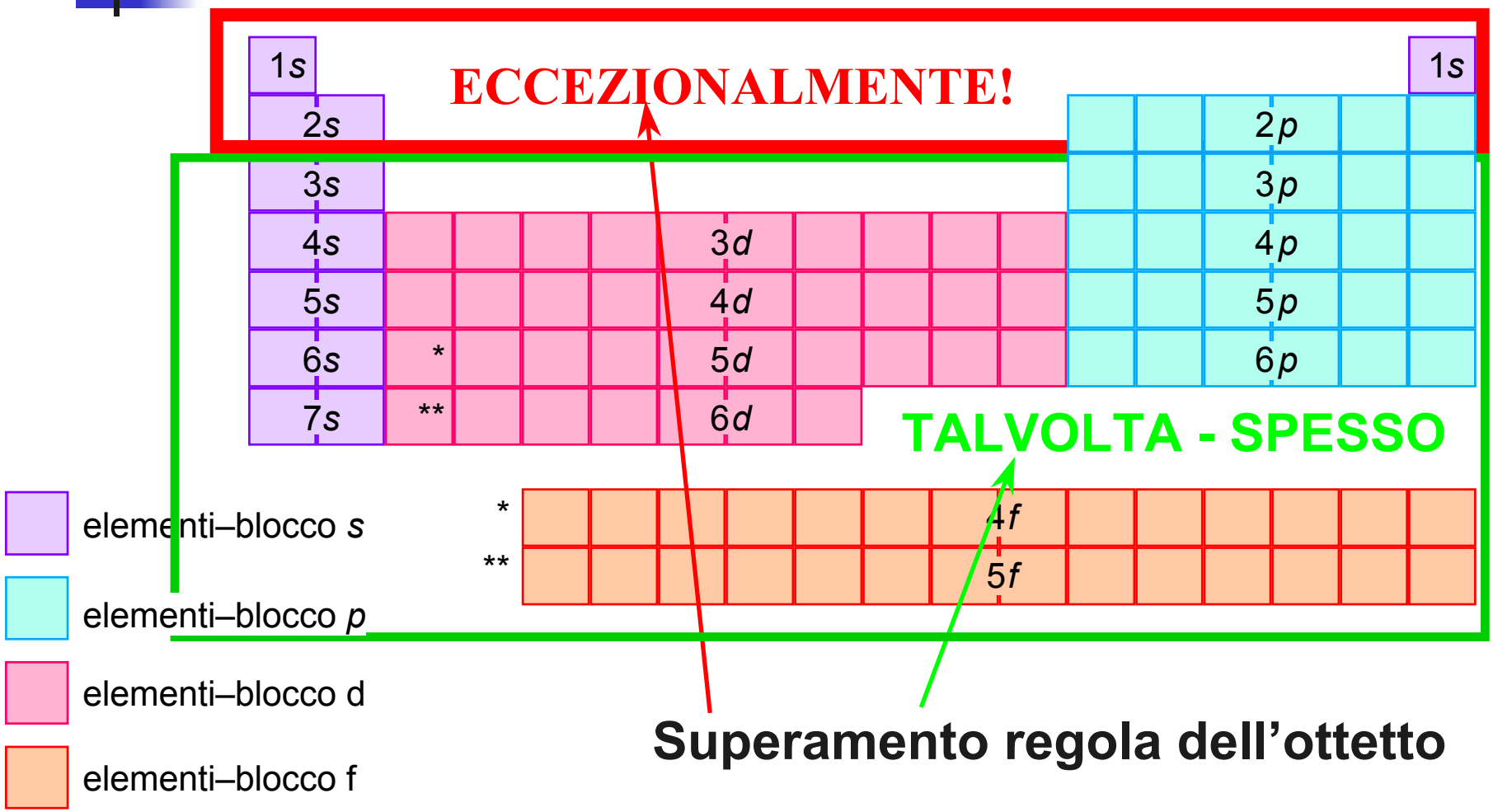


Ione Perclorato





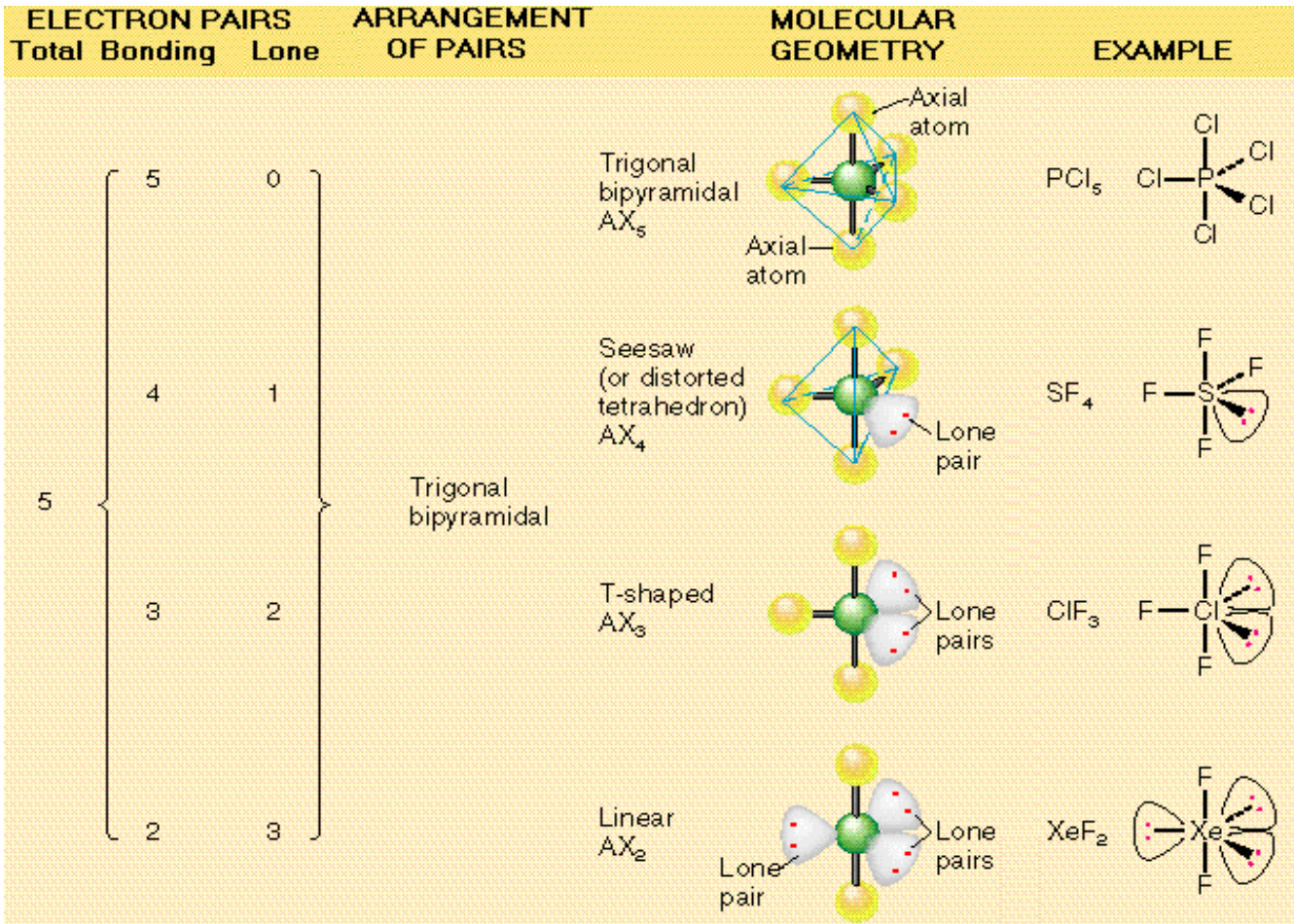
Rispetto Regola dell'Ottetto



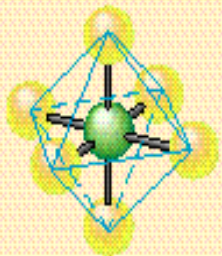
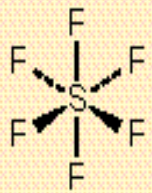
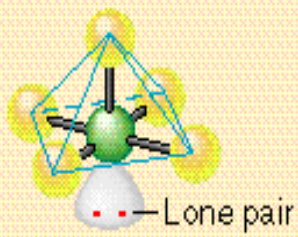
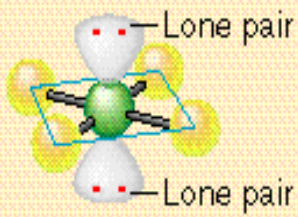
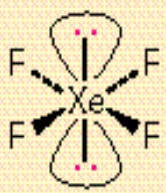
Teoria della Repulsione delle Coppie Elettroniche dello Strato di Valenza (VSEPR)

- **Le coppie elettroniche si respingono tra loro**
- **La Geometria Molecolare è determinata dall'assetto che minimizza le repulsioni delle coppie elettroniche**
- **Le coppie elettroniche possono essere di Legame (condivise) o Isolate (non condivise)**
- **I legami multipli (due o più coppie condivise) contano come una singola coppia nel determinare la geometria primaria**
- ***Le coppie isolate sono <u>SEMPRE</u> equatoriali nelle strutture trigonali bipiramidali***
- ***Per 2, 3 e 4 coppie elettroniche la geometria coincide con quella prevista alle ibridizzazioni sp, sp^2 e sp^3***

Teoria VSEPR (geometria trigonale)

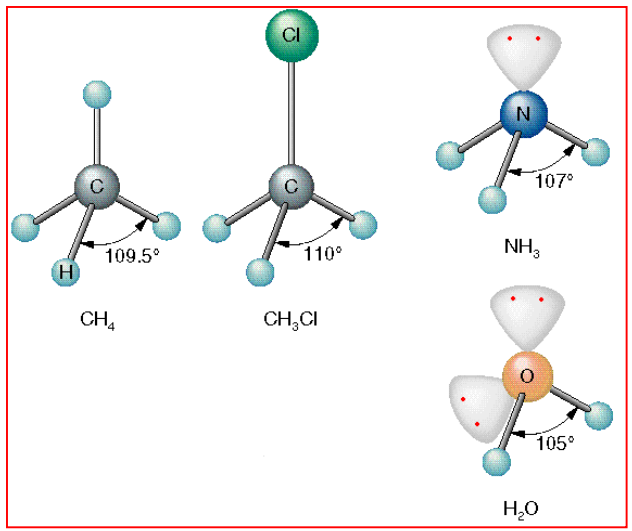


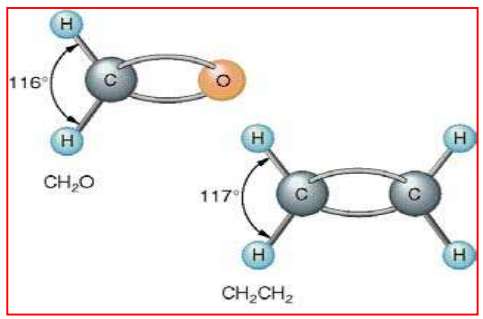
Teoria VSEPR (geometria ottaedrica)

ELECTRON PAIRS Total	Bonding	Lone	ARRANGEMENT OF PAIRS	MOLECULAR GEOMETRY		EXAMPLE	
6	6	0	Octahedral	Octahedral AX_6		SF_6	
	5	1		Square pyramidal AX_5		IF_5	
	4	2		Square planar AX_4		XeF_4	

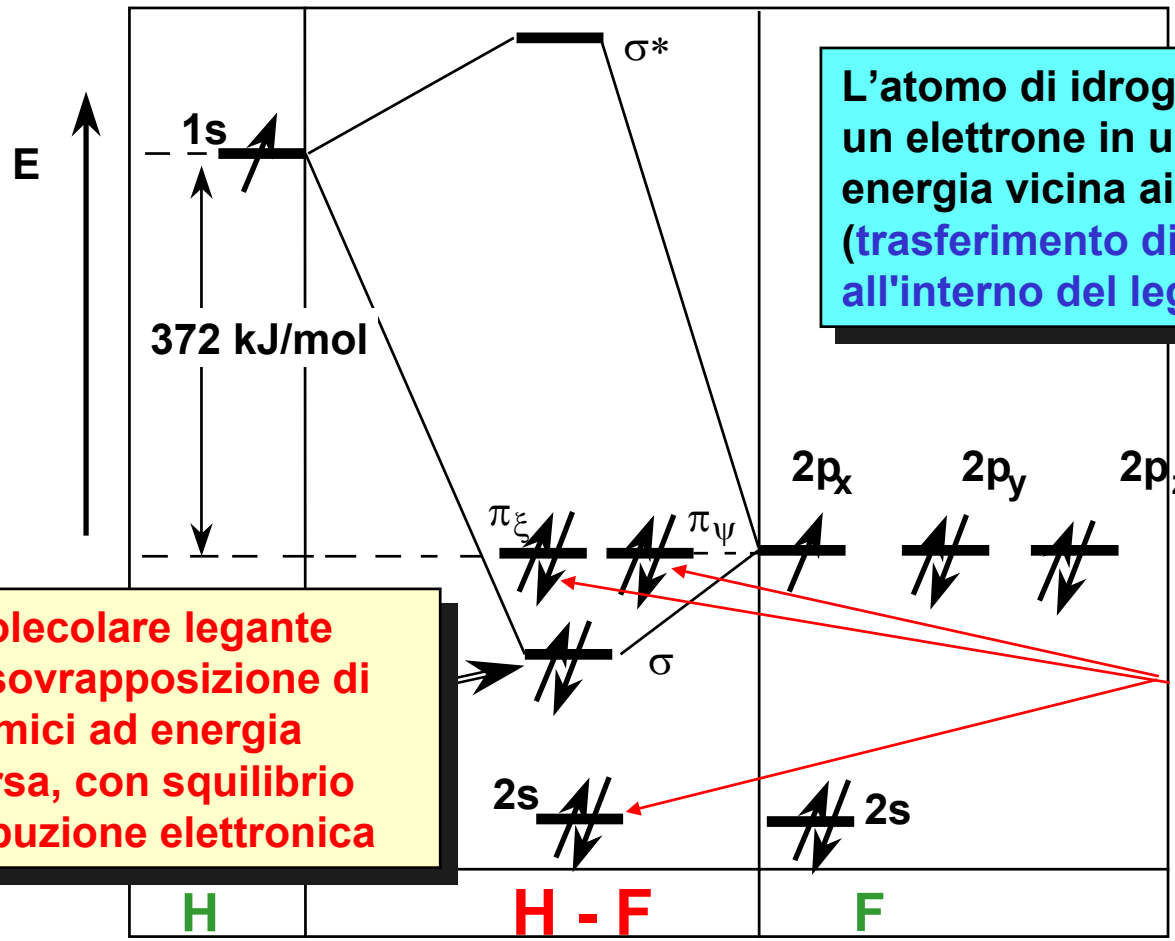
Distorsioni dalla Geometria Ideale

- **Non tutte le repulsioni hanno lo stesso effetto, originando distorsioni dalla geometria ideale.**
- **Generalmente, la repulsione diminuisce nell'ordine: coppia isolata/ coppia isolata > coppia isolata / coppia di legame > coppia di legame/coppia di legame**
- **Atomi più grossi possono avere effetti superiori a quello egli atomi più piccoli.**
- **Doppi e tripli legami hanno un effetto repulsivo superiore al legame semplice**





Molecole Biatomiche Eteronucleari (HF)

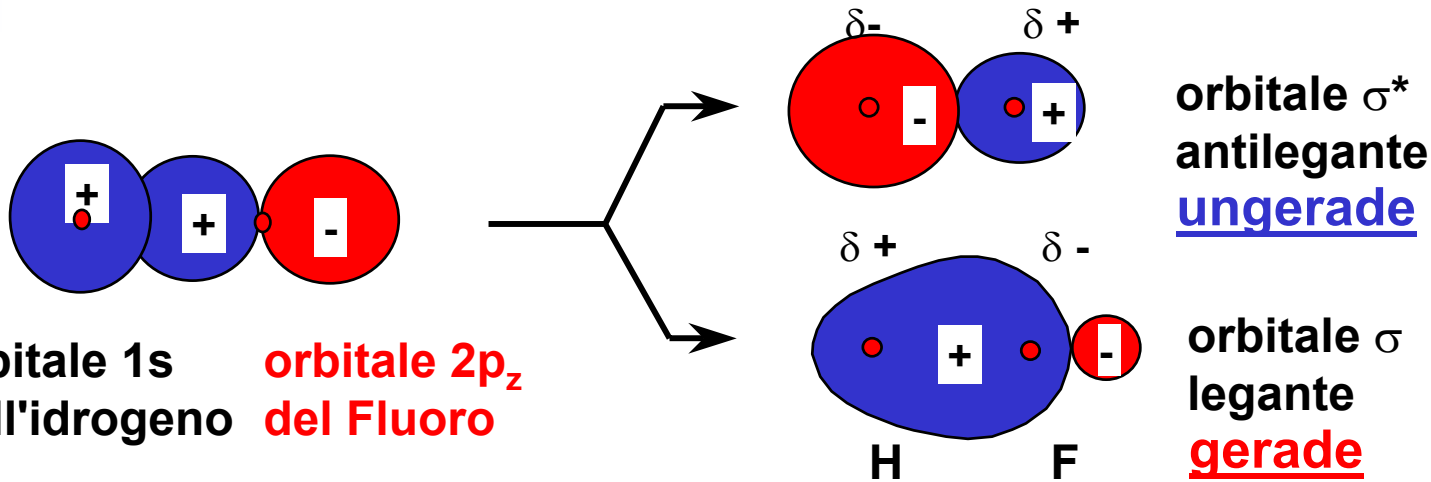


L'atomo di idrogeno trasferisce un elettrone in un orbitale ad energia vicina ai p del fluoro (trasferimento di elettrone all'interno del legame).

Orbitale molecolare legante dato dalla sovrapposizione di orbitali atomici ad energia molto diversa, con squilibrio nella distribuzione elettronica

Coppie di non legame

Polarità di legame



orbitale 1s dell'idrogeno

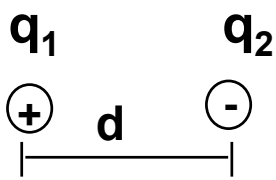
orbitale $2p_z$ del Fluoro

$\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{F}$ Molecola polare nello stato fondamentale

La separazione di carica dipende dalla elettronegatività atomi, più sono elettronegativo e più trattengono gli elettroni di legame

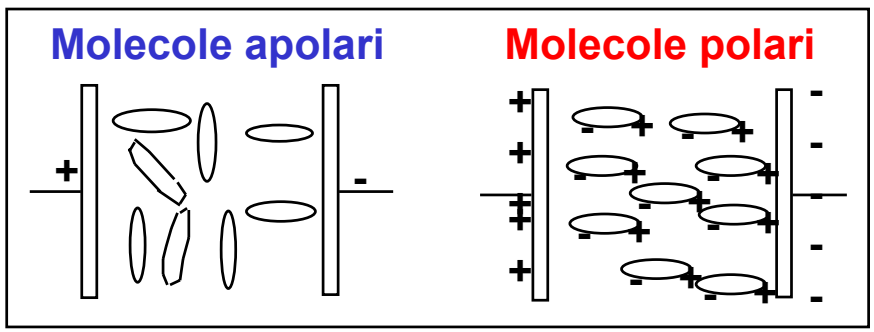
Momento dipolare : $\mu = q\ r$ momento elettrico generato dalla distribuzione non simmetrica della carica q a distanza r.

Momento dipolare e Carattere ionico di legami

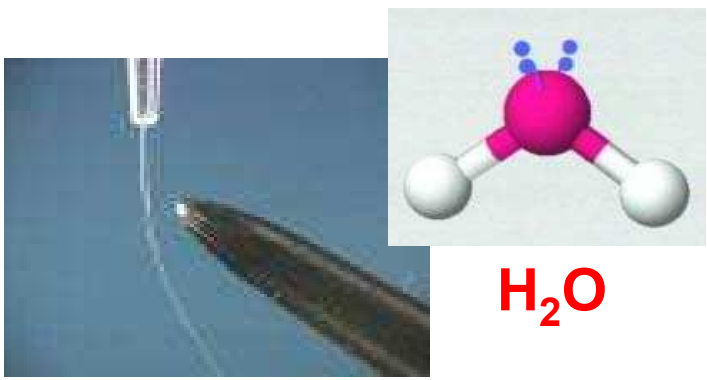


$\mu = q \times d$

Se $q = 4{,}8 \times 10^{-10}$ u.e.s. (e^-)
$d = 10^{-10}$ m (dist. legame)
$\mu = 4{,}8 \times 10^{-20}$ u.e.s. x m = 4,8 debay



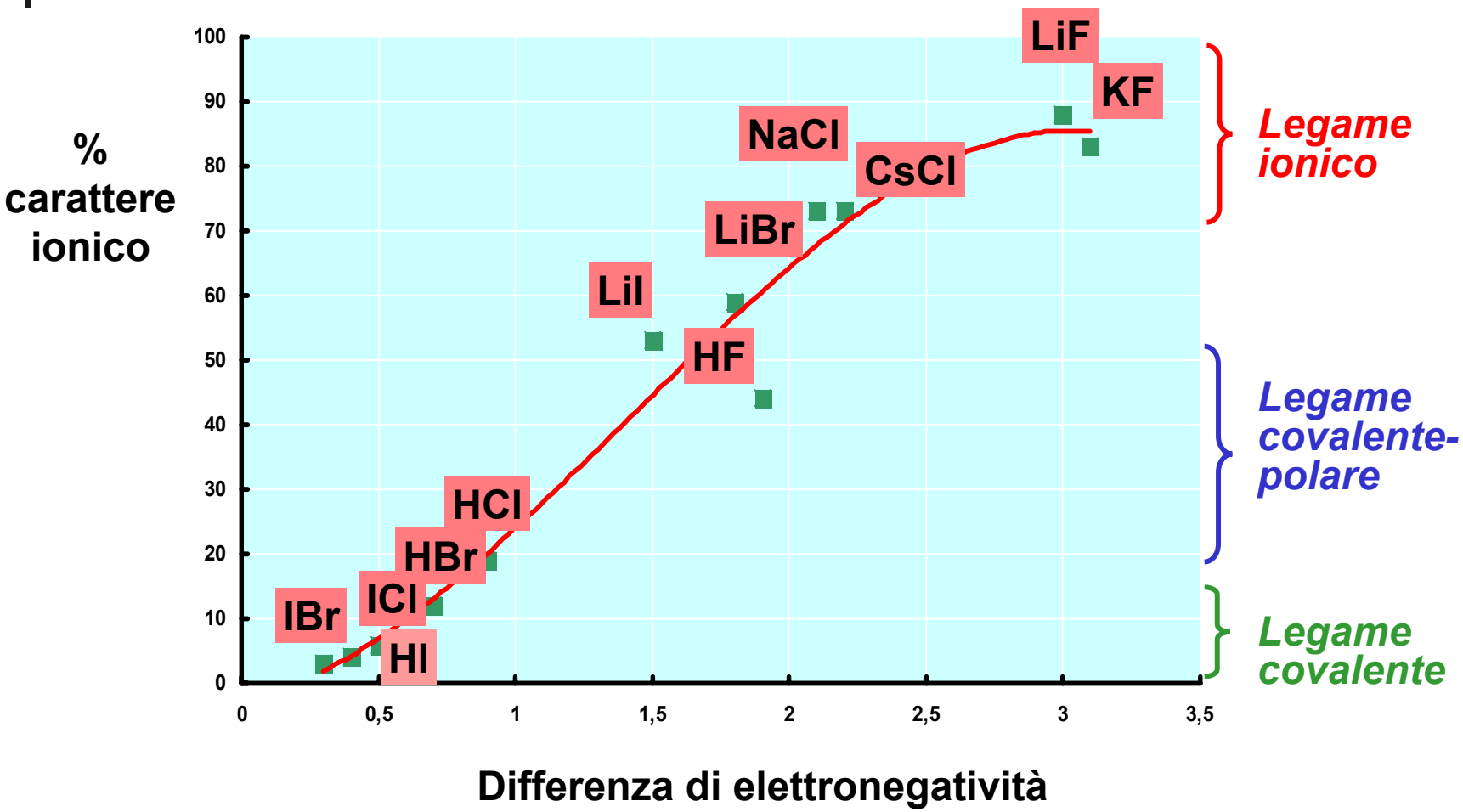
% Carattere ionico =
$(\mu_{HF} / \mu_{teor.}) \times 100 = 41\%$



H_2O

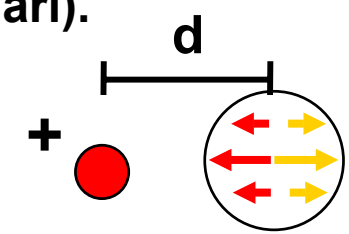
CCl_4

Relazione tra carattere ionico e differenza di elettronegatività



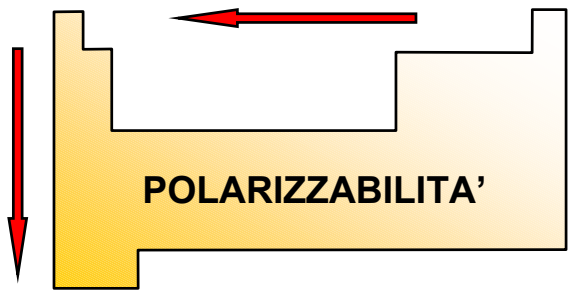
Polarizzabilità di Atomi e Molecole

La Polarizzabilità (α) è la capacità di un atomo (molecola) di deformare la distribuzione elettronica più esterna in presenza di un campo elettrico (generato da ioni o molecole polari).



$$E_{att} = \frac{-Z^2 \cdot \alpha \cdot e^2}{2 \cdot r^2} \propto \frac{1}{r^4}$$

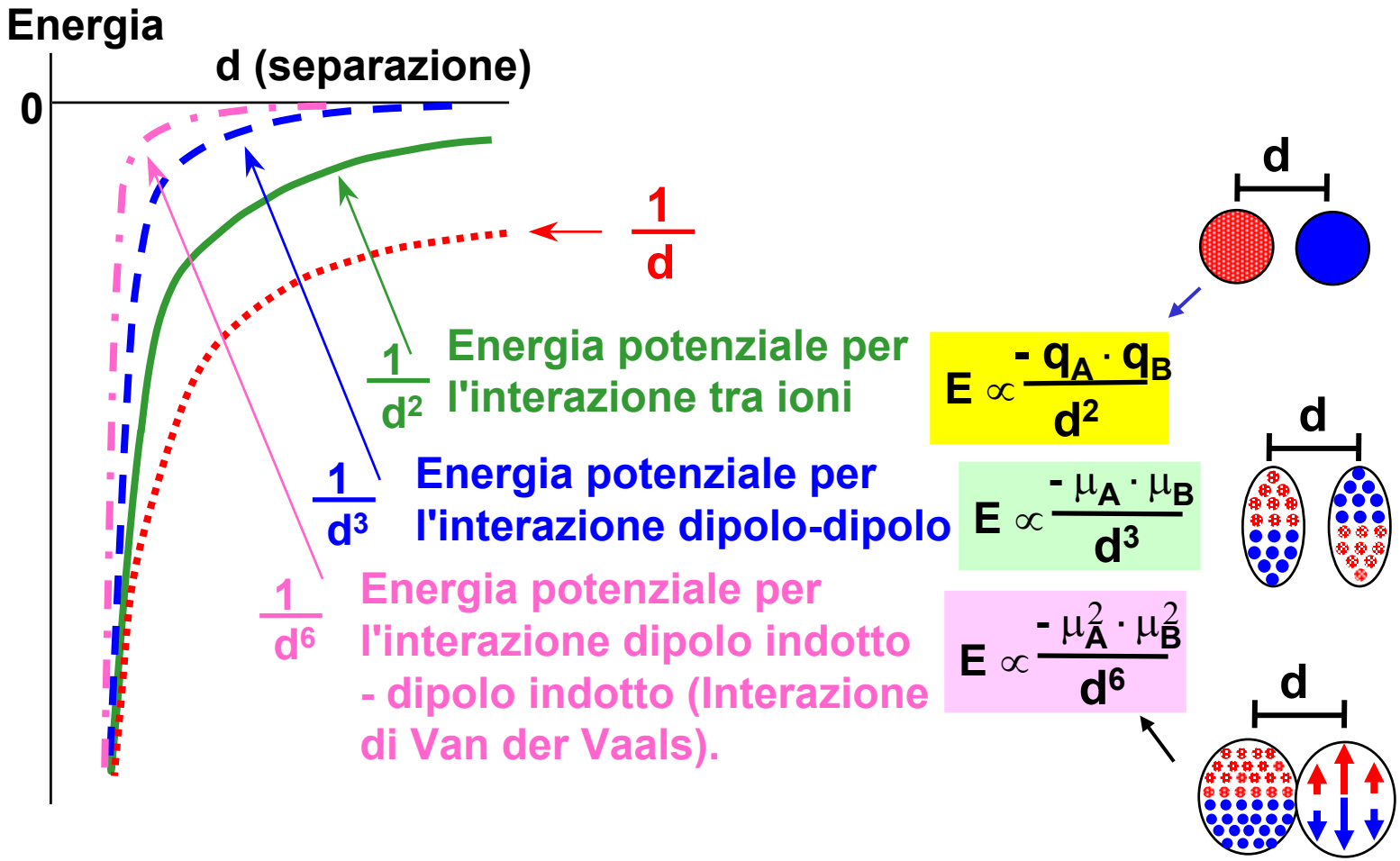
Andamenti Periodici



Polarizzabilità statica media per atomi nello stato fondamentale (10^{-14} cm^{-1})

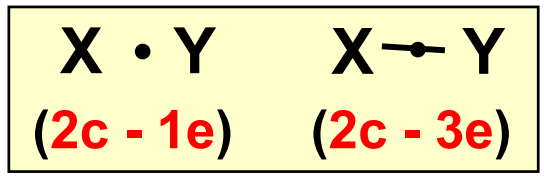
H	0,667													He	0,2
Li	24,3	Be	5,6	B	3,03	C	1,76	N	1,10	O	0,80	F	0,56	Ne	0,4
Na	23,6	Mg	10,6	Al	8,34	Si	5,38	P	3,63	S	2,9	Cl	2,18	Ar	1,6
K	43,4	Ca	22,8	Ga	8,1	Ge	6,1	As	4,3	Se	3,8	Br	3,1	Kr	2,5
Rb	47,3	Sr	27,6	In	10,2	Sn	7,7	Sb	6,6	Te	5,5	I	5,5	Xe	4,0

Interazioni Intermolecolari
(Dipendenza dalla distanza)



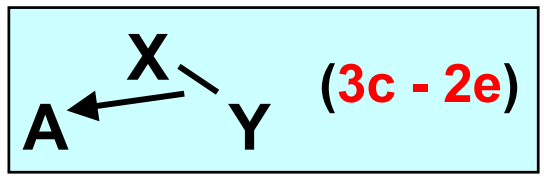
Situazioni Particolari di Legame

- **Legami tra due atomi a uno o tre elettroni**



$N \doteq O$

- **Legami a tre atomi (centri) e due elettroni (3c - 2e)**



B_2H_6

- **Legami delocalizzati (solidi)**

Legame Metallico

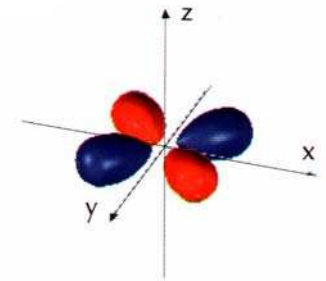
$Fe_{(s)}$

- **Più di quattro legami (espansione dell'ottetto - implicati gli orbitali d e f). Regola dei 18 elettroni.**

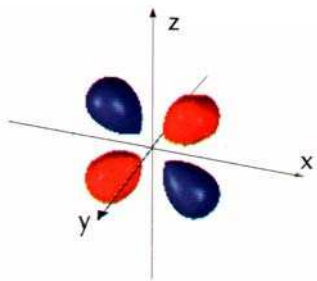
Composti di coordinazione

Legati alla tendenza degli atomi a condividere gli elettroni in orbitali molecolari più stabili e delocalizzati su più atomi.

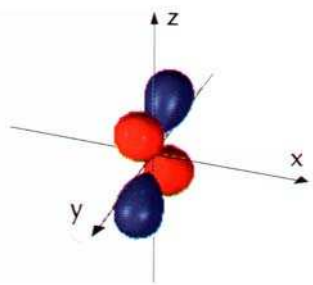
Orbitali d



d_{xy}

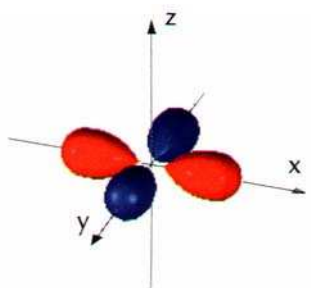


d_{xz}



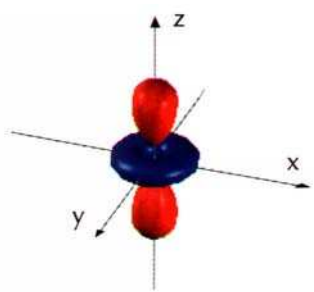
d_{yz}

adatti per legami π o δ



$d_{x^2 - y^2}$

adatto per legami π

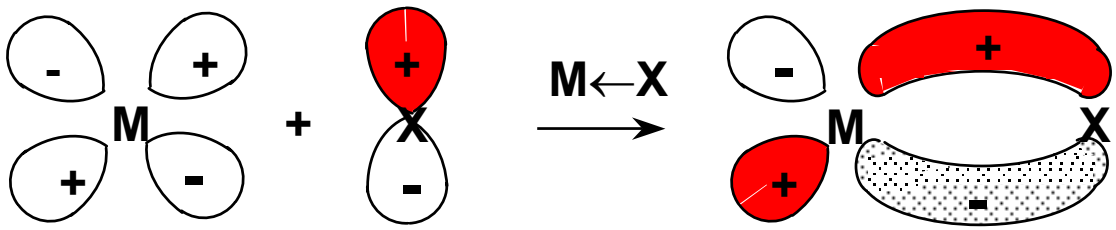


d_{z^2}

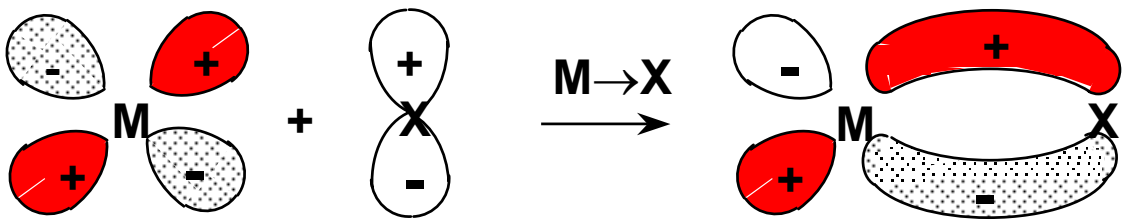
adatto per legami σ

Legami Multipli dπ-pπ

Negli elementi superiori al I periodo è comune il ricorso a legami *pi greca* spesso in grado di coesistere con legami di tipo σ.

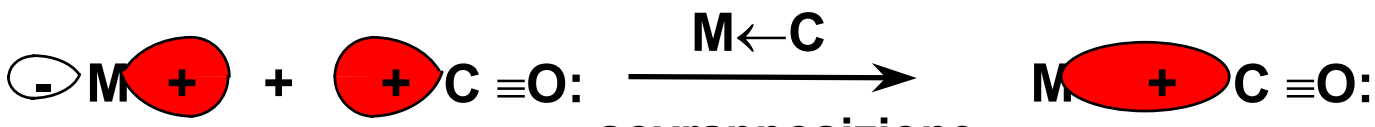


sovrapposizione π e donazione di una coppia di e⁻ dall'atomo X ad un orbitale vuoto del metallo. Il legante contenente X è detto π-datore

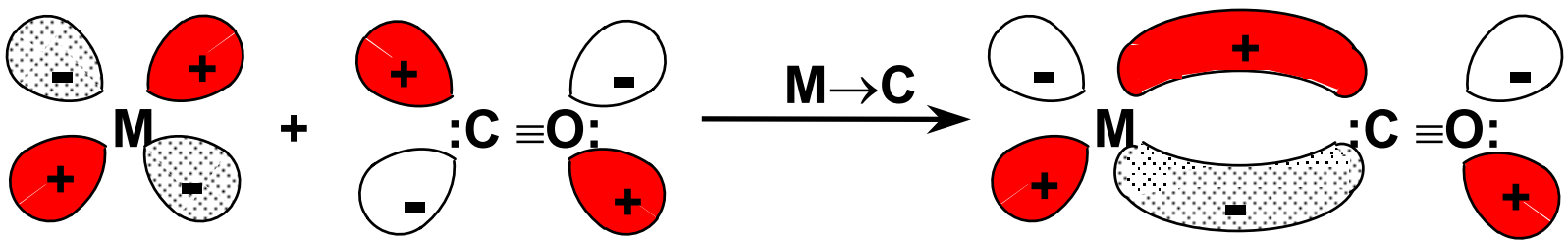


sovrapposizione π e donazione di una coppia di e⁻ dal metallo ad un orbitale vuoto dell'atomo X. Il legante contenente X è detto π-accettore

Interazioni tra Molecole e Metalli



sovrapposizione σ e donazione di una coppia di e^- dal CO ad un orbitale vuoto del metallo.



sovrapposizione π e donazione di una coppia di e^- da un orbitale d_{xy} o d_{yz} del metallo ad un orbitale π^* vuoto del CO.

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Classi di Reazioni Chimiche

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Le Principali Classi di Reazioni Chimiche

- Il Ruolo dell'Acqua come Solvente

- Reazioni di Precipitazione e Reazioni Acido-Base

- Reazioni di Ossidazione-Riduzione (REDOX)

- Reazioni di Scambio di Legante

Il Ruolo dell'Acqua come Solvente: La Solubilità di Composti Ionici

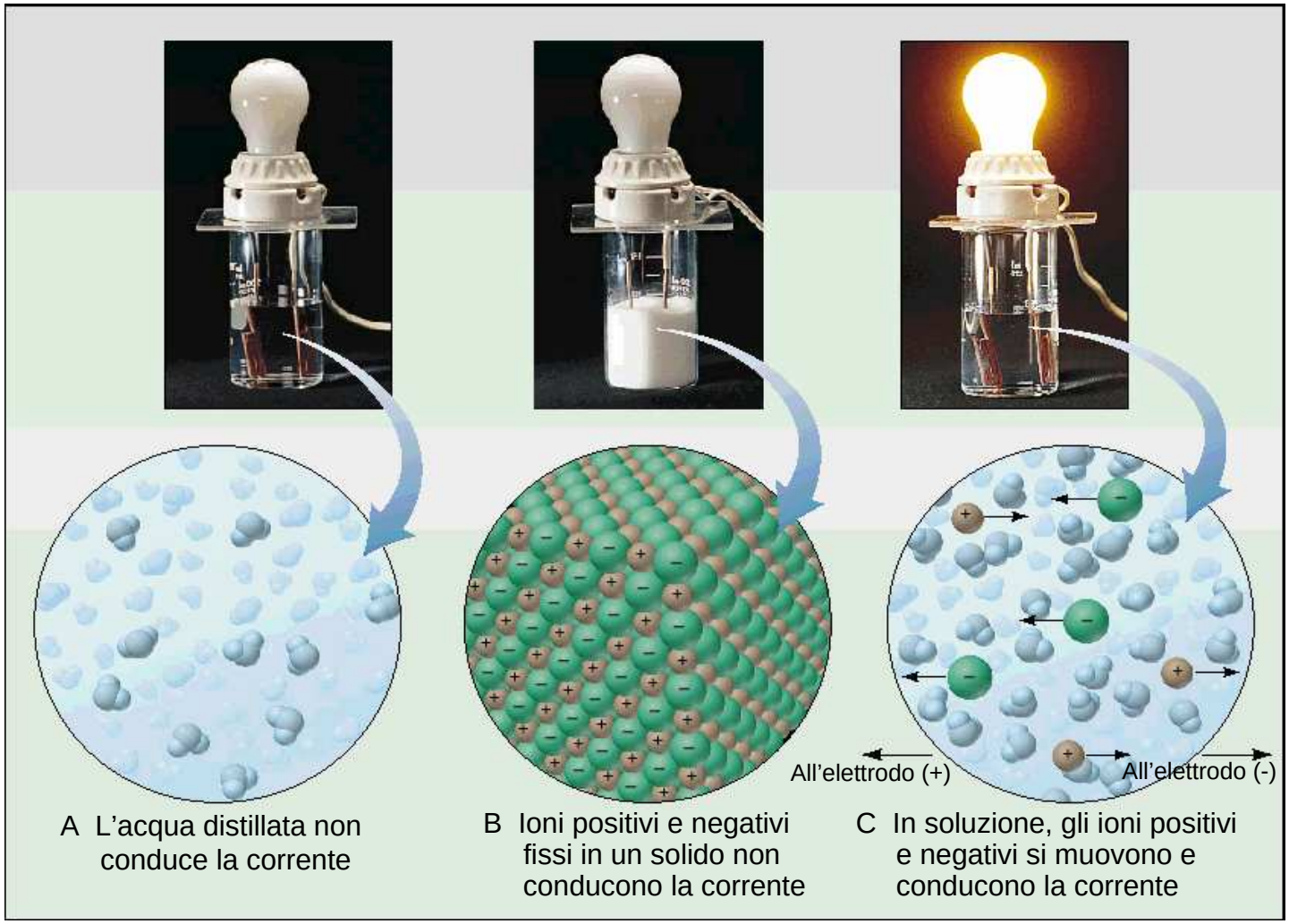
Conducibilità Elettrica - Il passaggio di una corrente elettrica in una soluzione è una misura della solubilità di composti ionici o della presenza di ioni in soluzione.

Elettrolita - Una sostanza che conduce corrente quando sciolta in acqua. Un composto ionico solubile che si dissocia totalmente e può condurre corrente, è detto un **elettrolita forte.**

$$NaCl\ (s) \xrightarrow{H_2O} Na^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

Quando NaCl si scioglie in acqua gli ioni vengono circondati da molecole d'acqua, o **solvatati**. Questi ioni sono nella fase "**acquosa**" e si muovono liberamente nella soluzione. Conducono l'elettricità trasportando la carica attraverso la soluzione.

Conducibilità Elettrica di Soluzioni Ioniche



A L'acqua distillata non conduce la corrente

B Ioni positivi e negativi fissi in un solido non conducono la corrente

C In soluzione, gli ioni positivi e negativi si muovono e conducono la corrente

Conduttori Ionici e Elettronici (Dati Caratteristici)

Tipo di conduttore	Portatori di cariche	Concentrazione (n/cm^3)	Mobilità ($cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$)	$E_{att.}$ ($kcal/mol$)
Sol. elettrolitica	Ioni	10^{17} - 10^{23}	10^{-3}	2.5
Sali fusi	Ioni	10^{23}	10^{-4} - 10^{-3}	3 - 5
Solido ionico	Vacanze (NaCl)	$4 \cdot 10^{17}$ (800 °C)	10^{-3}	20 (+), 26 (-)
	"	$5 \cdot 10^{5}$ (25 °C)	--	
	Ioni interstiziali (+)	10^{23}	10^{-2} - 10^{-1}	1,2
	Ioni interstiziali (-)	10^{18} - 10^{20}	10^{-5} - 10^{-3}	20-25
Semiconduttori	Buche	10^{12} - 10^{18}	10^{3} - 10^{4}	0.2
	Elettroni	10^{12} - 10^{18}	10^{3} - 10^{4}	0.2
Metalli	Elettroni	10^{22}	10^{4}	0

Determinazione delle Moli di Ioni in Soluzioni Acquose di Composti Ionici - I

Problema: Quante moli di ciascun ione sono presenti in:

a) 4.0 *moli* di carbonato di sodio sciolto in acqua

b) 46.5 *g* di fluoruro di rubidio sciolto in acqua

c) 5.14 x 10^{21} unità di formula di cloruro di ferro(III) sciolto in acqua

d) 75.0 *ml* di 0.56*M* di bromuro di scandio sciolto in acqua

e) 7.8 *moli* di solfato di ammonio sciolto in acqua

a) $\mathbf{Na_2CO_3\ (s) \xrightarrow{H_2O} 2\ Na^+\ (aq) + CO_3^{2-}\ (aq)}$

$$\text{moli di } Na^+ = 4.0\ mol \text{ di } Na_2CO_3 \times \frac{2\ mol\ Na^+}{1\ mol\ Na_2CO_3}$$

= **8.0 moli di Na^+** Sono anche presenti **4.0 moli di CO_3^{2-}**

Determinazione delle Moli di Ioni in Soluzioni Acquose di Composti Ionici - II

b) $\mathbf{RbF(s) \xrightarrow{H_2O} Rb^+(aq) + F^-(aq)}$

$$\text{moli di RbF} = 46.5\ g\ \text{RbF} \times \frac{1\ mol\ \text{RbF}}{104.47\ g\ \text{RbF}} = 0.445\ moli\ \text{RbF}$$

Così, sono presenti **0.445 *mol* Rb^+** e **0.445 *mol* F^-**

c) $\mathbf{FeCl_3\ (s) \xrightarrow{H_2O} Fe^{3+}(aq) + 3\ Cl^-(aq)}$

$$\text{moli di } FeCl_3 = 9.32 \times 10^{21}\ \textit{unità di formula} \times$$

$$\times \frac{1\ mol\ FeCl_3}{6.022 \times 10^{23}\ \textit{unità di formula}\ FeCl_3} = 0.0155\ mol\ FeCl_3$$

$$\text{moli di } Cl^- = 0.0155\ mol\ FeCl_3 \times \frac{3\ mol\ Cl^-}{1\ mol\ FeCl_3} = \mathbf{0.0465\ mol\ Cl^-}$$

Determinazione delle Moli di Ioni in Soluzioni Acquose di Composti Ionici - III

d) $ScBr_{3\,(s)} \xrightarrow{H_2O} Sc^{+3}_{\,(aq)} + 3\,Br^{-}_{\,(aq)}$

Convertendo da volume a moli:

$$\text{moli di } ScBr_3 = 75.0\ ml \times \frac{1\ L}{10^3\ ml} \frac{0.56\ mol\ ScBr_3}{1\ L} = 0.042\ mol\ ScBr_3$$

$$\text{Moli di } Br^- = 0.042\ mol\ ScBr_3 \times \frac{3\ mol\ Br^-}{1\ mol\ ScBr_3} = \mathbf{0.126\ \textit{mol}\ Br^-}$$

sono anche presenti **0.042 *mol* Sc^{+3}**

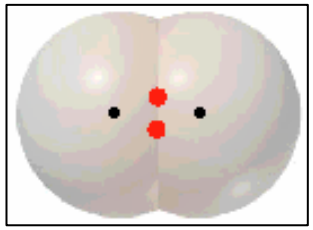
e) $(NH_4)_2SO_{4\,(s)} \xrightarrow{H_2O} 2\,NH_4^+_{\,(aq)} + SO_4^{-2}_{\,(aq)}$

$$\text{Moli di } NH_4^+ = 7.8\ mol\ (NH_4)_2SO_4 \times \frac{2\ mol\ NH_4^+}{1\ mol (NH_4)_2SO_4} = \mathbf{15.6\ \textit{mol}\ NH_4^+}$$

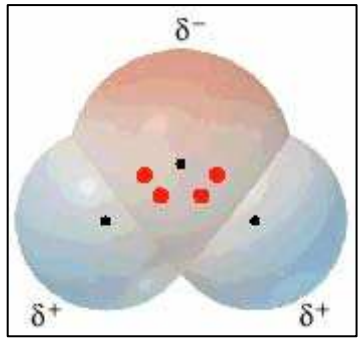
e sono anche presenti **7.8 *mol* SO_4^{-2}**.

Distribuzione Elettronica nelle Molecole di H_2 e H_2O

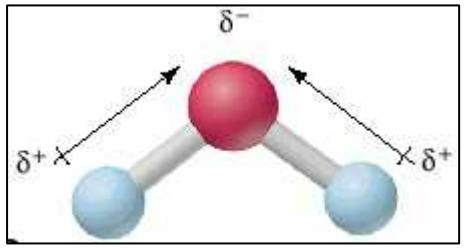
A



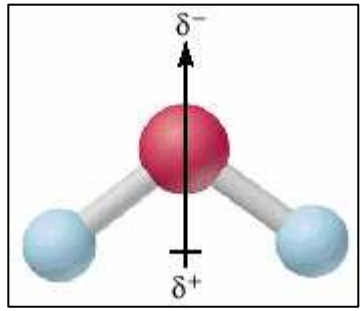
B



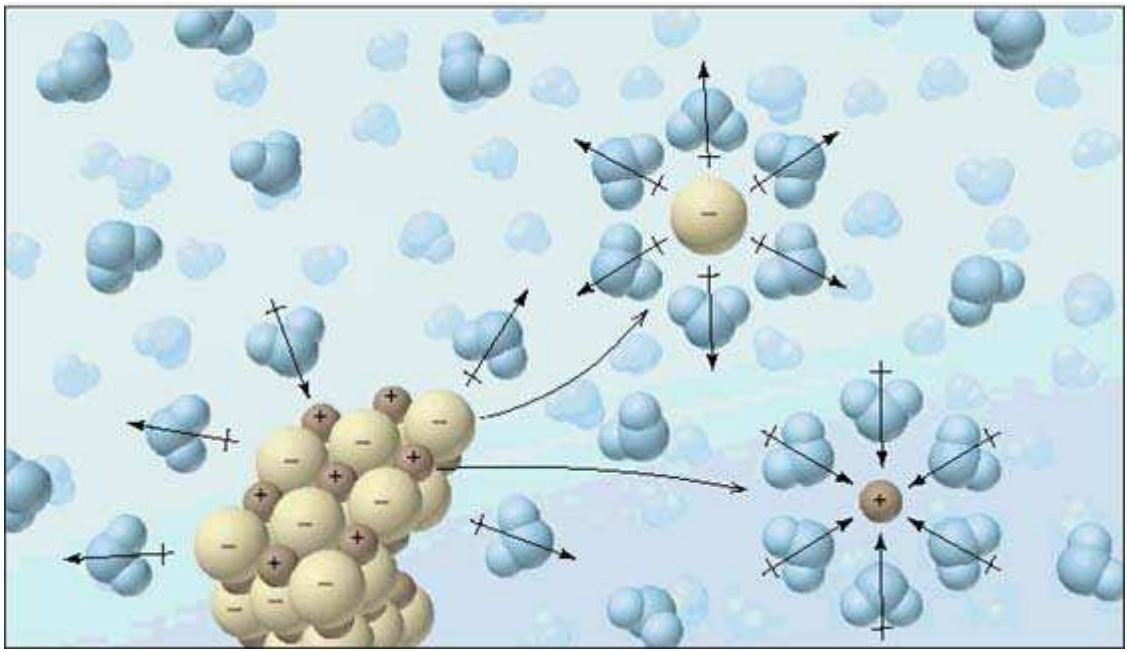
C



D



La Dissoluzione di Composti Ionici



Quando un composto ionico si scioglie in acqua, le molecole di H_2O separano, circondano, e disperdono gli ioni nel liquido.

I dipoli dell'H_2O si orientano con l'estremo negativo verso gli ioni positivi e quelli positivi verso gli ioni negativi, solvatandoli.

La Solubilità di Composti Ionici in Acqua

La solubilità di composti ionici in acqua dipende dall'entità relativa delle forze elettrostatiche tra ioni nel composto ionico e le forze attrattive tra gli ioni e le molecole d'acqua nel solvente. *C'è una tremenda variabilità nella solubilità di composti ionici in acqua!* La solubilità dei cosiddetti composti **insolubili** possono essere molti ordini di grandezza inferiori a quelli detti **solubili** in acqua, per esempio:

Solubilità di NaCl in acqua a 20 °C = 365 *g/L*

Solubilità di $MgCl_2$ in acqua a 20 °C = 542.5 *g/L*

Solubilità di $AlCl_3$ in acqua a 20 °C = 699 *g/L*

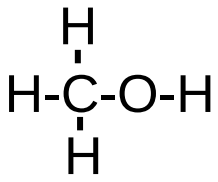
Solubilità di $PbCl_2$ in acqua a 20 °C = 9.9 *g/L*

Solubilità di AgCl in acqua a 20 °C = 0.009 *g/L*

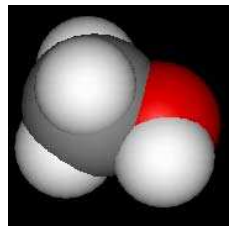
Solubilità di CuCl in acqua a 20 °C = 0.0062 *g/L*

La Solubilità di Composti Covalenti in Acqua

I **composti covalenti** che sono molto solubili in acqua sono quelli contenenti gruppi -OH (detti **polari**) e possono avere forti interazioni polari (elettrostatiche) con l'acqua. Esempi sono composti quali glucosio, saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$); l'alcool etanolo (C_2H_5-OH); e il glicol etilenico ($C_2H_6O_2$) negli anticongelanti.



Metanolo (alcool metilico)



Altri composti covalenti che non contengono un centro polare, o il gruppo -OH, si considerano **nonpolari**, ed hanno scarse o nessuna interazione con le molecole d'acqua. Esempi sono gli idrocarburi di benzina e gasolio. E' ovvio che nelle fuoruscite di petrolio, avendo minore densità, si formerà un velo di idrocarburi sull'acqua,!
Ottano = C_8H_{18} e / o Benzene = C_6H_6

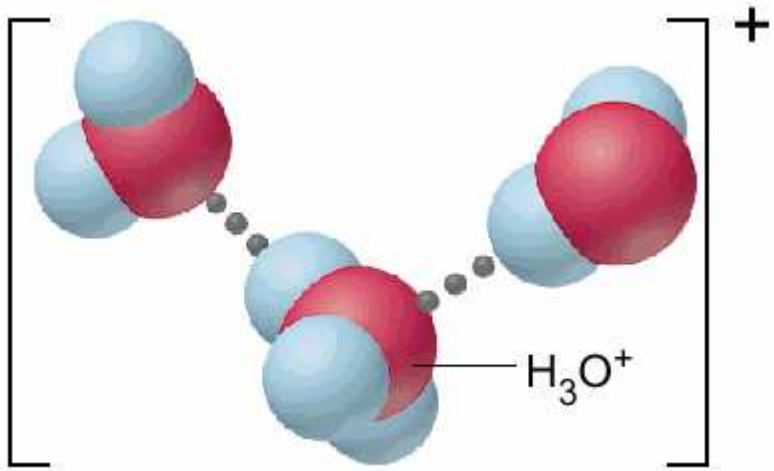
Acidi: Un Gruppo di Molecole Covalenti che Perdono Ioni Idrogeno a Molecole d'Acqua in Soluzione

Quando l'acido iodidrico gassoso si scioglie in acqua, l'attrazione degli atomi di ossigeno delle molecole d'acqua per l'atomo di idrogeno in HI è superiore all'attrazione dello ione ioduro per l'atomo di idrogeno, ed è ceduto alla molecola d'acqua per formare lo *ione idronio* e uno ione ioduro in soluzione . Si può scrivere lo ione idrogeno in soluzione sia come $H^+_{(aq)}$ o come $H_3O^+_{(aq)}$. La presenza di un atomo di H che viene perso facilmente in soluzione caratterizza un **acido** e la soluzione è detta una **soluzione acida**. L'acqua H_2O può anche essere scritta sopra la freccia indicando che il solvente è l'acqua in cui l'HI viene disciolto

$$HI_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$$

$$HI_{(g)} \xrightarrow{H_2O} H^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$$

Il Protone Idratato



La carica dello ione H^+ è fortemente concentrata a causa delle sue piccole dimensioni. In soluzione acquosa, esso forma un legame covalente con la molecola di acqua e esiste come ione H_3O^+ saldamente associato ad altre molecole di H_2O. Sopra, è schematizzato lo ione $H_7O_3^+$.

Acidi Forti e Molarità degli ioni H^+ in Soluzioni Acquose di Acidi

Problema: In soluzione acquosa, ogni molecola di acido solforico perde due protoni per dare due ioni idronio, ed uno ione solfato. Qual è la molarità degli ioni solfato e idronio in una soluzione preparata sciogliendo 155 *g* di acido solforico concentrato in sufficiente acqua da produrre 2.30 *L* di soluzione acida?

***Piano*:** Determinare il numero di moli di $\mathbf{H_2SO_4}$, dividere le moli per il volume per ottenere la molarità dell'acido e dello ione solfato.

La concentrazione dello ione $\mathbf{H_3O^+}$ sarà doppia della molarità dell'acido.

Acidi Forti e Molarità degli Ioni H^+

Soluzione: Due moli di H^+ sono rilasciati per mole di acido:

$$H_2SO_{4(l)} + 2\ H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ H_3O^+_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)}$$

$$\text{moli } H_2SO_4 = 155\ g\ H_2SO_4 \times \frac{1\ mol\ H_2SO_4}{98.09\ g\ H_2SO_4} = 1.58\ mol\ H_2SO_4$$

$$\text{Molarità di } SO_4^{-2} = \frac{1.58\ mol\ SO_4^{-2}}{2.30\ L\ \text{solution}} = 0.687\ M \text{ in } SO_4^{-2}$$

$$\text{Molarità di } H^+ = 2 \times 0.687\ mol\ H^+ / 2.30\ L = 0.597\ M \text{ in } H^+$$

La Reazione di $Pb(NO_3)_2$ e NaI

$$Pb(NO_3)_2 + NaI \rightleftharpoons PbI_2 + 2\,NaNO_3$$

Mescolando soluzioni acquose di nitrato di piombo e ioduro di sodio si forma un precipitato giallo di ioduro di piombo

Reazioni di Precipitazioni : Formazione di un Prodotto Solido

Si realizzano quando due soluzioni acquose vengono mescolate con formazione di un composto insolubile. Ecco alcuni esempi di come si prevede il risultato del mescolamento di due diverse soluzioni.

$$Pb(NO_3)_{2(aq)} + NaI_{(aq)} \rightarrow Pb^{+2}{}_{(aq)} + 2\ NO_3{}^{-}{}_{(aq)} + Na^{+}{}_{(aq)} + I^{-}{}_{(aq)}$$

Quando si mescolano le soluzioni, gli ioni si possono ricombinare nel modo in cui sono entrati in soluzione, oppure possono scambiarsi tra loro. In questo caso si può formare nitrato di piombo e ioduro di sodio, o ioduro di piombo e nitrato di sodio. Per determinare cosa succede si valutano le regole di solubilità. Lo Ioduro di Piombo è tra questi l'unico sale ad essere poco solubile, e si formerà perciò un precipitato.

$$Pb(NO_3)_{2(aq)} + 2\ NaI_{(aq)} \rightarrow \mathbf{PbI_{2(s)}} + 2\ NaNO_{3(aq)}$$

Regole di Solubilità per i Composti Ionici in Acqua

Composti Ionici Solubili

1. Tutti i composti comuni degli ioni del Gruppo 1A(I) (Na^+,K^+, ecc.) e di ammonio (NH_4^+) sono solubili.
2. Tutti i nitrati comuni (NO_3^-), acetati (CH_3COO^-), e molti perclorati (ClO_4^-) sono solubili.
3. Tutti i cloruri comuni (Cl^-), i bromuri (Br^-), e gli ioduri (I^-) sono solubili, *eccetto quelli di* Ag^+, Pb^{2+}, Cu^+, e Hg_2^{2+}.
4. Tutti i solfati comuni (SO_4^{2-}) sono solubili, *eccetto quelli di* Ca^{+2}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, e Pb^{2+}.

Composti Ionici Insolubili

1. Tutti gli idrossidi metallici comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A (1) e quelli più grandi del Gruppo 2A(2) (partendo da Ca^{2+}).
2. Tutti i carbonati (CO_3^{2-}) e i fosfati (PO_4^{3-}) comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A(1) e NH_4^+.
3. Tutti i solfuri comuni sono insolubili, *eccetto* quelli del Gruppo 1A(1), del Gruppo 2A(2), e di NH_4^+.

Reazioni di Precipitazione : Quando si Forma il Precipitato?

Se una soluzione di cloruro di potassio viene aggiunta ad una soluzione di nitrato di ammonio, si formerà un precipitato?

$$KCl_{(aq)} + NH_4NO_{3(aq)} \rightarrow K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + NH_4^+{}_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$$

Dallo scambio di cationi e anioni si formerebbe KNO_3 e NH_4Cl.

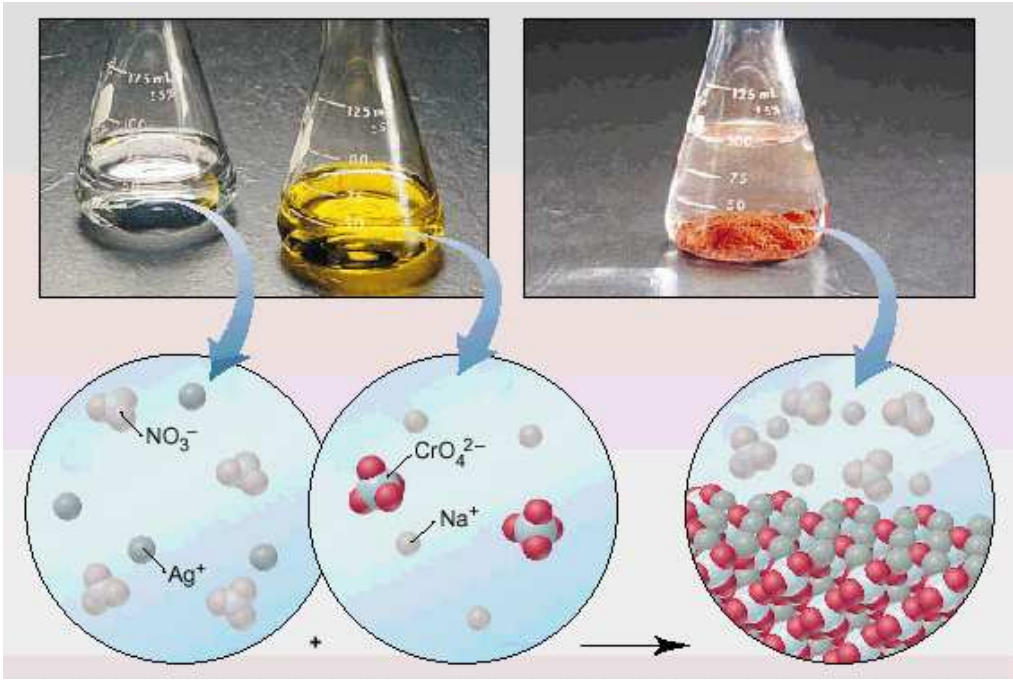
Le regole di solubilità indicano che tutti i possibili prodotti come solubili, per cui non c'è reazione!

$$KCl_{(aq)} + NH_4NO_{3(aq)} \rightarrow \textbf{\textit{Nessuna Reazione!}}$$

Se si mescola una soluzione di solfato di sodio con una di nitrato di bario, si formerà del precipitato? Dalle regole di solubilità si vede che il *solfato di bario è insolubil*e, perciò si formerà un precipitato!

$$Na_2SO_{4(aq)} + Ba(NO_3)_{2(aq)} \rightarrow \boxed{BaSO_{4(s)}} + 2\ NaNO_{3(aq)}$$

Reazione di Precipitazione del sale Ag_2CrO_4 e relative equazioni



Equazione molecolare

$$2AgNO_{3(aq)} + Na_2CO_{4\,(aq)} \rightarrow Ag_2CO_{4(s)} + 2NaNO_{3(aq)}$$

Cromato di argento

Equazione ionica totale

$$2Ag^+_{(aq)} + 2\,NO_{3(aq)} + 2Na^+_{(aq)} + CO_4{}^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Ag_2CO_{4(s)} + 2Na^+_{(aq)} + 2NO_3{}^-{}_{(aq)}$$

Equazione ionica netta

$$2Ag^+_{(aq)} + CO_4{}^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Ag_2CO_{4(s)}$$

Previsione di Reazione di Precipitazione - Scrittura delle Equazioni

Si mescolano soluzioni di Nitrato di Calcio e Solfato di Sodio.

Equazione Molecolare

$$Ca(NO_3)_{2(aq)} + Na_2SO_{4(aq)} \rightarrow CaSO_{4(s)} + NaNO_{3(aq)}$$

Equazione Ionica Totale

$$Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ NO_3^-{}_{(aq)} + 2\ Na^+_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{4(s)} + 2\ Na^+_{(aq)} + 2\ NO_3^-{}_{(aq)}$$

Equazione Ionica Netta

$$Ca^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow CaSO_{4(s)}$$

Si comportano da ioni Spettatori gli ioni **Na^+ e NO_3^-**

Equazioni di Reazioni di Precipitazione

Si formerà un precipitato nella mescolanza di soluzioni di Solfato di Ammonio e Cloruro di Magnesio?

Scambiando gli ioni, non si formeranno precipitati, per cui non avverrà alcuna reazione!

Tutti gli ioni sono ioni spettatori!

Un **acido** è una sostanza che produce ioni H^+ (H_3O^+) quando si scioglie in acqua.

Una **base** è una sostanza che produce ioni OH^- quando si scioglie in acqua.

Acidi e basi sono elettroliti, e la loro forza è valutata in termini di grado di dissociazione in acqua per dare ioni idronio o idrossido. Gli acidi e basi forti si dissociano completamente, e sono ***elettroliti forti***. Acidi e basi deboli si dissociano parzialmente e sono ***elettroliti deboli***.

Reazione Generalizzata tra un Acido e una Base

$$HX\ (aq) + MOH\ (aq) \rightarrow MX\ (aq) + H_2O\ (L)$$

Acido + Base → Sale + Acqua

$$2\ HCl_{(aq)} + Ba(OH)_{2(aq)} \rightarrow BaCl_{2(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

$$2H^+_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Ba^{2+}_{aq)} + 2Cl^-_{(aq)} + 2H_2O_{(l)}$$

$$2H^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2\ H_2O_{(l)}$$

Comportamento di Elettroliti Forti e Deboli

A Elettrolita Forte

A) Gli elettroliti **forti** includono i composti ionici solubili, gli acidi forti, e le basi forti. Questi si dissociano completamente in ioni, per cui conducono molta corrente.

B) Gli elettroliti **deboli** includono gli acidi deboli e le basi deboli. Si dissociano solo parzialmente in ioni, per cui conducono la corrente parzialmente.

B Elettrolita Debole

$$HNO_{3(l)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow H_3O^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)}$$

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

Acidi e Basi Comuni

Acidi

Forti

Acido cloridrico, HCl
Acido bromidrico, HBr
Acido iodidrico, HI
Acido Nitrico, HNO_3
Acido Solforico, H_2SO 4
Acido Perclorico, $HClO_4$

Deboli

Acido fluoridrico, HF
Acido Fosforico, H_3PO_4
Acido Acetico, CH_3COOH
(o $HC_2H_3O_2$)

Basi

Forti

Idrossido di Sodio, NaOH
Idrossido di Potassio, KOH
Idrossido di Calcio, $Ca(OH)_2$
Idrossido di Stronzio, $Sr(OH)_2$
Idrossido di Bario, $Ba(OH)_2$

Deboli

Ammoniaca, NH_3

Scrittura delle Equazioni Bilanciate per le Reazioni di Neutralizzazione - I

Problema: Scrivere le reazioni chimiche bilanciate (molecolari, ioniche totali, e ioniche nette) per le seguenti reazioni chimiche:

a) idrossido di calcio (aq) e acido iodidrico (aq)

b) idrossido di litio (aq) e acido nitrico (aq)

c) idrossido di bario(aq) e acido solforico (aq)

***Piano*:** Sono tutti acidi o basi forti, perciò mescolandosi formeranno acqua e i corrispondenti sali.

Scrittura delle Equazioni Bilanciate per le Reazioni di Neutralizzazione - I

Molecolare

$$Ca(OH)_2\ (aq) + 2\ HI\ (aq) \rightarrow CaI_2\ (aq) + 2H_2O\ (l)$$

Ionica

$$b)\ Ca^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ I^-\ (aq) \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca^{2+}\ (aq) + 2\ I^-\ (aq) + 2\ H_2O\ (l)$$

Ionica Netta

$$2\ OH^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) \rightarrow 2\ H_2O\ (l)$$

Scrittura delle Equazioni Bilanciate per le Reazioni di Neutralizzazione - II

Molecolare

$$\mathbf{LiOH}\ (aq) + \mathbf{HNO_3}\ (aq) \rightarrow LiNO_3\ (aq) + \mathbf{H_2O}\ (l)$$

Ionica

$$\mathbf{b)}\ \mathbf{Li^+}\ (aq) + \mathbf{OH^-}\ (aq) + \mathbf{H^+}\ (aq) + \mathbf{NO_3^-}\ (aq) \rightarrow$$

$$\rightarrow \mathbf{Li^+}\ (aq) + \mathbf{2\ NO_3^-}\ (aq) + \mathbf{H_2O}\ (l)$$

Ionica Netta

$$\mathbf{OH^-}\ (aq) + \mathbf{H^+}\ (aq) \rightarrow \mathbf{2\ H_2O}\ (l)$$

Scrittura delle Equazioni Bilanciate per le Reazioni di Neutralizzazione - III

Molecolare

$$Ba(OH)_2\ (aq) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow BaSO_4\ (s) + 2H_2O\ (l)$$

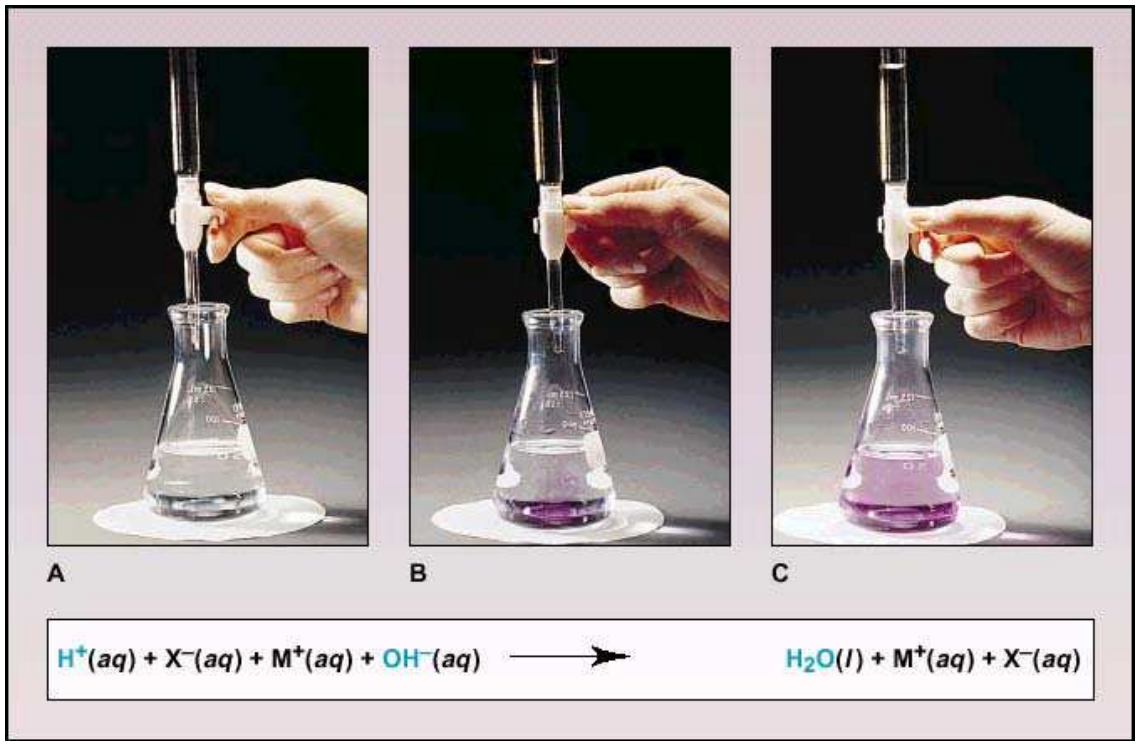
Ionica

b) $$Ba^{2+}\ (aq) + 2\ OH^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) + 2\ SO_4^-\ (aq) \rightarrow Ba^{2+}\ (aq) + 2\ SO_4^-\ (aq) + 2\ H_2O\ (l)$$

Ionica Netta

$$2\ OH^-\ (aq) + 2\ H^+\ (aq) \rightarrow 2\ H_2O\ (l)$$

Titolazione Acido-Base

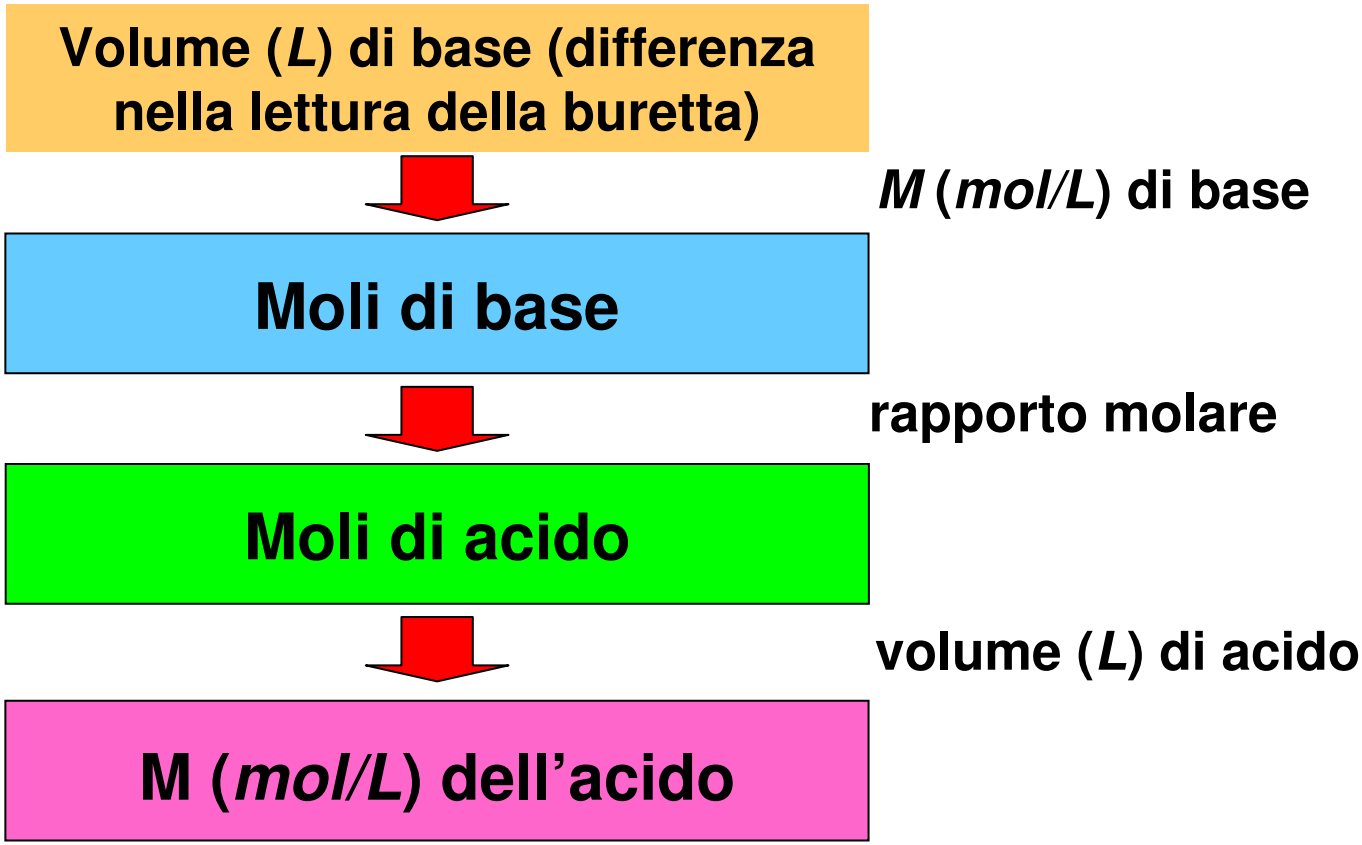


A, Un volume noto di soluzione acida sconosciuta è messo in un recipiente sotto una buretta contenente la soluzione di base standardizzata. Si introduce qualche goccia di indicatore (fenolftaleina- incolore in mezzo acido e rosa in basi). Letta la buretta, si aggiunge la base (ioni OH^-) all'acido (ioni H^+).

B, Vicino alla fine della titolazione, l'indicatore vira al rosa ma ritorna ad incolore se si agita.

C, Al punto di fine, permane OH^- in eccesso, (colore rosa). La differenza tra la lettura finale e quella iniziale della buretta fornisce il volume di base usata.

Determinazione della Concentrazione di un Acido per Titolazione Acido - Base

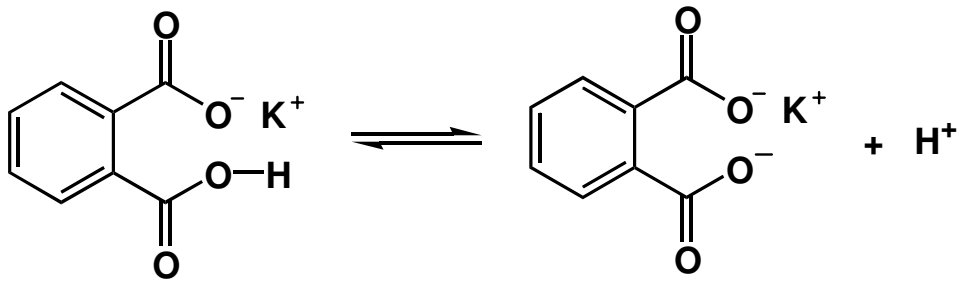


Determinazione della Concentrazione di una Base per Titolazione Acido - Base - I

Problema: Si effettua una titolazione tra idrossido di sodio e idrogenoftalato di potassio (KHP) per standardizzare la soluzione basica, mettendo 50.00 *mg* di KHP in un pallone con poche gocce di un indicatore. Si riempie una buretta con la base, e si legge la buretta che all'inizio indica 0.55 *ml*; alla fine della titolazione si legge sulla buretta il valore di 33.87 *ml*. Stabilire la concentrazione della base?

Piano: Usare la massa molare del KHP (204.2 *g/mol*) per calcolare il numero di moli di acido. Dall'equazione chimica bilanciata, si stabilisce che il rapporto in moli è 1:1, per cui le moli di base sono uguali alle moli di Acido. Il volume è noto dalla differenza nelle letture della buretta, e si può così calcolare la molarità della base.

Soluzione: $HKC_8H_4O_4\,(aq) + OH^-\,(aq) \rightarrow KC_8H_4O_4^-\,(aq) + H_2O(aq)$



Determinazione della Concentrazione di una Base per Titolazione Acido - Base - II

$$\text{moli di KHP} = \frac{50.00\ mg\ \text{KHP}}{\frac{204.2\ g\ \text{KHP}}{1\ mol\ \text{KHP}}} \times \frac{1.00\ g}{1000\ mg} = 0.00024486\ mol\ \text{KHP}$$

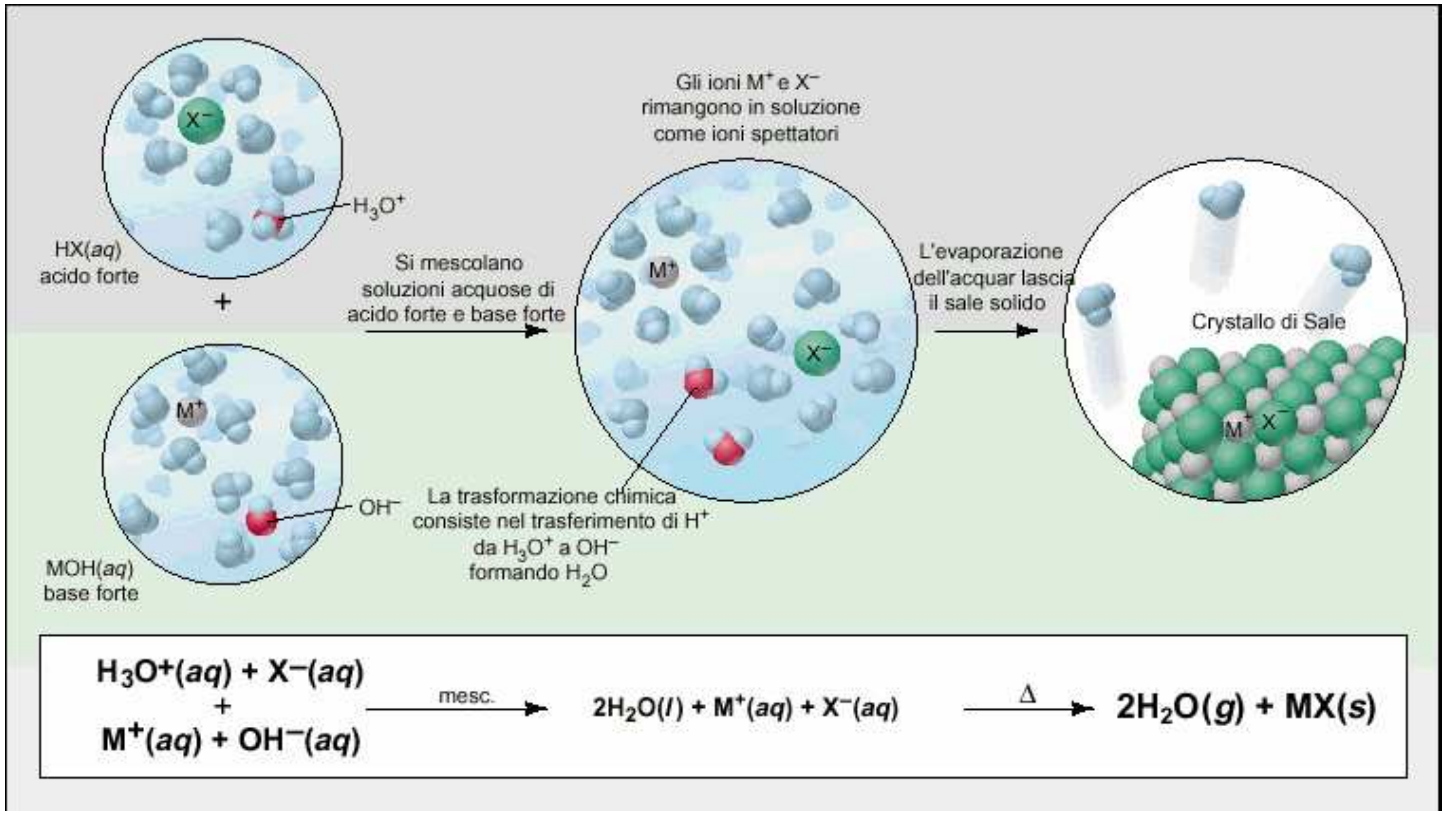
Volume di base = Lettura finale della buretta - lettura iniziale buretta = 33.87 *ml* - 0.55 *ml* = 33.32 *ml* di base

una mole di acido = una mole di base; perciò 0.00024486 *mol* di acido corrispondono a 0.00024486 *mol* di base in un volume di 33.32 *ml*.

$$\text{Molarità della base} = \frac{0.00024486\ mol}{0.03332\ L} = 0.07348679\ moli\ per\ litro$$

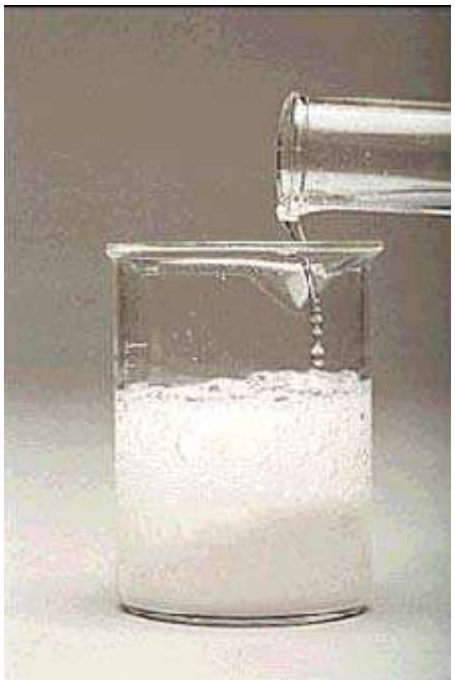
Molarità della base = 0.07349 *M*

Reazione Acid Forte - Base Forte in Acqua su Scala Atomica



Acido + Base ($\rightarrow$ $H^+ + OH^-$) $\rightarrow$ Sale + H_2O

Reazioni di Decomposizione: Si Forma un Prodotto Gassoso



Equazione Molecolare

$$NaHCO_3\,(aq) + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

Equazione ionica totale

$$Na^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)} + CO_2 + H_2O$$

Equazione ionica netta

$$HCO_3^-{}_{(aq)} + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COO^-_{(aq)} + CO_2 + H_2O$$

La reazione tra acidi e carbonati o bicarbonati produce biossido di carbonio gassoso che viene rilasciato dalla soluzione come gas in forma di bolle che si sviluppano dalla soluzione.

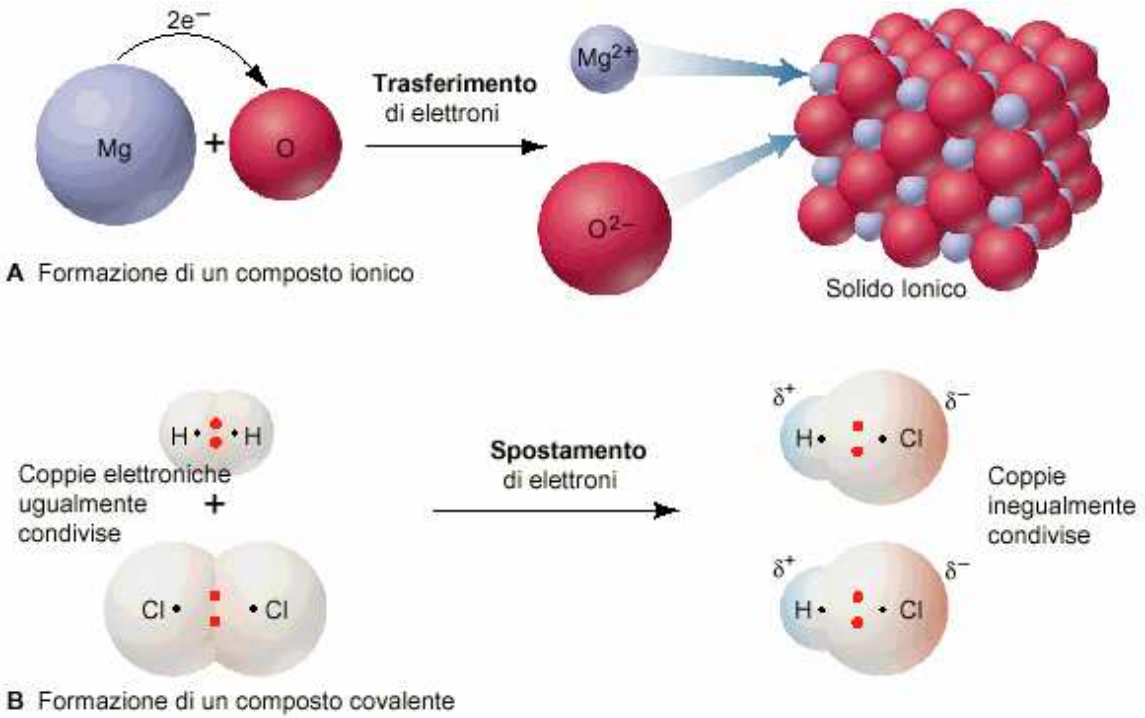
Reazioni di Trasferimento di Elettroni (Redox)

Le reazioni **Redox** sono il terzo e, forse, il più importante di tutti i processi chimici.

Esse includono la formazione di composti a partire dai suoi elementi (e vice versa), tutte le reazioni di combustione, le reazioni che generano elettricità nelle batterie, la produzione di energia nelle cellule, le reazioni che producono importanti prodotti chimici di sintesi.

Aspetti descritti : terminologia essenziale
bilanciamento equazioni redox
relativi calcoli stechiometrici.

Processi di Trasferimento e Spostamento di Elettroni nella Formazione di un Composto



A. Nella formazione del composto ionico MgO, ogni Mg trasferisce due elettroni all'O con relative variazioni di dimensione. Gli ioni Mg^{2+} e O^{2-} risultanti si aggregano a molti altri per formare il composto ionico.

B. Nei reagenti H_2 e Cl_2 le coppie elettroniche sono poste al centro ad indicare che sono ugualmente condivise ($\mu = 0$). Nel composto covalente HCl il Cl (più elettronegativo) attrae la coppia più fortemente di H ($\mu > 0$, composto polare)

Numero di Ossidazione di un Elemento

Il numero di ossidazione (N.O.) di un elemento rappresenta la carica che un elemento assumerebbe se tutti i legami covalenti con cui tale atomo è legato con gli atomi immediatamente vicini venissero rotti eteroliticamente rispettando l'elettronegatività degli atomi.

Notazione :

a) si scrive la carica nella formula del composto sopra il simbolo dell'elemento

+1 -2 H_2O +1 +6 -2 H_2SO_4

b) si impiega il numero romano in parentesi dopo l'elemento.

Fe(III) S(VI)

Regole Generali sul Numero di Ossidazione

1) Per un atomo nella sua forma elementare (Na, O_2 Cl_2, ….) N.O. vale 0

2) Per uno ione di un elemento: N.O. = carica dello ione

3) Il N.O. di ioni solvatati coincide con quello dello ione non solvatato

4) La somma dei valori N.O. per gli atomi in un composto vale zero.

4) La somma dei valori N.O. per gli atomi in uno ione poliatomico è uguale alla carica dello ione.

5) I N.O. degli elettroliti (composti ionici e covalenti polari) si attribuiscono in base alla loro ionizzazione o dissociazione in acqua, anche se parziale

6) Nei composti covalenti il N.O. è attribuito sulla base della polarità dei legami assegnando una totale separazione di carica

7) Il N.O. di un elemento non supera mai se positivo il numero degli elettroni di valenza e se negativo quello complementare al riempimento del livello.

Assegnazione del Numero di Ossidazione (N.O.)

Regole per atomi specifici o gruppi della tabella periodica

1) Per il Gruppo 1A (1): N.O. = +1 in tutti i composti
2) Per il Gruppo 2A (2): N.O. = +2 in tutti i composti
3) Per l'Idrogeno: N.O. = +1 in combinazione con i nonmetalli; N.O. = -1 in combinazione con metalli e boro
4) Per il fluoro: N.O. = -1 in tutti i composti
5) Per l'ossigeno: N.O. = -1 nei perossidi; N.O. = -2 in tutti gli altri composti (eccetto con F)
6) Per il Gruppo 7A (17) N.O. = -1 in combinazione con metalli, nonmetalli (eccetto O), ed gli altri alogeni a Z inferiore nel gruppo.

Numeri di Ossidazione Massimi e Minimi degli Elementi Chimicamente Reattivi dei Gruppi Principali

	+1/-1
1	H

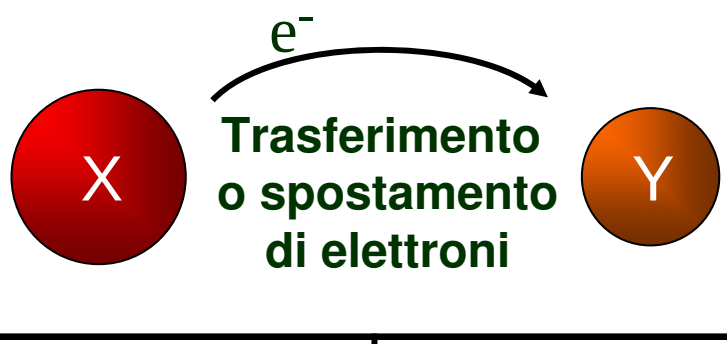
Periodo	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
	+1	+2	+3	+4/-4	+5/-3	+6/-2	+7/-1
2	Li	Be	B	C	N	O	F
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
7	Fr	Ra					

non-metalli

metalloidi

metalli

Il Processo Redox nella Formazione di Composti



X perde l'elettrone(i)	Y acquista l'elettrone(i)
X è ossidato	Y è ridotto
X è l'agente riducente	Y è l'agente ossidante
X aumenta il suo numero d'ossidazione	Y diminuisce il suo numero d'ossidazione

Elementi dei Gruppi Principali

Periodo	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H +1 -1							He
2	Li +1	Be +2	B +3	C +4,+2 -1,-4	N tutte da +5 -3	O -1,-2	F -1	Ne
3	Na +1	Mg +2	Al +3	Si +4,-4	P +5,+3 -3	S +6,+4 +2,-2	Cl -1,+7,+5 +3,+1	Ar
4	K +1	Ca +2	Ga +3, +2	Ge +4,+2 -4	As +5,+3 -3	Se +6,+4 -2	Br -1,+7,+5 +3,+1	Kr +2
5	Rb +1	Sr +2	In +3/+2 +1	Sn +4,+2 -4	Sb +5,+3 -3	Te +6,+4 -2	I -1,+7,+5 +3,+1	Xe +2 +6,+4
6	Cs +1	Ba +2	Tl +3,+1	Pb +4,+2 -1	Bi +3	Po +6,+4 +2,-2,+3	At -1,+7,+5 +3,+1	Rn +2

Metalli di Transizione

Possibili Stati di Ossidazione

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
Sc +3	Ti +4,+3 +2	V +5,+4 +3,+2	Cr +6,+3 +2	+2Mn +7,+6 +4,+3	Fe +3,+2	Co +3,+2	Ni +2	Cu +2,+1	Zn +2
Y +3	Zr +4,+3	Nb +5,+4 +2	Mo +6,+5 +4,+3	Tc +7,+5 +4	Ru +8,+5 +4,+3	Rh +4,+3	Pd +4,+2	Ag +1	Cd +2
La +3	Hf +4,+3	Ta +5,+4 +3	W +6,+5 +4	Re +7,+5 +4	+2Os +8,+6 +4,+3	Ir +4,+3 +1	Pt +4,+2	Au +3,+1	Hg +2,+1

Determinazione del Numero di Ossidazione di un Elemento in un Composto

Problema: Determinare il numero di ossidazione (N.O.) di ciascun elemento nei seguenti composti.
a) cloruro di ferro(III) **b)** biossido di azoto **c)** acido solforico

***Piano*:** Applicare le regole generali, sempre facendo attenzione che la somma dei N.O. in un composto deve essere zero se neutro, e uguale alla carica se ione poliatomico.

***Soluzione*:**

a) $FeCl_3$ Questo composto è costituito da ioni monoatomici. Il N.O. di Cl^- è **-**1, per un totale di -3. Perciò Il N.O. del Fe è **+**3.

b) NO_2 Il N.O. dell'ossigeno è **-2** per un totale di -4. Poiché il N.O. in un composto deve sommare a zero, il N.O. di N è **+**4.

c) H_2SO_4 Il N.O. di H è **+**1, per cui il gruppo SO_4^{2-} deve avere N.O. -2. Poiché il N.O. di ciascun O è **-2 (**pari a –8), S deve avere **+**6.

Identificazione degli Agenti Ossidanti e Riducenti - I

Problema: Identificare l'agente ossidante e riducente nelle seguenti reazioni:

a) $Zn\ (s) + 2\ HCl\ (aq) \rightarrow ZnCl_2\ (aq) + H_2\ (g)$

b) $S_8\ (s) + 12\ O_2\ (g) \rightarrow 8\ SO_3\ (g)$

c) $NiO\ (s) + CO\ (g) \rightarrow Ni\ (s) + CO_2\ (g)$

***Piano*:** assegnare prima il N.O. ad ogni atomo (o ione) in base alle regole. Il reagente è l'**agente riducente** se contiene un atomo che è ossidato (con aumento del N.O. nella reazione). Il reagente è l'**agente ossidante** se contiene un atomo che viene ridotto (il N.O. diminuisce).

***Soluzione*:**

a) Assegnando i numeri di ossidazione :

$$\overset{0}{Zn}(s) + 2\ \overset{+1\ -1}{HCl}(aq) \rightarrow \overset{+2\ \ -1}{ZnCl_2}\ (aq) + \overset{0}{H_2}\ (g)$$

HCl è l'agente **ossidante**, e **Zn** è l'agente **riducente**!

Identificazione degli Agenti Ossidanti e Riducenti - II

b) Assegnando i numeri di ossidazione: S [0] → S[+6]

S si ossida

$$\overset{0}{S_8} + 12\,\overset{0}{O_2} \rightarrow 8\,\overset{+6\ -2}{SO_2}$$

O [0] → O [-2]

O si riduce

S_8 è l'agente **riducente e O_2** è l'agente **ossidante**

c) Assegnando i numeri di ossidazione: C [+2] → C [+4]

Cl si ossida

$$\overset{+2}{NiO} + \overset{+2}{CO} \rightarrow \overset{+4}{CO_2} + \overset{0}{Ni}$$

(-2 su NiO, -2 su CO, -2 su CO_2)

Ni [+2] → Ni [0]

Ni si riduce

CO è l'agente **riducente e NiO** è l'agente **ossidante.**

Coppie Ossido-Riduttive

La relazione che definisce una coppia ossido-riduttiva è :

$$\text{Ossidante (Ox)} + n\,e^- \rightleftarrows \text{Riducente (Red)}$$

(due specie che differiscono per il N.O. di un elemento (scambiano e^-)).
La definizione è analoga a quella della coppia acido-base coniugata [due specie che differiscono per un protone (scambiano H^+)].

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad Pb(IV) + 2\,e^- \rightleftarrows Pb(II)$$

$$2\,H^+ + e^- \rightleftarrows H_2\uparrow \qquad NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$$

Le reazioni di scambio elettronico sono spesso (ma non sempre) veloci e in questi casi gli equilibri redox si instaurano rapidamente.

Bilanciamento di Equazioni REDOX : Metodo del Numero di Ossidazione

Fase 1) Assegnare i numeri di ossidazione a tutti gli elementi nella equazione.

Fase 2) In base alle variazioni dei numeri di ossidazione, identificare le specie ossidate e ridotte.

Fase 3) Calcolare il numero di elettroni perso nell'ossidazione e acquistati nella riduzione dalle variazioni di N.O.. Tracciare delle linee di congiunzione tra questi atomi per indicare lo scambio di e^-.

Fase 4) Moltiplicare uno o entrambi questi numeri per i giusti fattori per uguagliare gli elettroni persi con quelli acquistati, e usare i fattori come coefficienti di bilanciamento.

Fase 5) Completare il bilanciamento delle cariche e degli atomi, e infine aggiungere gli stati di aggregazione.

Esempio di Bilanciamento REDOX - I

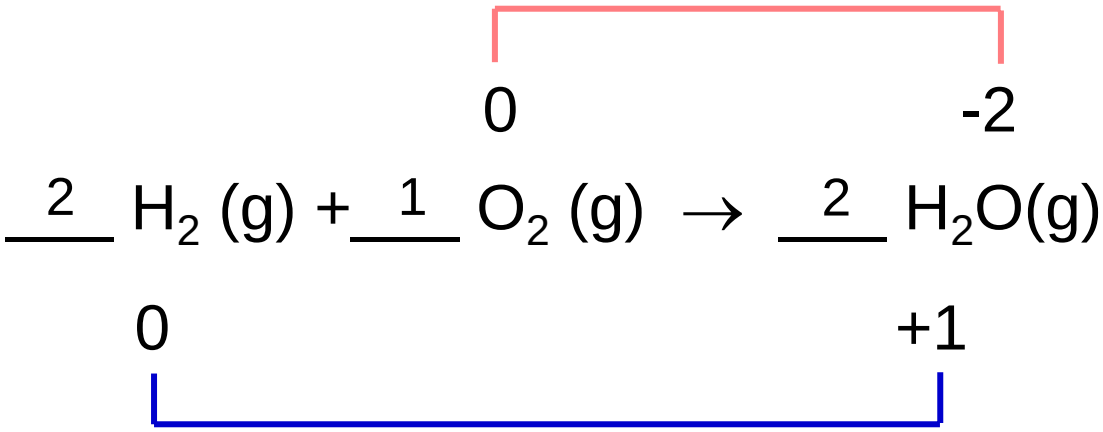
$$\_\_\_\ H_2\ (g) + \_\_\_\ O_2\ (g) \rightarrow \_\_\_\ H_2O(g)$$

Fase 1: identificare cosa si ossida/riduce scrivendo il N.O. di ciascun elemento sopra i reagenti e prodotti.

$$\_\_\_\ H_2\ (g) + \_\_\_\ O_2\ (g) \rightarrow \_\_\_\ H_2O(g)$$

Tracciare le linee di connessione tra gli elementi che subiscono la REDOX nei reagenti e prodotti.

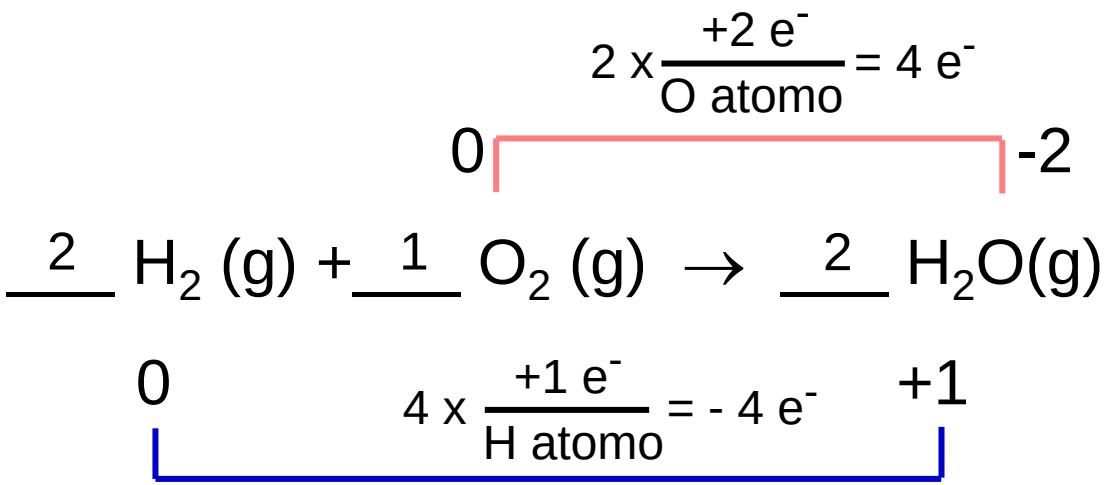
REDOX - Esempio 1 (cont.)



Fase 2: Bilanciare solo gli elementi implicati nella REDOX. In questo caso si fa mettendo un 2 come coefficiente di H_2 e H_2O.

(-2-0)x2 = -4 per l'O da cui (+1-0)x4 = +4 per l'H.

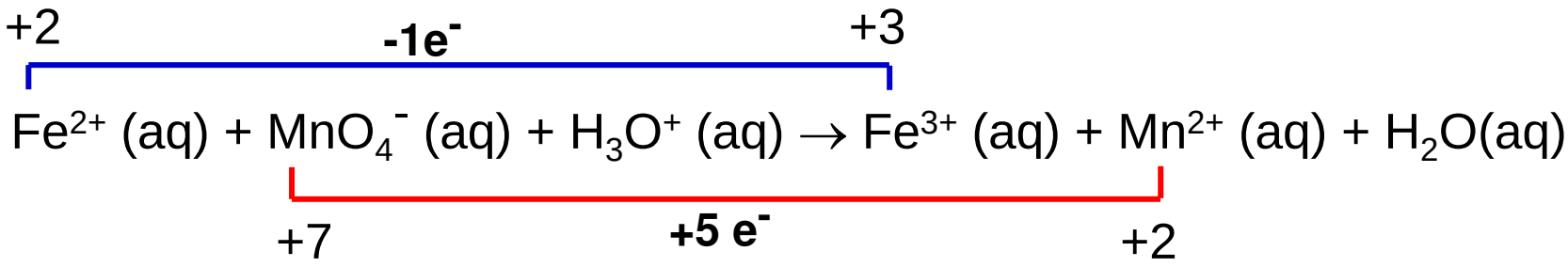
REDOX - Esempio 1 (cont.)



Fase 3: Ora verificare il bilancio di carica. Il numero di elettroni persi dall'agente riducente deve uguagliare quello degli elettroni acquistati dall'agente ossidante.

Ciò è automatico in questo semplice esempio.

Bilanciamento REDOX - Esempio II



Moltiplicare Fe^{2+} e Fe^{3+} per 5 per correggere per gli elettroni acquistati dal manganese.

$$5\ Fe^{+2} + MnO_4^- + H_3O^+ \rightarrow 5\ Fe^{+3} + Mn^{+2} + H_2O$$

La fase successiva consiste nel bilanciare i restanti elementi, cioè l'idrogeno e l'ossigeno.

Bilanciamento REDOX - Esempio II (cont.)

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + x\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + y\ H_2O$$

Si possono usare le relazioni Algebriche per determinare i coefficienti incogniti. Sia x il coefficiente sull'idronio, e sia y il coefficiente prima dell'acqua:

bilanciamento H : $3\ x = 2\ y$

bilanciamento O : $4 + x = y$

La 1ª equazione ha soluzione $x = 2y/3$. Inserendola nella 2ª equazione:

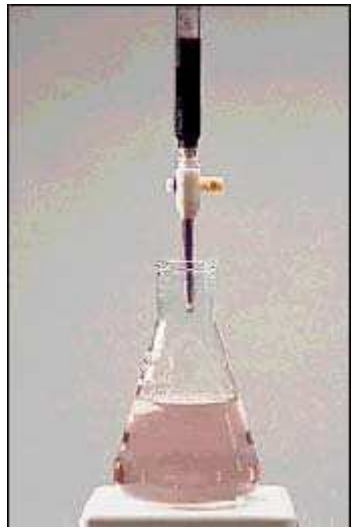
$4 + 2y/3 = y$, cioè, $4 = y/3$, e $y = 12$.

Reinserendo $y = 12$ nella prima equazione, $x = 8$

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \rightarrow 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12\ H_2O$$

Titolazioni Redox

L'agente ossidante nella buretta, $KMnO_4$, è molto colorato, per cui serve anche da indicatore. Quando reagisce con l'agente riducente $C_2O_4^{2-}$ nella beuta, il suo colore passa dal porpora scuro a quasi incolore (sinistra). quando tutto il $C_2O_4^{2-}$ è ossidato, l'ultima goccia di $KMnO_4$ rimane non reagita e fa virare la soluzione al porpora chiaro (destra), indicando la fine della titolazione.



Equazione ionica netta :

+7 +3 +2 +4

$$2MnO_4^-{}_{(aq)} + 5C_2O_4^{2-}{}_{(aq)} + 16H^+{}_{(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}{}_{(aq)} + 10CO_{2(g)} + 8H_2O_{(l)}$$

Numero di Ossidazione Formale del Carbonio in Composti Organici

- Il carbonio nei composti organici presenta tutti gli stati di ossidazione, dal più basso (-4 nel metano) al più alto (+4 del biossido di carbonio).
- L'attribuzione è formale basata sulla polarità dei legami.

-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
CH_4	RCH_3	R_2CH_2	R_3CH	R_4C				
CH_3M	RCH_2M	R_2CHM	R_3CM					
	$CH_3^{(.)}$	$RCH_2^{(.)}$	$R_2CH^{(.)}$	$R_3C^{(.)}$				
		$CH_3^{(+)}$	$RCH_2^{(+)}$	$R_2CH^{(+)}$	$R_3C^{(+)}$			
	$H_3C\text{-}C$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$	$H_2C{=}C{=}CH_2$				
		CH_3X	RCH_2X	R_2CHX	R_3CX			
				CH_2X_2	$RCHX_2$	R_2CX_2		
				CH_2Y	$RCHY$	R_2CY		
						HCX_3	RCX_3	CX_4
						$HCXY$	$RCXY$	CY_2

M: Metallo; X: -Alogeno, -OH, -OR, -NH_2, -NR_2; Y: =O, =NR, =S.

Reazioni Redox Organiche

STATO DI OSSIDAZIONE

Per determinare lo stato di ossidazione di un composto inorganico, si assume di conoscere quello di tutti gli elementi meno uno e si ricava quello incognito per differenza a zero (se il composto è neutro) o alla carica posseduta (se ionico).

Esempio, in $KMnO_4$, K è +1, ogni O è -2 (per un totale di -8), perciò Mn è +7.

Con i composti organici si opera analogamente, ma il carbonio è quasi sempre l'elemento sconosciuto, con N.O. variabili tra -4 (CH_4) e +4 (CCl_4). Se la molecola è composta da più atomi di carbonio, il calcolo del N.O. deve farsi per ognuno con la difficoltà di avere quindi più N.O. incogniti. Si risolve il problema considerano che:

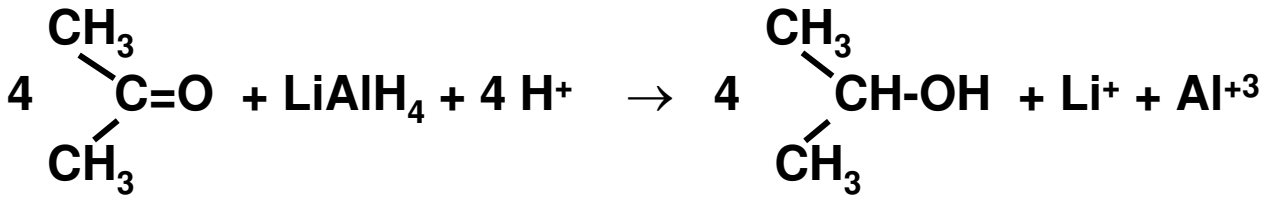
1. Non si può determinare un valore assoluto per lo stato di ossidazione.
2. Sono importanti in una reazione solo i *cambi* di stato di ossidazione, per cui il valore assoluto non è necessario.

Reazioni Redox Organiche

Regole adottate:

1. Agli elementi diversi dal carbonio si assegnano gli usuali numeri di ossidazione: H: +1; O: -2; alogeni: -1; per cui il gruppo OH: -1. Si riconoscono però i casi in cui questi elementi possono avere altri N.O.: gli idruri come $LiAlH_4$ (H: -1), perossidi come H_2O_2 (O: -1), o gli elementi (Cl_2, H_2, O_2: 0).
2. Scelto un particolare carbonio di interesse (in genere quello che varia nella reazione), si assegna un N.O. di 0 a tutti gli altri carboni (anche se non lo sono). Si calcola il N.O. del carbonio di interesse con l'approccio del complemento a 0.

Esempio: Nella reazione sotto indicata di riduzione di un chetone ad alcool varia solo il N.O. del carbonio centrale (legato all'ossigeno). Si deduce che questo è *ridotto* da +2 a 0, equivalente al trasferimento di 2 elettroni.



Esempio di Reazione Redox Organica

Stati di ossidazione dei C nell'Acetone

N°C	atomi connessi	Somma N.O.connessi	Stato ossidazione C
1	3H, 1C	1(+1) + 1(0) = +3	-3
2	2C, 1O	1(0) + 1(-2) = -2	+2
3	3H, 1C	3(+1) + 1(0) = +3	-3

Stati di ossidazione dei C nel 2-Propanolo

N°C	atomi connessi	Somma N.O.connessi	Stato ossidazione C
1	3H, 1C	3(+1) + 1(0) = +3	-3
2	2C, 1H, 1OH	2(0) + 1(+1) + 1(-1) = 0	0
3	3H, 1C	3(+1) + 1(0) = +3	-3

Per il bilancio stechiometrico si utilizzano le semireazioni:

$$LiAlH_4 \rightarrow 4H^+ + 8e^- + Li^+ + Al^{+3} \quad \text{ossidazione}$$

$$CH_3COCH_3 + 2e^- + 2\,H^+ \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3 \quad \text{riduzione (x 4)}$$

$$4\,CH_3COCH_3 + LiAlH_4 + 4H^+ \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + Li^+ + Al^{+3}$$

Le Maggiori Classi di Reazioni Chimiche

- Calcoli di Reagenti e Prodotti nei Processi di Precipitazione, Acido-Base, e Redox

- Reazioni Reversibili : Introduzione all'Equilibrio Chimico

Tipi di Reazioni Chimiche - I

I) Reazioni di Combinazioni che sono reazioni redox

- **a) Un metallo e un nonmetallo formano un composto ionico**
- **b) Due nonmetalli formano un composto covalente**
- **c) Combinazione di un elemento e un composto**

II) Reazioni di combinazione che non sono reazioni redox

- **a) Un ossido metallico e un nonmetallo formano un composto ionico con un anione poliatomico**
- **b) Ossidi metallici e acqua formano basi**
- **c) Ossidi nonmetallici e acqua formano acidi**

III) Reazioni di decomposizione

- **a) Decomposizione Termica**
  - i) Molti composti ionici con ossoanioni formano un ossido metallico e un nonmetallo gassoso
  - ii) Molti ossidi metallici, clorati, perclorati rilasciano ossigeno
- **b) Decomposizione elettrolitica.**

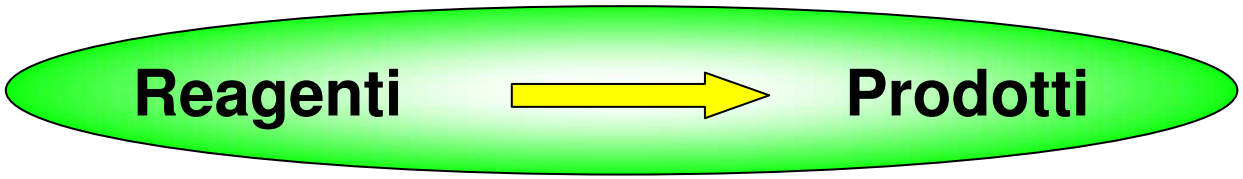
Tipi di Reazioni Chimiche - II

IV) Reazioni di Spostamento

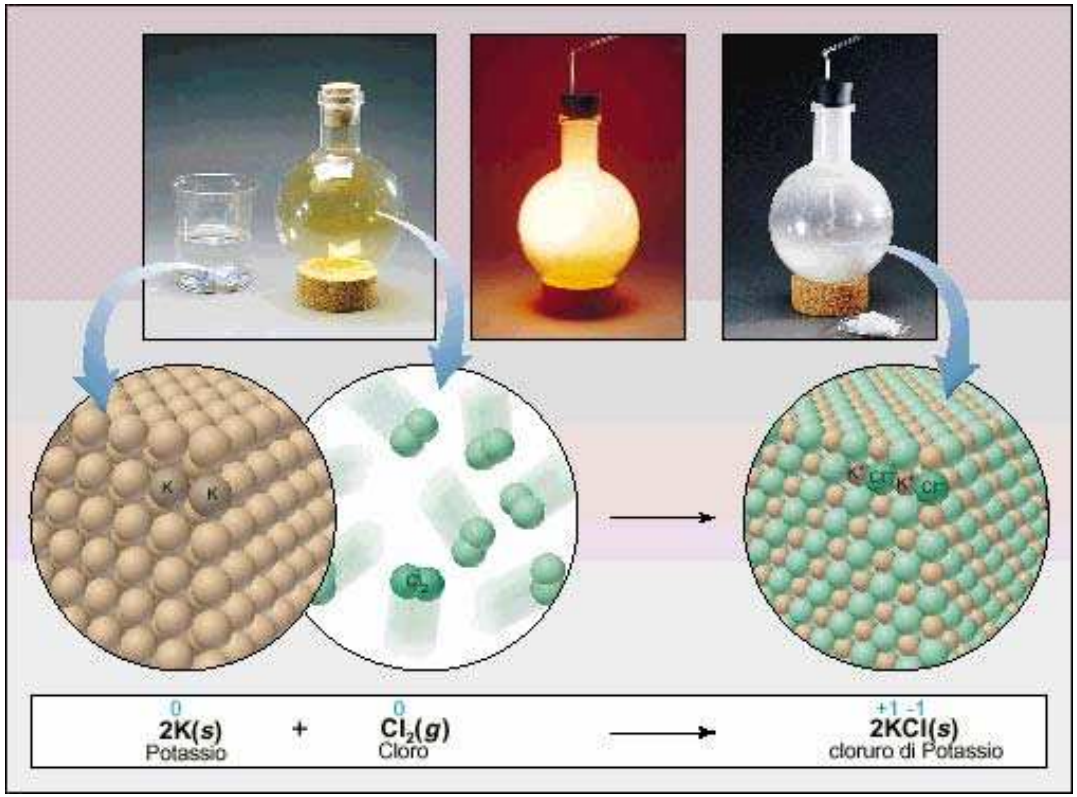
- **a) Reazioni di (Singolo) Spostamento - Serie di Attività dei Metalli**
  - i) Un metallo sposta l'idrogeno dall'acqua o da un acido
  - ii) Un metallo sposta un ione di un altro metallo dalla soluzione
  - iii) Un alogeno sposta uno ione alogenuro dalla soluzione
- **b) Reazioni di Doppio Spostamento -**
  - i) nelle reazioni di precipitazione : Si forma un precipitato
  - ii) nelle reazioni acido-base : Acido + Base formano un sale & acqua
  - iii) nelle reazioni di scambio di legante : un legante attacca un catione

V) Reazioni di Combustione - Sono tutti Processi Redox

- **a) La combustione di un elemento con O_2 a formare ossidi**
- **b) La combustione di idrocarburi a dare H_2O e CO_2**



Reazioni di Metalli con Nonmetalli per Formare Composti Ionici – Reazioni REDOX



3 punti di vista di una reazione di combinazione del potassio metallico con il nonmetallo Cloro per formare il composto ionico solido KCl.
In alto ciò che si vede in laboratorio.
Le frecce aprono su una visione su scala atomica (le sfere più scure individuano la stechiometria).

In basso l'equazione redox bilanciata con i relativi numeri di ossidazione.

Reazioni di Metalli con Nonmetalli per Formare Composti Ionici – Reazioni REDOX

Metalli Alcalini e alcalino terrosi con gli alogeni

$$2\ Na(s) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ NaCl(s)$$

$$Ba(s) + Br2\ (l) \rightarrow BaBr_2\ (s)$$

Un metallo e un nonmetallo (ossigeno) per formare composti ionici

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s)$$

$$4\ K(s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ K_2O(s)$$

Metalli con i nonmetalli zolfo e azoto

$$16\ Fe(s) + 3\ S_8 \rightarrow 8\ Fe_2S_3\ (s)$$

$$3\ Ca(s) + N_2\ (g) \rightarrow Ca_3N_2\ (s)$$

Due Nonmetalli si Combinano per Formare un Composto Covalente Binario - Reazione REDOX

Alogeni e nonmetalli

$N_2\ (g) + 3\ Cl_2\ (g) \rightarrow 2\ NCl_3\ (g)$

$P_4\ (s) + 6\ F_2\ (g) \rightarrow 4\ PF_3\ (g)$

$I_2\ (s) + 5\ F_2\ (g) \rightarrow 2\ IF_5\ (l)$

Nitruri e solfuri

$P_4\ (s) + 10\ N_2\ (g) \rightarrow 4\ P_3N_5\ (s)$

$S_8\ (s) + 2\ N_2\ (g) \rightarrow 2\ S_4N_2\ (s)$

$S_8\ (s) + 4\ Br_2\ (l) \rightarrow 4\ S_2Br_2\ (l)$

$8\ P_4\ (s) + 5\ S_8\ (s) \rightarrow 8\ P_4S_5\ (s)$

Molti Elementi si Combinano con Ossigeno per Formare Ossidi

I metalli in combinazione con l'ossigeno

$4\ Na(s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ Na_2O(s)$

$2\ Ca(s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CaO(s)$

$Ti(s) + O_2\ (g) \rightarrow TiO_2\ (s)$

$4\ Al(s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Al_2O_3\ (s)$

I Nonmetalli con ossigeno

$N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g)$

$P_4\ (s) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow P_4O_{10}\ (s)$

$S_8\ (s) + 8\ O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$

$2\ F_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ OF_2\ (g)$

Combinazione di un Composto e un Elemento:

Ossidi & Alogenuri di Nonmetalli Reagiscono con Altro Ossigeno e Alogeni per Formare Ossidi e Alogenuri "Superiori"

1) Ossidi di Nonmetalli con Ossigeno:

$2\ NO(g) + O2\ (g) \rightarrow 2\ NO2\ (g)$

$P_4O_6\ (s) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow P_4O_{10}\ (s)$

$2\ CO(g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g)$

2) Alogenuri di nonmetalli con Alogeni:

$PF_3\ (g) + F_2\ (g) \rightarrow PF_5\ (l)$

$IF_3\ (g) + F_2\ (g) \rightarrow IF_5\ (l)$

$IF_5\ (l) + F_2\ (g) \rightarrow IF_7\ (l)$

$ClF(g) + F_2\ (g) \rightarrow ClF_3\ (g)$

Combinazione di Due Composti - I

1) Ossido Metallico con uno nonmetallico a formare un composto ionico con un anione poliatomico.

$Na_2O(s) + CO_2\ (g) \rightarrow Na_2CO\ 3\ (s)$

$K_2O(s) + SO_2\ (g) \rightarrow K_2SO_3\ (s)$

$CaO(s) + SO_3\ (g) \rightarrow CaSO_4\ (s)$

2) Gli ossidi metallici reagiscono con l'acqua per formare gli idrossidi

$Na_2O(s) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH(aq)$

$BaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ba(OH)2\ (s)$

$2\ Sc_2O_3\ (s) + 6\ H_2O(l) \rightarrow 4\ Sc(OH)_3\ (s)$

$FeO(s) + H_2O(l) \rightarrow Fe(OH)_2\ (s)$

Combinazione di Due Composti - II

3) Gli ossidi di nonmetalli reagiscono con l'acqua a formare acidi.

$CO_2\ (g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3\ (aq)$

$SO_2\ (g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_3\ (aq)$

$3\ NO_2\ (g) + H_2O(l) \rightarrow 2\ HNO_3\ (aq) + NO(g)$

4) Gli idrati derivano dalla reazione di composti anidri (senza acqua) con l'acqua.

$CuSO_4\ (s) + 5\ H_2O(l) \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$

$MgSO_4\ (s) + 7\ H_2O(l) \rightarrow MgSO_4 \cdot 7H_2O(s)$

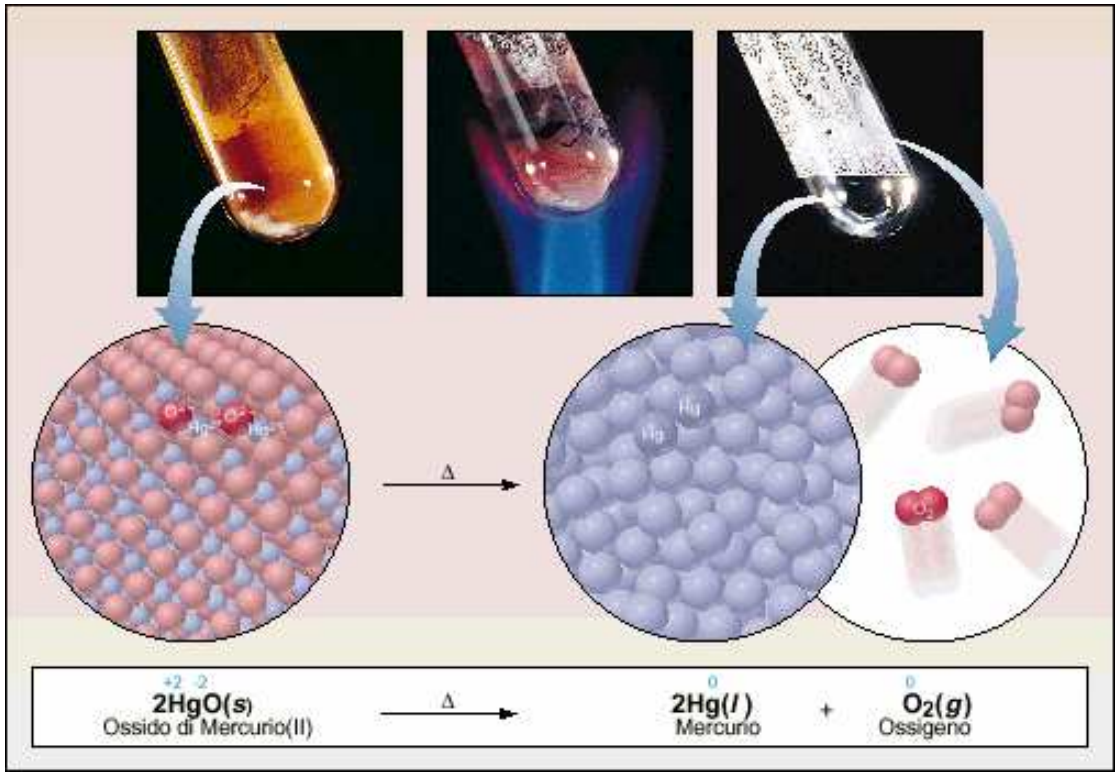
$Na_2CO_3\ (s) + 10\ H_2O(l) \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

5) Reazioni di addizione di derivati organici.

$C_2H_4\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow C_2H_4Cl_2\ (g)$

Etilene + Cloro dicloroetano

Tre Punti di Vista di una Reazione di Decomposizione che Forma Elementi



Riscaldando l'ossido di mercurio(II) solido questo si decompone nei suoi elementi, il mercurio liquido e l'ossigeno gassoso:

- la visione macroscopica di laboratorio (*in alto*);
- l'equazione redox bilanciata *(in basso).*
- la vista su scala atomica, con le sfere più scure che indicano la stechiometria (*in mezzo*);

Reazioni di Decomposizione Termica - I

Carbonati ➡ Ossidi e biossido di carbonio

$Na_2CO_3\ (s) \rightarrow Na_2O(s) + CO_2\ (g)$

$MgCO_3\ (s) \rightarrow MgO(s) + CO_2\ (g)$

Solfiti ➡ Ossidi e biossido di zolfo

$MgSO_3\ (s) \rightarrow MgO(s) + SO_2\ (g)$

$K_2SO_3\ (s) \rightarrow K_2O(s) + SO_2\ (g)$

Ossidi metallici, clorati, e perclorati ➡ Ossigeno

$2\ Na_2O(s) \rightarrow 4\ Na(s) + O_2\ (g)$

$KClO_4\ (s) \rightarrow KCl(s) + 2\ O_2\ (g)$

Reazioni di Decomposizione Termica - II

Idrossidi, idrati, e alcuni ossoacidi ➡ Acqua

$Ca(OH)_2\ (s) \rightarrow CaO(s) + H_2O(g)$

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s) \rightarrow Na_2CO_3\ (s) + 10\ H_2O(g)$

$H_2SO_3\ (l) \rightarrow SO_2\ (g) + H_2O(g)$

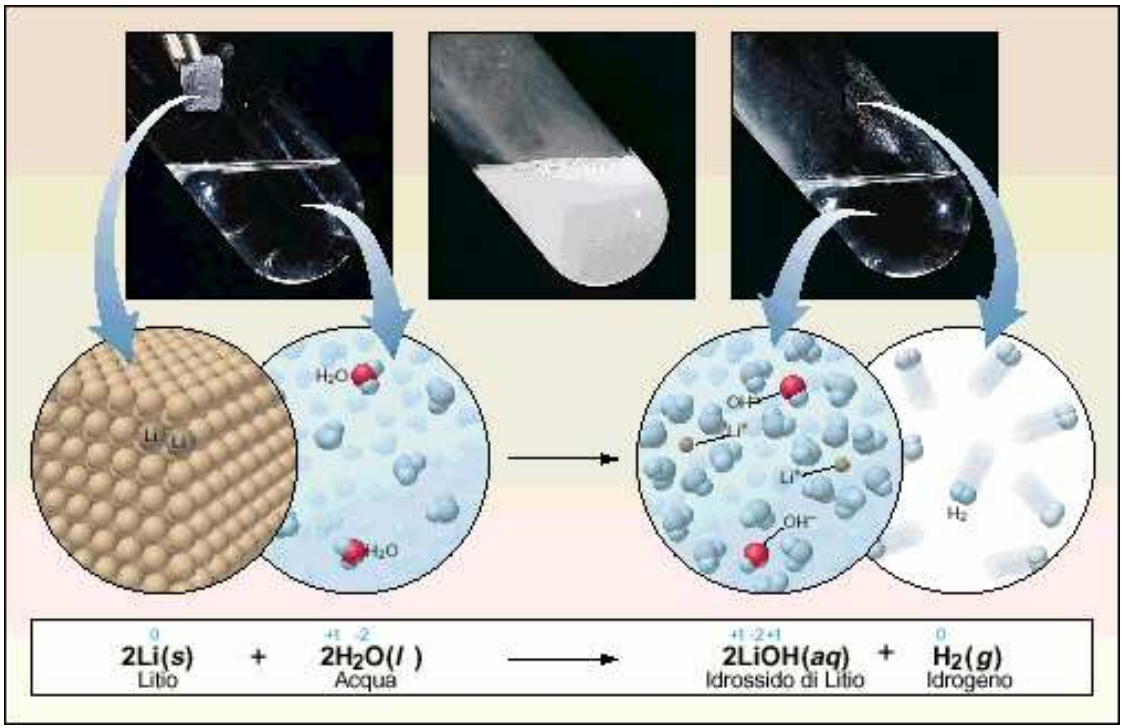
$2\ Fe(OH)_3\ (s) \rightarrow Fe_2O_3\ (s) + 3\ H_2O(g)$

$MgSO_4 \cdot 7H_2O(s) \rightarrow MgSO_4\ (s) + 7\ H_2O(g)$

$H_2CO_3\ (aq) \rightarrow CO_2\ (g) + H_2O(g)$

$2\ NaOH(s) \rightarrow Na_2O(s) + H_2O(g)$

Tre Visioni di una Reazione di Spostamento Singolo



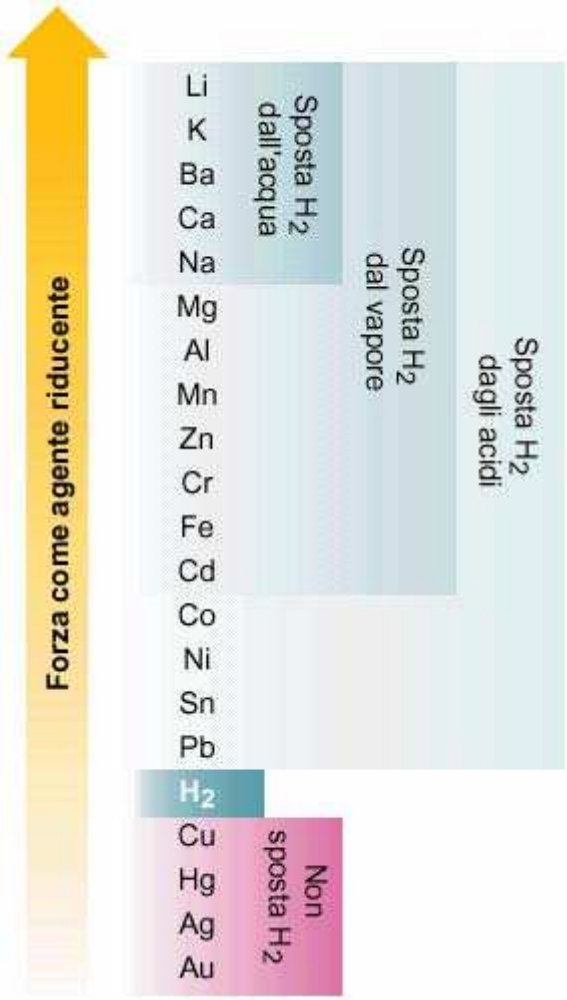
Il Litio sposta l'idrogeno dall'acqua in una reazione vigorosa che forma una soluzione acquosa di idrossido di litio e idrogeno gas.

- la visione macroscopica di laboratorio (*in alto*)*;*
- l'equazione redox bilanciata *(in basso).*

- La visione microscopica a livello atomico (per chiarezza, semplificata in modo da evidenziare le molecole d'acqua implicate (in rosso e blu).

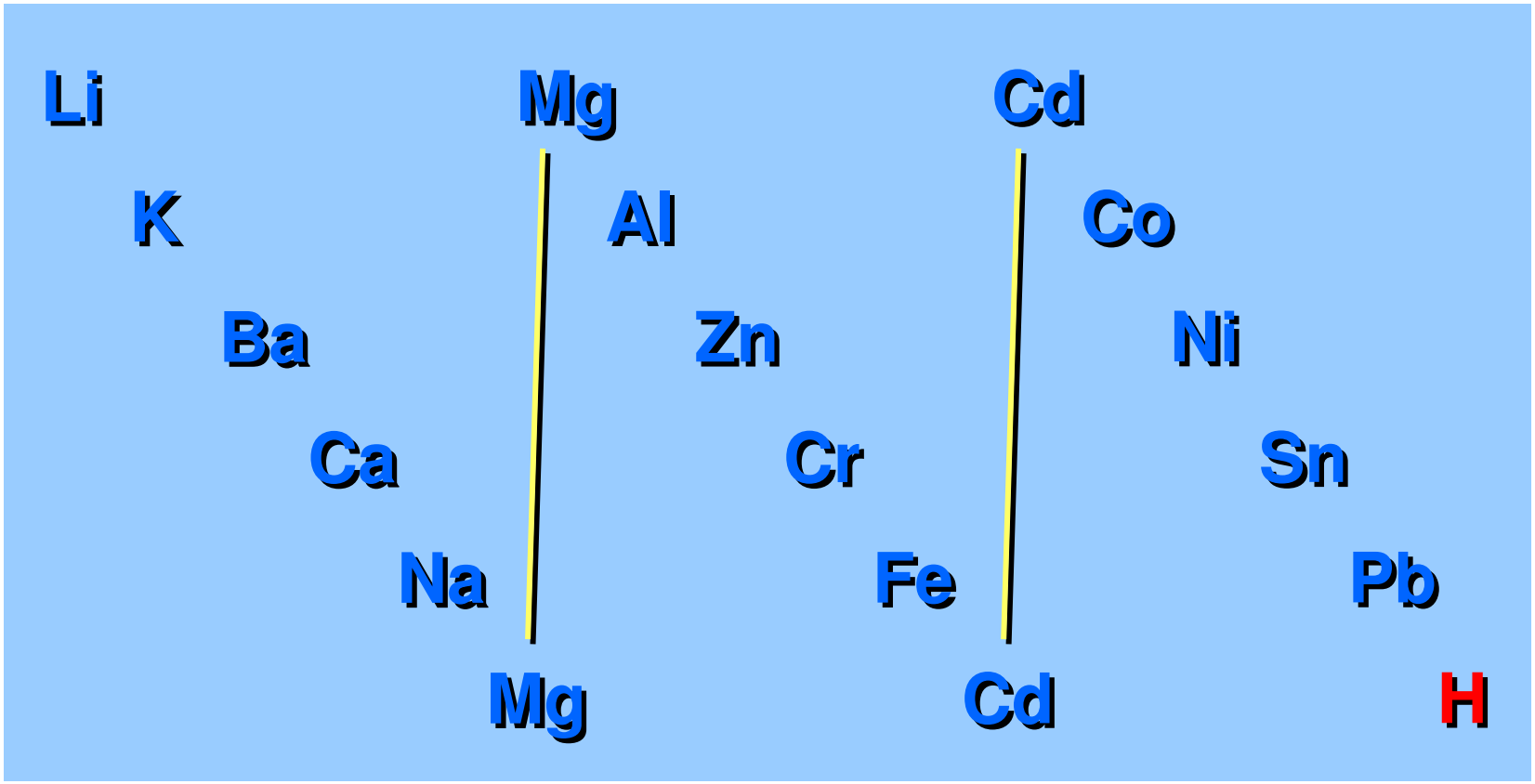
La Serie di Attività dei Metalli

I metalli sono elencati in ordine di potere riducente con i più riducenti in alto e quelli meno riducenti in basso.
(*la sequenza vale nel solvente H_2O*)



I quattro metalli sotto l'idrogeno (talvolta detti metalli nobili) non sono in grado di spostare l'idrogeno da nessuna fonte.

Serie di Attività di Metalli



Attività dei Metalli verso l'Acqua

Metalli che spostano l'idrogeno dall'acqua fredda:

$2\ Cs(s) + 2\ H_2O \rightarrow H_2\ (g) + 2\ CsOH(aq)$

$Ba(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_2\ (g) + Ba(OH)_2\ (aq)$

Metalli che spostano l'idrogeno dal vapore:

$Mg(s) + 2\ H_2O(g) \rightarrow H_2\ (g) + Mg(OH)_2\ (s)$

$2\ Cr(s) + 6\ H_2O(g) \rightarrow 3\ H_2\ (g) + 2\ Cr(OH)_3\ (s)$

$2\ Na(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow H_2\ (g) + 2\ NaOH(aq)$

$Zn(s) + 2\ H_2O(g) \rightarrow H_2\ (g) + Zn(OH)_2\ (s)$

Metalli che Spostano l'Idrogeno dagli Acidi

Reazioni di metalli sopra l'idrogeno nella scala di attività

$Mg(s) + 2\ HCl(aq) \rightarrow MgCl_2\ (aq) + H_2\ (g)$

$Zn(s) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow ZnSO_4\ (aq) + H_2\ (g)$

$2\ Al(s) + 6\ HCl(aq) \rightarrow 2\ AlCl_3\ (aq) + 3\ H_2\ (g)$

$Cd(s) + 2\ HBr(aq) \rightarrow CdBr_2\ (aq) + H_2\ (g)$

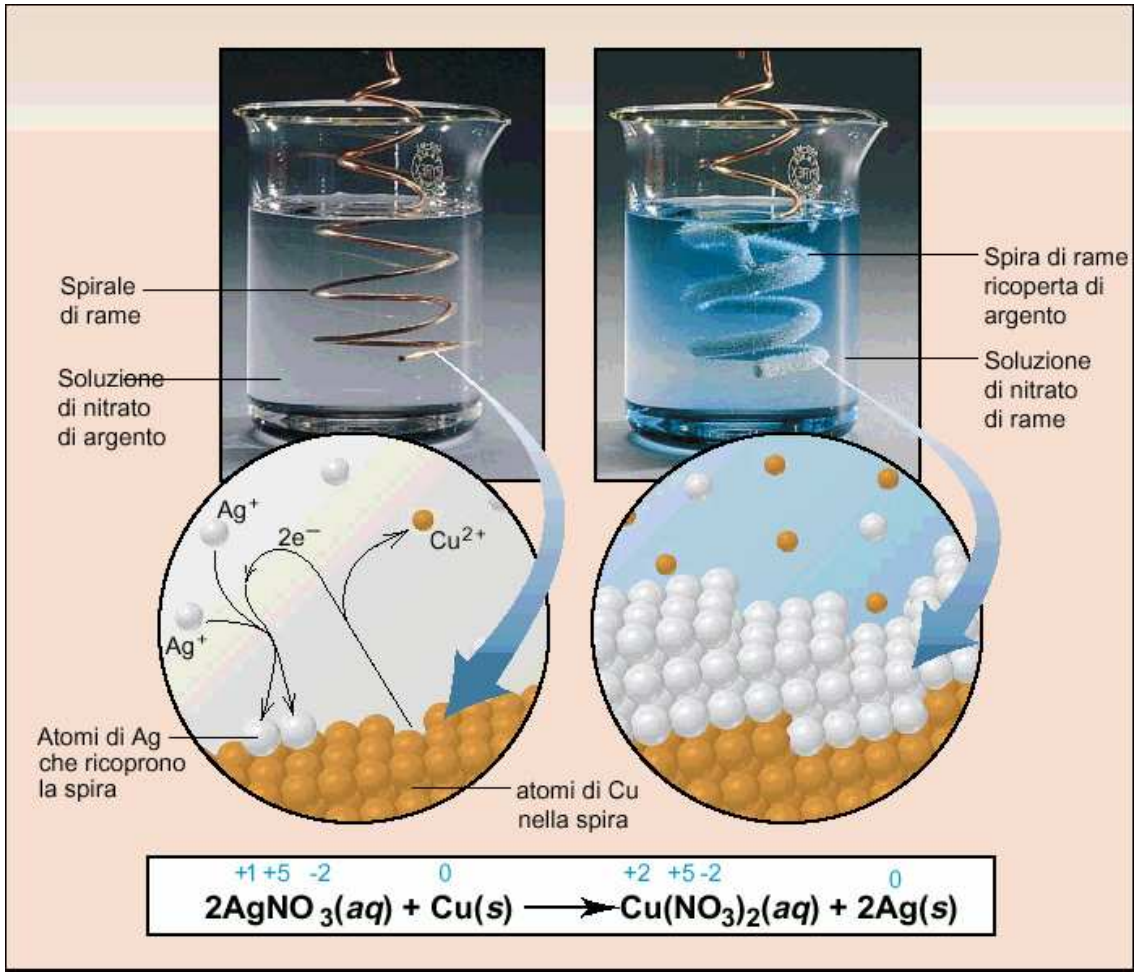
$Sn(s) + 2\ H_2SO_4\ (aq) \rightarrow Sn(SO_4)_2\ (aq) + 2\ H_2\ (g)$

Reazioni di metalli sotto l'idrogeno nella scala di attività

$Cu(s) + HCl(aq) \rightarrow$ Nessuna Reazione!

$Au(s) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow$ Nessuna Reazione!

Spostamento di Ioni Argento in Soluzione da Parte del Rame



Reazioni di Spostamento Semplice - Metalli Spostano Ioni Metallici da Soluzioni

$Ba(s) + Co(NO_3)_2\ (aq) \rightarrow Co(s) + Ba(NO_3)_2\ (aq)$

$Cd(s) + AgNO_3\ (aq) \rightarrow 2\ Ag(s) + Cd(NO_3)_2\ (aq)$

$Mg(s) + Pb(NO_3)_2\ (aq) \rightarrow Pb(s) + Mg(NO_3)_2\ (aq)$

$Al(s) + Ba(NO_3)_2\ (aq) \rightarrow$ Nessuna Reazione

$4\ Cr(s) + 3\ PtCl_4\ (aq) \rightarrow 3\ Pt(s) + 4\ CrCl_3\ (aq)$

$2\ Li(s) + Na_2SO_4\ (aq) + H_2O(l) \rightarrow 2\ NaOH\ (aq) + H_2\ (g) + Li_2SO_4\ (aq)$

$Ca(s) + Hg(NO_3)_2\ (aq) \rightarrow Hg(l) + Ca(NO_3)_2\ (aq)$

Reazioni di Doppio Spostamento (Metatesi)

1) Reazioni di Precipitazione - si forma un prodotto insolubile:

$Pb(NO_3)_2\ (aq) + 2\ NaI\ (aq) \rightarrow PbI_2\ (s) + 2\ NaNO_3\ (aq)$

$Ba(NO_3)_2\ (aq) + Na_2SO_4\ (aq) \rightarrow BaSO_4\ (s) + 2\ NaNO_3\ (aq)$

2) Reazioni di neutralizzazione Acido-base - si forma acqua:

$HCl(aq) + NaOH\ (aq) \rightarrow NaCl\ (aq) + H_2O\ (l)$

$H_2SO_4\ (aq) + Ca(OH)_2\ (s) \rightarrow CaSO_4\ (s) + 2\ H_2O\ (l)$

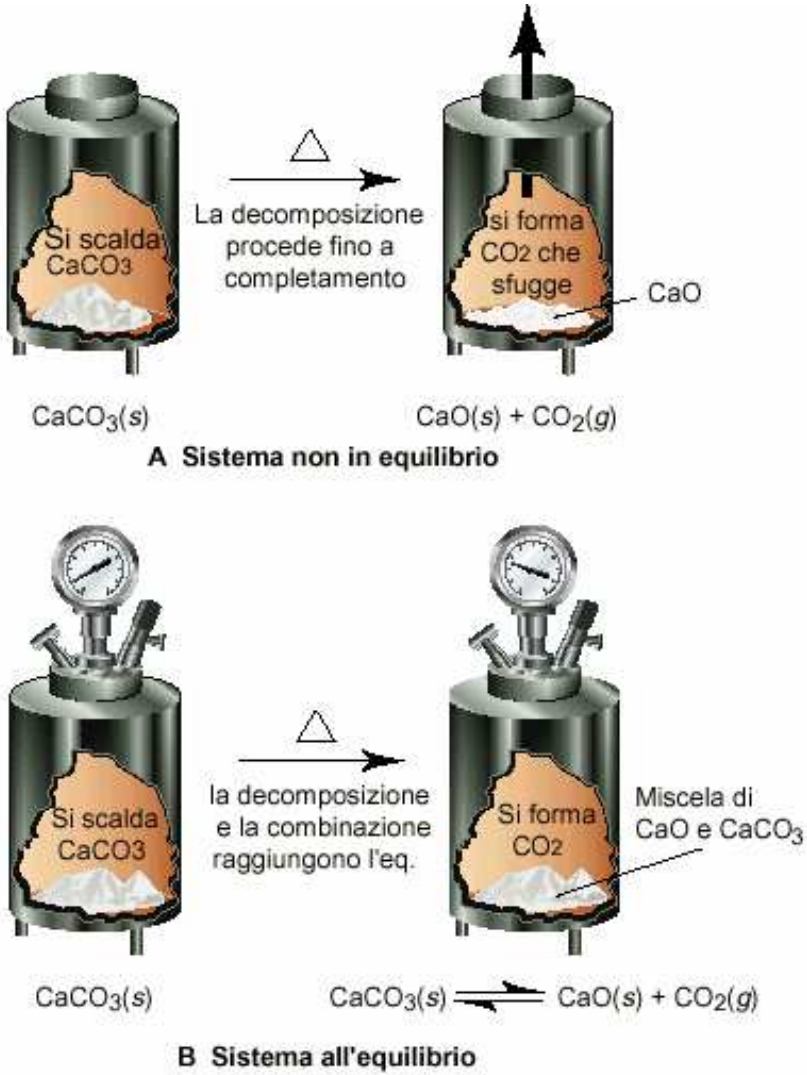
3) Reazioni di sali (carbonato o solfuro) con acidi a formare gas:

$Na_2CO_3\ (aq) + 2\ HBr\ (aq) \rightarrow 2\ NaBr\ (aq) + H_2O\ (l) + CO_2\ (g)$

$K_2SO_3\ (aq) + 2\ HI\ (aq) \rightarrow 2\ KI\ (aq) + H_2O\ (l) + SO_2\ (g)$

Reazioni Reversibili: Introduzione all'Equilibrio Chimico

Le reazioni non si svolgono solo in una direzione, da sinistra a destra, ma possono avvenire anche nella direzione opposta (da destra a sinistra). In molti casi in sistemi chiusi reagenti e prodotti



si trasformano sino a formare una miscela comune (**miscela di equilibrio dinamico**). Questi processi sono classificati come reversibili, mentre i primi sono detti irreversibili.

Reazioni Irreversibili e Reversibili

Ogni reazione è reversibile se tutti le sostanze vengono mantenute in contatto tra loro. All'aumentare della quantità dei prodotti, i reagenti ricominciano a formarsi. Quando la reazione inversa avviene con una velocità uguale a quella della reazione diretta, la quantità di reagenti e prodotti non varia più, e la miscela di reazione ha raggiunto l'equilibrio dinamico.
Una reazione va a termine (è irreversibile) se i prodotti sono rimossi dal sistema (come gas, per es.) o esistono in una forma che ne previene la trasformazione (precipitato o molecola indissociata).

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$ [decomposizione in sistema aperto]

Gli acidi e basi deboli raggiungono l'equilibrio in acqua con una bassissima proporzione di loro molecole dissociate.

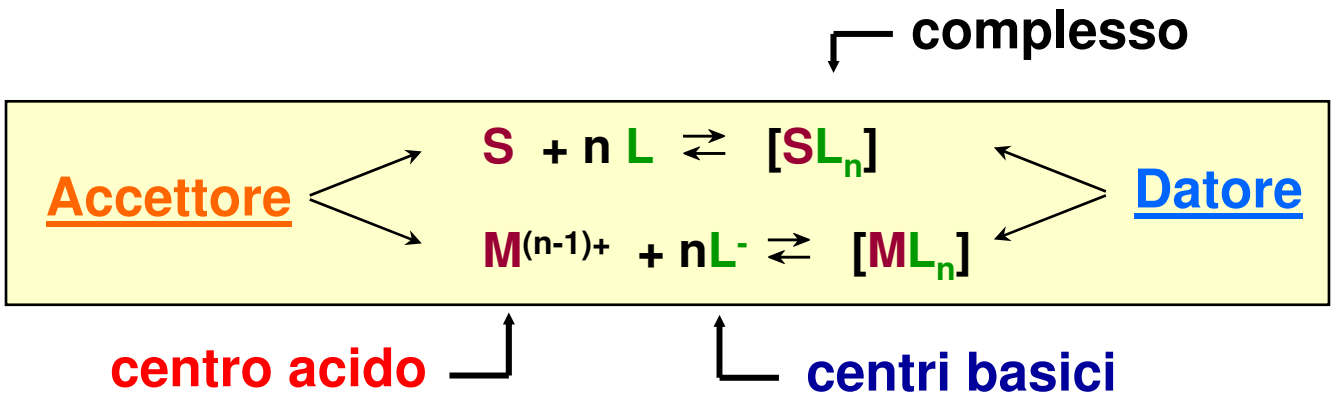
$$NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH_4^{+}{}_{(aq)} + OH^{-}{}_{(aq)}$$

Le due diverse situazioni sono indicate tramite frecce semplici o doppie.

Reazioni di Doppio-Spostamento
Reazioni di Scambio di Leganti

Gli ioni complessi (o composti di coordinazione) derivano dalla addizione di anioni o molecole neutre (*leganti* (L), dotate di un centro basico) (di Lewis) su un substrato (S, dotato di un centro acido) (di Lewis). Lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). I leganti si possono scambiare con altri presenti nel mezzo, così formando altri ioni complessi in una sequenza di equilibri.

Nel caso in cui il centro acido sia un metallo si parla di complesso metallico (o *ione complesso* se possiede cariche).



Reazioni di Scambio di Leganti (Equilibri Multipli)

$$HgCN^+_{(aq)} + H_2O \rightleftarrows Hg^{2+}_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\ NH_{3(aq)} \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\ H_2O$$

Gli scambi avvengono spesso in sequenza in funzione della capacità del centro acido di ricevere i leganti basici - esempio ione Cd^{2+} con CN^-

$$Cd^{2+} + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)]^+$$
$$[Cd(CN)]^+ + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_2]$$
$$[Cd(CN)_2] + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_3]^-$$
$$[Cd(CN)_3]^- + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Sequenza di reazioni di equilibrio di scambio del legante acqua (non indicata) con quantità crescenti di legante cianuro.

Reazioni di Combustione : Reazioni REDOX

Combinazione di Elementi con l'ossigeno a formare ossidi:

$2\ Al(s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Al_2O_3\ (s)$

$S_8\ (s) + 8\ O_2\ (g) \rightarrow 8\ SO_2\ (g)$

$C(s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$

Combinazione di Composti con ossigeno a formare ossidi:

$2\ Fe_2S_3\ (s) + 9\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ Fe_2O_3\ (s) + 6\ SO_2\ (g)$

$2\ Ca_3N_2\ (s) + 7\ O_2\ (g) \rightarrow 6\ CaO\ (s) + 4\ NO_2\ (g)$

Combinazione di Idrocarburi con ossigeno a formare CO_2 e H_2O:

$2\ C_4H_{10} + 18\ O_2\ (g) \rightarrow 8\ CO_2\ (g) + 10\ H_2O(g)$

$CH_4\ (g) + 2\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ H_2O(g)$

Identificazione del Tipo di Reazione Chimica

Problema: Classificare le seguenti reazioni come reazioni di combinazione, decomposizione, o spostamento, identificare la natura del processo chimico come precipitazione, acido-base, redox, o scambio di legante, e scrivere per ciascuna l'equazione molecolare bilanciata. Per le redox, identificare gli agenti ossidanti e riducenti; per quelle di scambio di legante, identificare i leganti.

a) Cloruro di bario (aq) + solfato di ammonio (aq)

b) Manganese metallico + cloruro di stagno(IV) (aq)

c) Idrossido di stronzio + acido bromico

d) Cobalto metallico + azoto gas a date nitruro di cobalto(II)

e) Perossido di sodio a dare ossido di sodio e ossigeno gas

f) Cloruro di esaacquorame(II) con ammoniaca a dare cloruro di tetraamminorame(II)

Identificazione del Tipo di Reazione Chimica - I

a) ***Piano 1*****:** Identificare il tipo di reazione, stabilendo i prodotti e l'equazione.

Soluzione**:**

a) Reazione di doppio spostamento (metatesi): due sostanze da due altre, di cui una è un precipitato.

$$BaCl_2\,(aq) + (NH_4)_2SO_4\,(aq) \rightarrow BaSO_4\,(s) + 2\,NH_4Cl(aq)$$

b) Reazione di spostamento (singolo): Reazione "redox" dovuta al fatto che il più attivo manganese sposta lo stagno meno reattivo.

$$2\,Mn(s) + SnCl_4\,(aq) \rightarrow 2\,MnCl_2\,(aq) + Sn(s)$$

Mn è l'agente riducente, e $SnCl_4$ è l'agente ossidante.

Identificazione del Tipo di Reazione Chimica - II

c) Reazione di spostamento (metatesi): Due sostanze da due altre. Reazione acido-base. La base $Sr(OH)_2$ reagisce con il doppio di acido bromico a dare acqua e il sale bromato di stronzio sciolto in acqua.

$$Sr(OH)_2\,(aq) + 2\,HBrO_3\,(aq) \rightarrow Sr(BrO_3)_2\,(aq) + 2\,H_2O(L)$$

d) Reazione di Combinazione : Reazione REDOX che avviene quando il cobalto metallico viene scaldato in atmosfera di azoto gas e forma il composto solido nitruro di cobalto(II).

$$3\,Co(s) + N_2\,(g) \rightarrow Co_3N_2\,(s)$$

L'azoto è l'agente ossidante, e viene ridotto; il cobalto è l'agente riducente, e viene ossidato.

Identificazione del Tipo di Reazione Chimica - III

e) Reazione di Decomposizione : Una sostanza forma due sostanze. Si tratta di una reazione redox che forma ossigeno gas.

$$2\ Na_2O_2\ (s) \rightarrow 2\ Na_2O(s) + O_2\ (g)$$

Il perossido di sodio è l'agente sia riducente che ossidante, in quanto gli atomi di ossigeno (N.O. -1) sono sia ossidati (O_2 N.O. = 0) che ridotti (O^{2-} N.O. = -2).

f) Reazione di Scambio di Leganti : Il legante ammoniaca sposta il legante acqua dal catione rame(II). Il cloruro è spettatore.

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+}\ (aq) + 4NH_3\ (aq) \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}\ (aq)$$

Il catione rame è il centro acido a cui sono legate 6 H_2O nello ione complesso esaacquorame(II) e 4 NH_3 nel tetraamminorame(II).

POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Chimica di Coordinazione

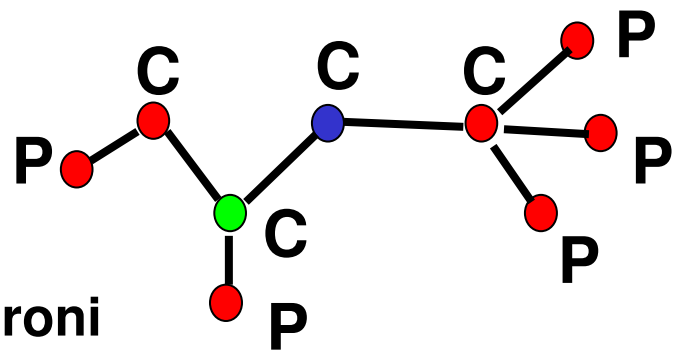
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Composti di Coordinazione

Tutte le molecole e gli ioni con un minimo di complessità strutturale hanno atomi legati periferici (P) e centrali (C).

Atomi C "semplici" (H, C, N, O):

- **atomi del primo periodo**
- **numero limitato di legami**
- **la geometria segue il modello VSEPR (ibridizzazione s/p)**
- **rispettano la regola degli 8 elettroni**



Atomi C più "complessi":

- **atomi dei periodi successivi (di transizione in particolare)**
- **numero anche molto alto di legami (da 2 a 12)**
- **geometrie "complesse" con fenomeni di isomeria (ancora utile il modello VSEPR)**
- **rispettano talvolta la regola dei 18 elettroni**

Composti di Coordinazione o Complessi

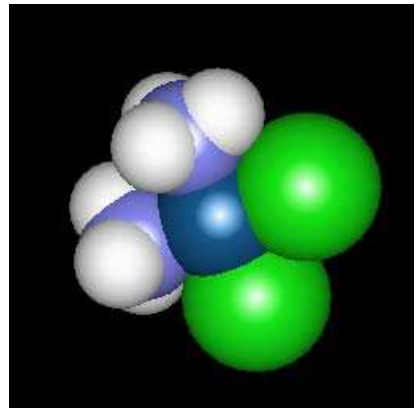
La "complessità" di questi sistemi deriva essenzialmente dall'implicazione di orbitali superiori *d* e *f*.

Per descriverli è bene partire da una analisi sommaria descrittiva in termini

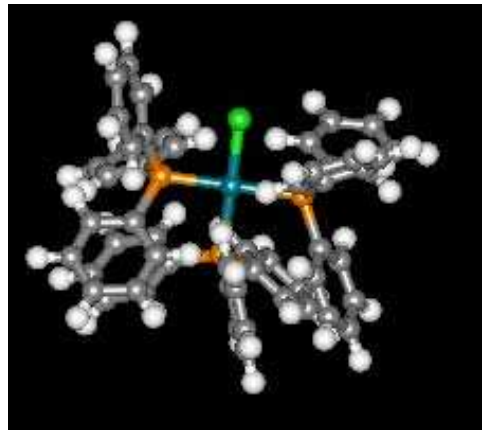
- **natura del legame**
- **numeri di coordinazione**
- **geometria di coordinazione**

per poi passare ad analizzarne la chimica:

- **orbitali molecolari**
- **regole elettroniche e simmetria**
- **termodinamica ed equilibri**
- **cinetica e catalisi**



Cis-platino



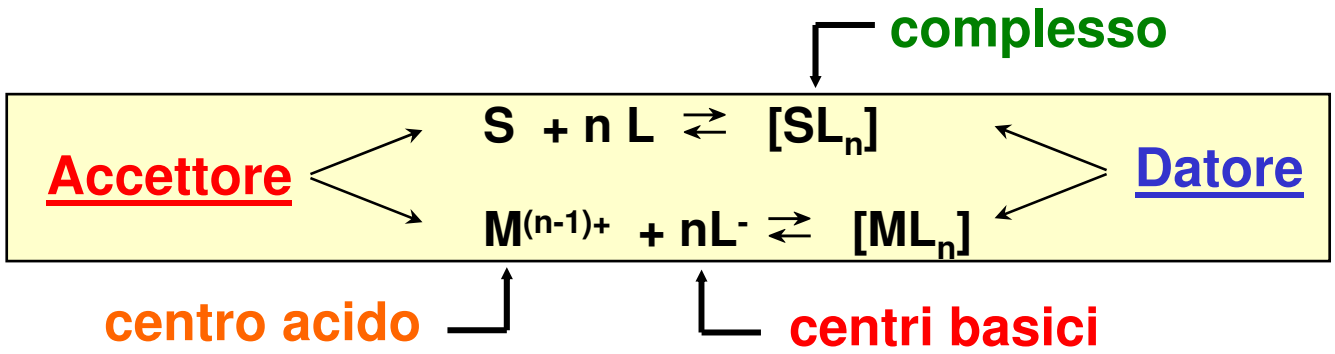
Catalizzatore di Wilkinson

Legami nei Composti di Coordinazione

La natura dei legami chimici è sempre la stessa (interazione tra atomi a seguito della condivisione di elettroni tra più nuclei).

Nel caso dei composti di coordinazione il legame è visto come derivato da una interazione acido-base di Lewis tra un centro acido di un substrato (S) e centri basici di anioni o molecole neutre (*leganti* L)). Il legame è cioè di tipo dativo (coppia di elettroni forniti dalla base all'acido) e lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). La formazione del complesso è una sequenza di tipici equilibri acido-base (reazioni di scambio di legante)

Nel caso in cui il centro acido sia un metallo si parla di complesso metallico (o *ione complesso* se possiede cariche).



Tipologie di Complessi

Funzione della carica posseduta dall'intero aggregato

- **nessuna**
- **positiva**
- **negativa**

complesso neutro

$$Ni^{2+} + 4\ NH_3 + 2\ Cl^- \overset{K}{\rightleftarrows} [Ni(NH_3)_4Cl_2]$$

complessi cationici

$$Ni^{2+} + 6\ NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

complessi anionici

$$Al(OH)_3 + OH^- \overset{K}{\rightleftarrows} [Al(OH)_4]^-$$

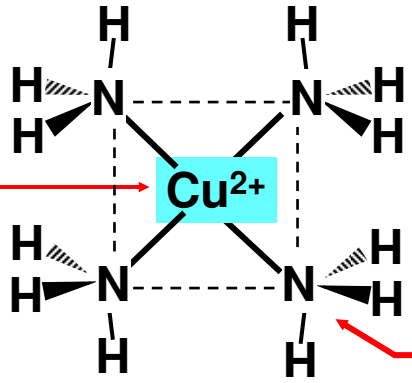
Numero e Geometria di Coordinazione

Per descrivere i composti di coordinazione si analizza ogni atomo centrale "complesso" o "semplice" separatamente, valutandone il N° di atomi a distanza di legame (isolati o, a loro volta, legati con altri atomi) e la loro disposizione spaziale. I parametri descrittivi sono:

- ⇒ **Numero di coordinazione (numero degli atomi direttamente legati all'atomo centrale)**
- ⇒ **Geometria di coordinazione (disposizione spaziale degli atomi direttamente legati all'atomo centrale e simmetria dell'intorno)**

N° coord. = 4
(4 atomi N)

Geometria coord.:
Planare quadrata

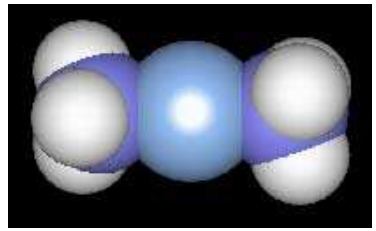
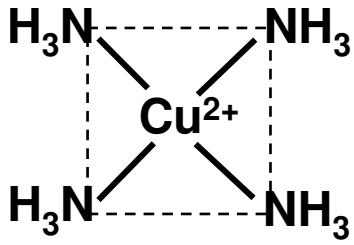
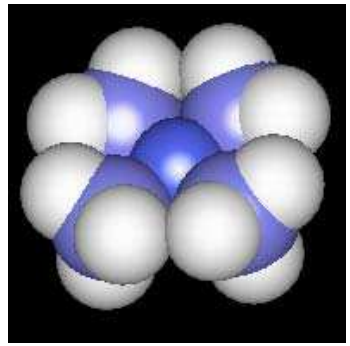
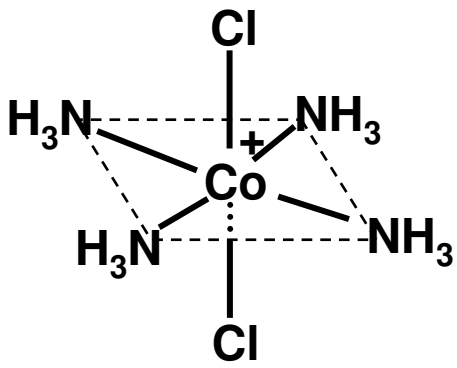
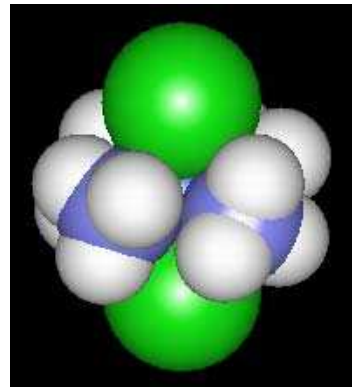


N° coord. = 4
(3 atomi H, 1 atomo Cu)

Geometria coord.:
Tetraedrica

Complesso cationico $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Geometrie in Ioni Complessi Metallici

Formula	*geometria*	*schema legami*	*Struttura (CPK)*
$[Ag(NH_3)_2]^+$	lineare	$H_3N-Ag^+-NH_3$	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	planare quadrata		
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	ottaedrica		

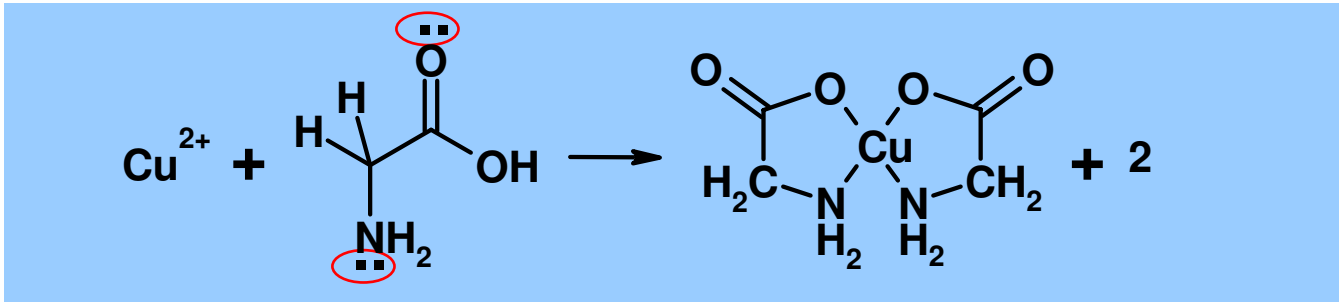
Dentatura del Legante

Definizione:

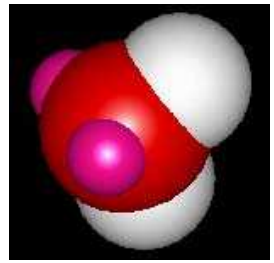
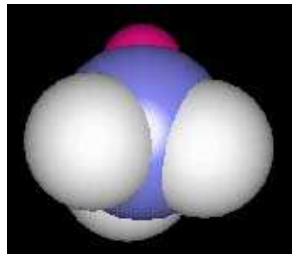
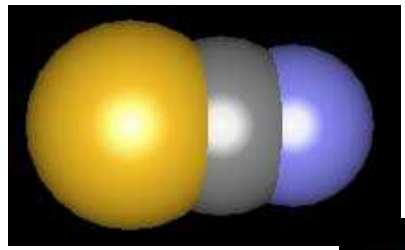
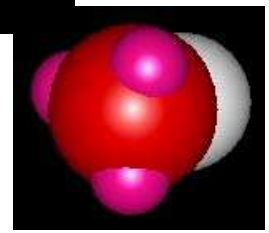
Il numero di centri basici (atomi con coppie elettroniche non condivise in grado di dare legami sigma o sistemi π in grado di dare legami π) condivisibile con uno o più centri acidi serve per la loro classificazione.

1 coppia di elettroni liberi = monodentato
2 coppie di elettroni liberi = bidentato
.....
6 coppie di elettroni liberi = esadentato

Es. la glicina è un legante bidentato e due molecole formano un complesso molto stabile con lo ione rame(II)

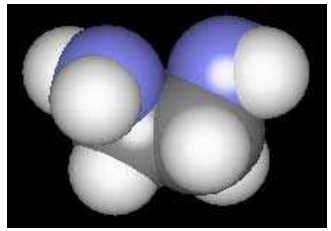


Leganti Monodentati Comuni

Molecola o ione	Legante	Nome nel complesso	Atomo datore	Struttura
Monodentati				
Acqua	H_2O	Acquo	O	
Ammoniaca	NH_3	Ammino	N	
Ione bromuro	Br^-	Bromo	Br	
Ione tiocianuro	SCN^-	Tiociano	S	
Ione Idrossido	OH^-	Idrosso	O	

Leganti Polidentati Comuni

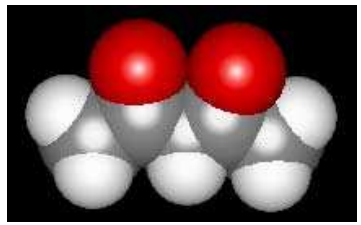
Possiedono due o più centri basici (atomi con coppie elettroniche non condivise in grado di dare legami sigma) che un legante è in grado di condividere con uno o più centri acidi.



Leganti Bidentati comuni

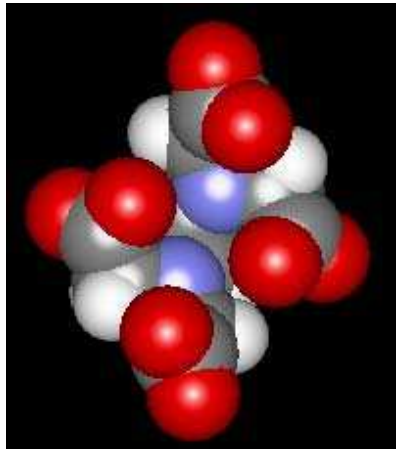
Etilendiammina [Etilendiammino(en)] **(2 N)**

$NH_2CH_2CH_2NH_2$



Acetilacetonato [Acetilacetonato (acac)] **(2O)**

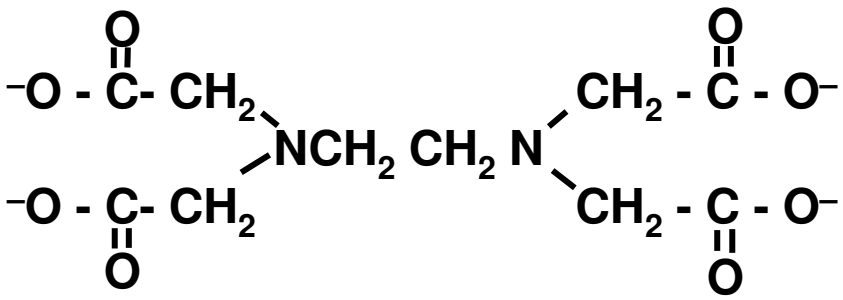
$CH_3COCHCOCH_3$



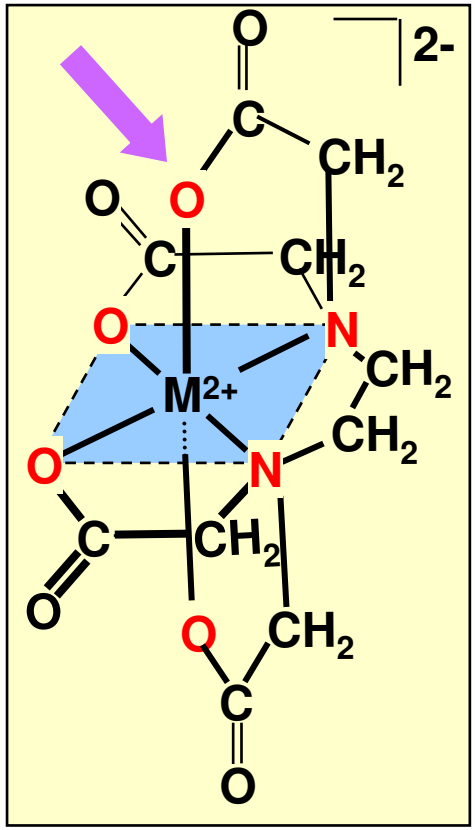
Esadentati

EDTA

(2N e 4 O)



Geometrie ed Equilibri in Complessi con Leganti Polidentati



Complesso

EDTA-catione metallo bivalente

(usato nelle titolazioni complesssometriche)

N°. Coord. = 6; Geometria ottaedrica

2 atomi di azoto

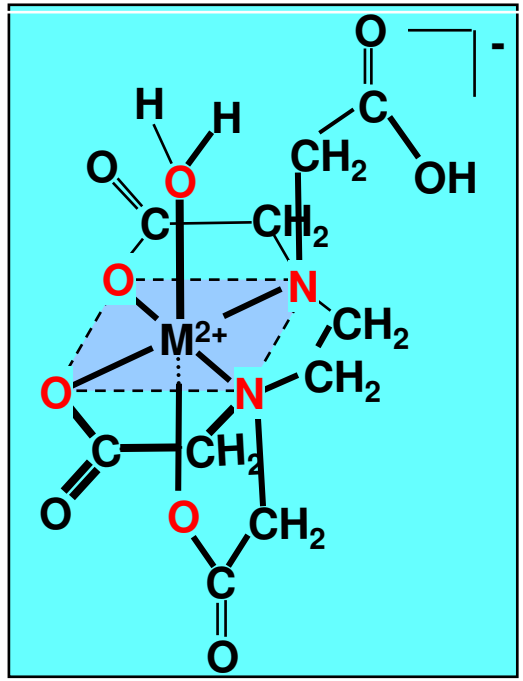
4 degli 8 atomi di ossigeno

Difficile la sostituzione di legante

K_d molto bassa.

H^+, H_2O

OH^-

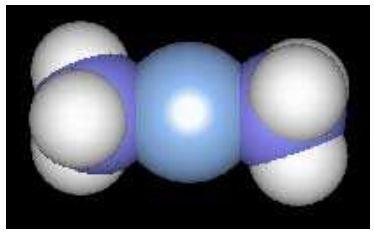


Numeri di Coordinazione 2-3

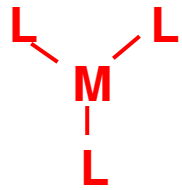
N = 2 **Presente solo nei complessi $D_{\infty h}$ lineari di Cu(I), Ag(I), Au(I) e Hg(II)**

L – M – L

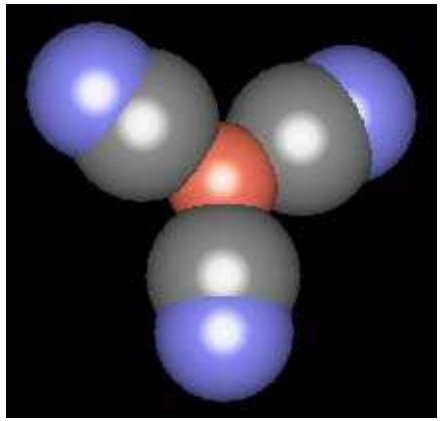
$[Ag(NH_3)_2]^+$



N = 3 **Piuttosto raro. Il metallo si trova al centro di un triangolo equilatero. (Hg(II), Fe(III), Cu(II) (trigonale planare)**



$[Cu(CN)_3]^-$



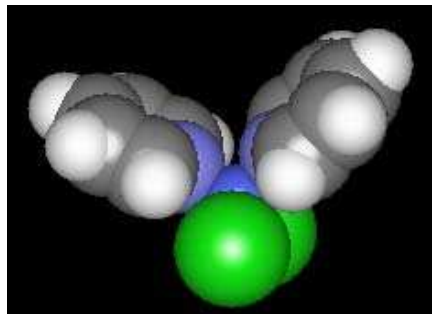
Numero di Coordinazione 4

Due alternative:

a) tetraedrico (T_d) comune nelle config. d^5 e d^{10} (Fe(III), Co(II), ecc.)

Non presenta isomeri geometrici ma prevede isomeri ottici se 4 leganti diversi

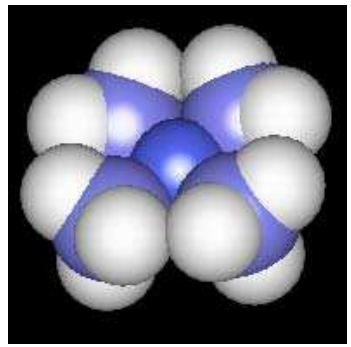
$[Co(py)_2Cl_4]$



b) planare quadrato (D_{4h}) tipico della config.d^8 (Ni(II), Pt(II), Cu(II)), è soggetto ad isomeria cis-trans.

Presenta due isomeri geometrici ma nessun isomero ottico se i leganti sono diversi

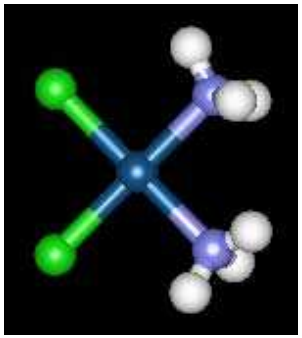
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$



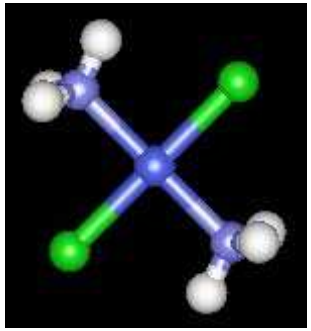
N.C. Quattro: Stereochimica

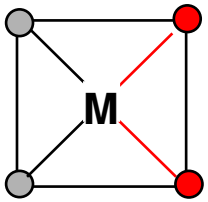
Planare Quadrata
(Due isomeri)

Isomero cis

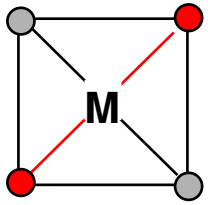


Isomero trans



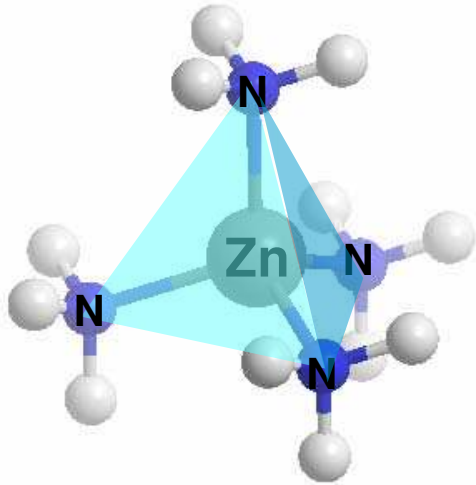


cis

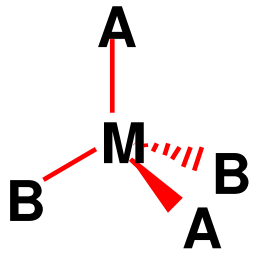


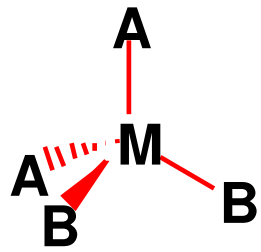
trans

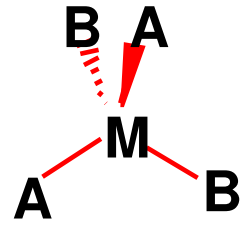
Tetraedrica



Tre viste di un singolo complesso tetraedrico $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$



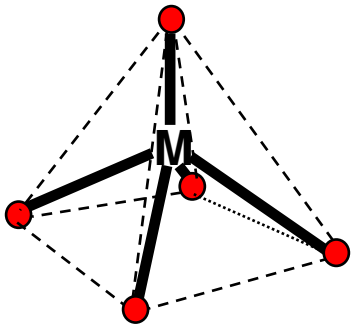




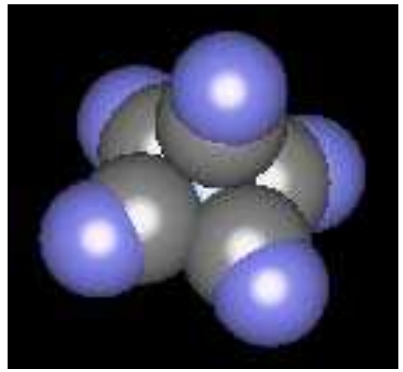
Numeri di Coordinazione 5

Due alternative:

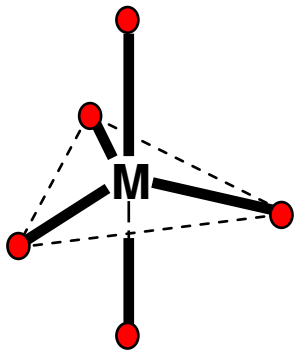
a) piramidale quadrata (C_{4v}):



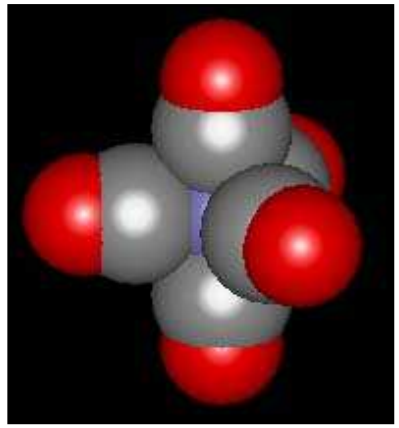
$[Ni(CN)_5]^{3-}$



b) bipiramide trigonale (D_{3h})

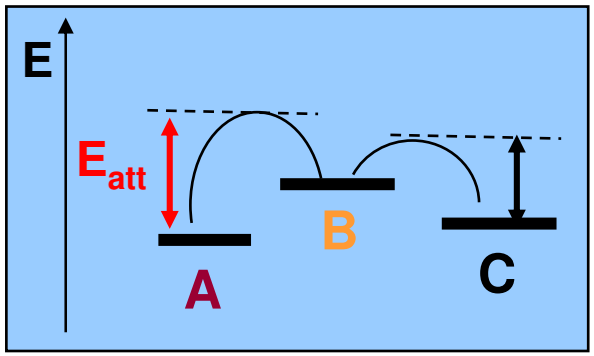


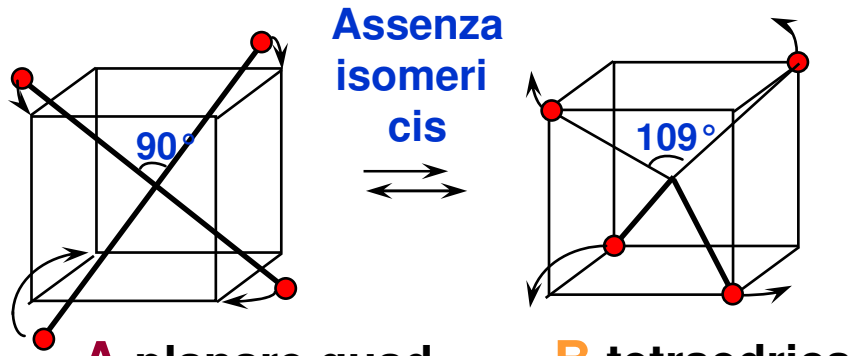
$Fe(CO)_5$

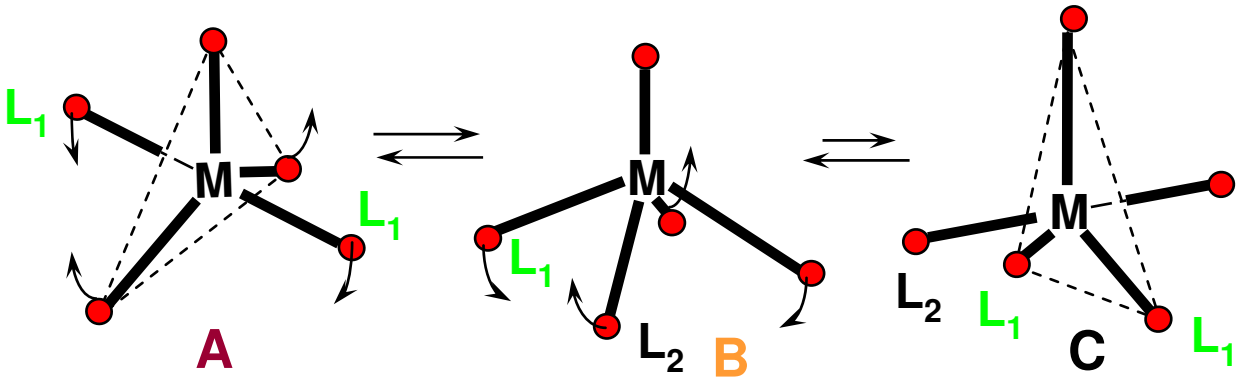


Flussionalità e Interconversione

In complessi dello stesso N.C. si può osservare il fenomeno della non rigidità stereochimica (flussionalità) consistente nell'interconversione veloce (E_{att} bassa) tra geometrie diverse.

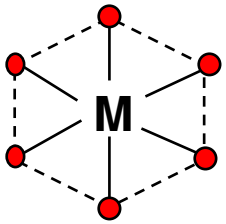


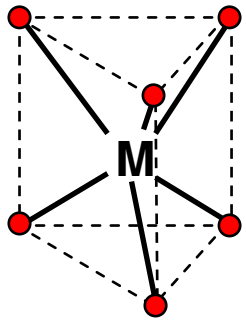


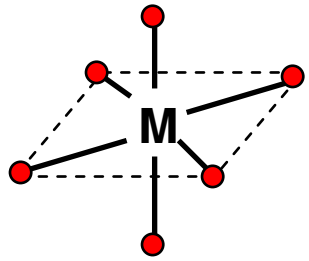


Interscambio leganti assiali-equatoriali in complessi 5-coordinati

Numero di Coordinazione 6







a) Planare

3 isomeri
(orto, meta, para)

Ma_4b_2 e Ma_3b_3

trigonale prismatica

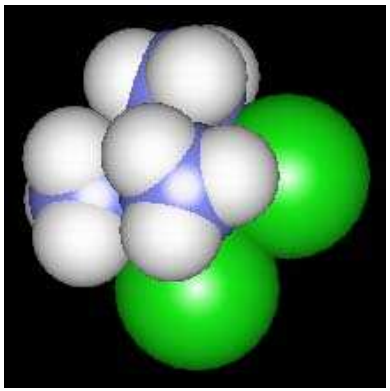
3 isomeri
(orto, meta, para)

Ma_4b_2 e Ma_3b_3

Ottaedrica

2 isomeri
cis e trans

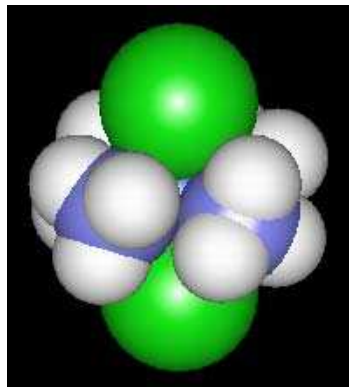
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



cis
viola

$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

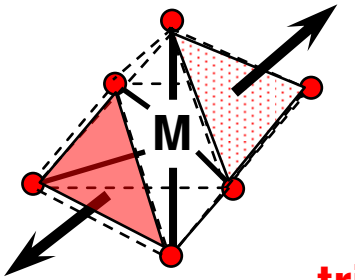
trans
verde



Distorsioni in Complessi

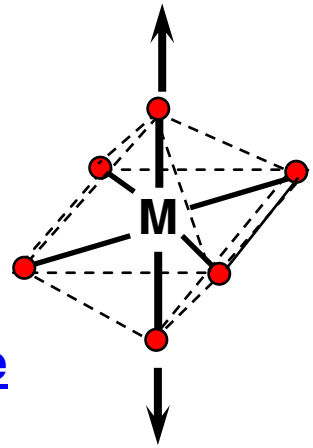
Molti complessi presentano una geometria più o meno distorta rispetto ad una esatta (cioè corrispondente ad un poliedro regolare). Il fenomeno è associato alle dimensioni dei leganti o a repulsioni elettroniche.

Nei complessi ottaedrici si hanno distorsioni trigonale (lungo l'asse centrato sulle facce opposte) o tetragonale (lungo l'asse z). In quest'ultimo caso i leganti assiali si possono allontanare tanto da far assumere al complesso una geometria planare quadrata.

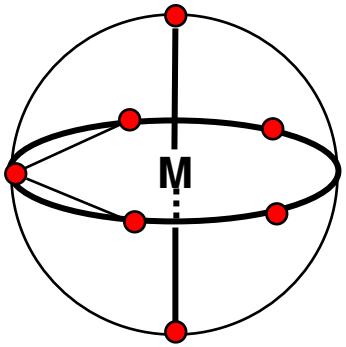


trigonale

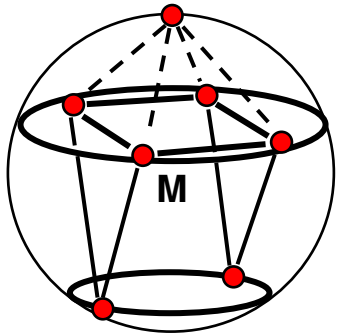
tetragonale



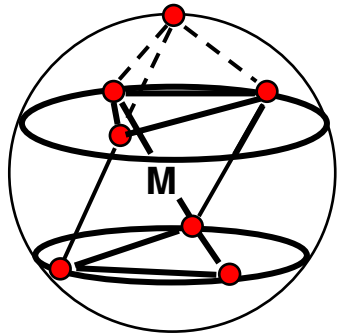
Numero di Coordinazione 7 e 8



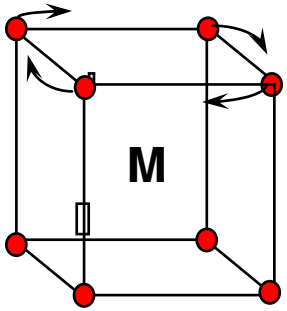
Bipiramide pentagonale



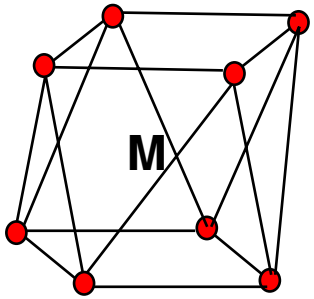
Prismatica trigonale cappata



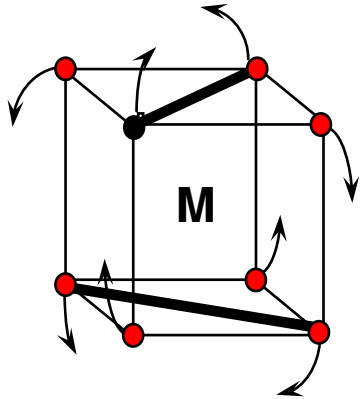
Ottaedrica cappata



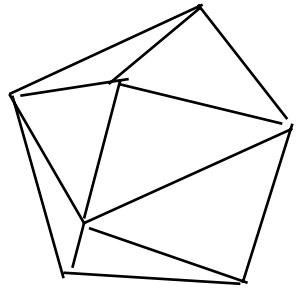
cubica



antiprisma



cubica



dodecaedrica

Termodinamica dei Complessi: Costante di Dissociazione

La reazione di allontanamento di un legante di un complesso da parte del solvente si indica col temine: costante di dissociazione.

Per es. in acqua:

$$HgCN^+_{(aq)} + H_2O \overset{K_c}{\rightleftarrows} Hg^{2+}_{(aq)} + CN^-_{(aq)}$$

notazione semplificata, (eliminando il solvente):

$$HgCN^+ \overset{K_c}{\rightleftarrows} Hg^{2+} + CN^-$$

$$K_c = \frac{[Hg^{2+}]\cdot[CN^-]}{[HgCN^+]} = 10^{-18} \Longrightarrow pK_c = -\log K_c = 18$$

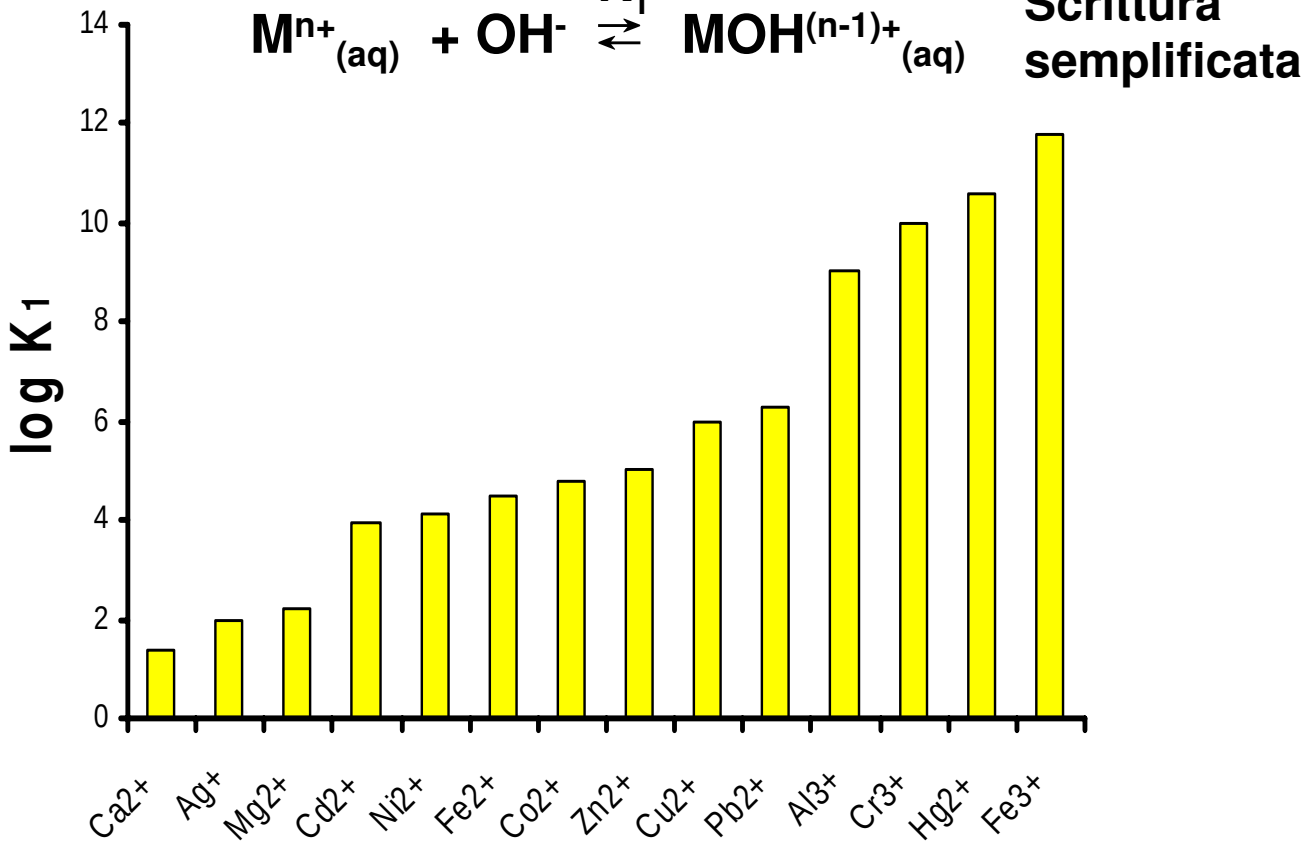
Maggiore è il pK_c (più piccola è la K_c) più un complesso è stabile e non libera il legante nel solvente.

Costante di Idrolisi (1ª) di Complessi

$$[M(H_2O)_6]^{n+}_{(aq)} + H_2O \overset{K_a}{\rightleftarrows} H_3O^+_{(aq)} + [M(H_2O)_5OH]^{(n-1)+}_{(aq)}$$

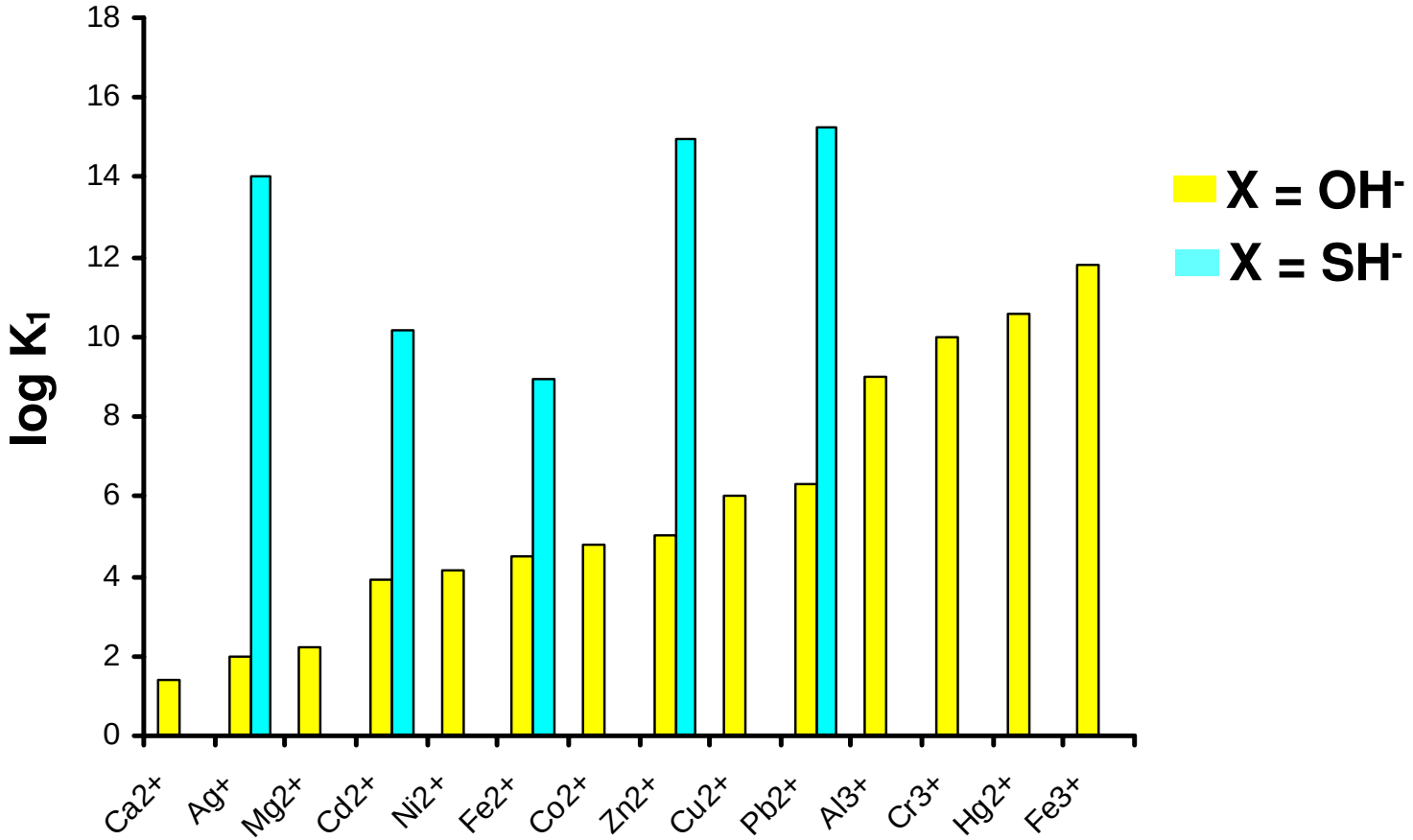
$$M^{n+}_{(aq)} + OH^- \overset{K_1}{\rightleftarrows} MOH^{(n-1)+}_{(aq)}$$

Scrittura semplificata



Differenze tra leganti OH^- e SH^-

$$M^{n+}_{(aq)} + XH^- \overset{K_1}{\rightleftarrows} MXH^{(n-1)+}_{(aq)}$$



Analogie tra K_a (Acidi) e K_c (Complessi)

Dissociazione di un acido

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

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

Dissociazione di un complesso

$$ML \rightleftarrows L + M$$

$$K_c = \frac{[M]\cdot[L]}{[ML]}$$

Le costanti di dissociazione dei complessi (K_c) permettono di prevedere quantitativamente il comportamento dei complessi in soluzione ed a questi sistemi si applicano le relazioni matematiche dedotte per il calcolo del pH (quali : pL = - log [L], soluzione tampone di L e di M, aree di predominanza dei complessi, effetti di diluizione, effetto sale, ecc.) .

$$pH = - \log [H^+]$$

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

$$pL = - \log [L]$$

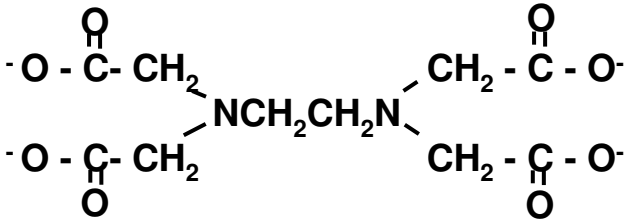
$$pL = pK_c + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

Reazioni di Scambio di Leganti: Previsioni

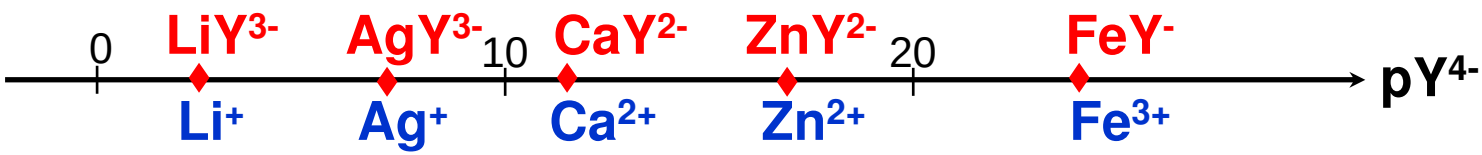
Come per lo scambio di protoni, nelle reazioni di scambio di legante il pK_c è direttamente utilizzabile per la previsione: maggiore è pK_c , più stabile è un complesso e più facile la sua formazione da uno con pK_c inf.

$$MY \rightleftarrows M + Y^{4-}$$

Y^{4-} = EDTA



Datore	Accettore	pK_c
LiY^{3-}	Li^{+}	2.8
AgY^{3-}	Ag^{+}	7.3
MgY^{2-}	Mg^{2+}	8.6
CaY^{2-}	Ca^{2+}	11.0
ZnY^{2-}	Zn^{2+}	16.7
CuY^{2-}	Cu^{2+}	17.8
FeY^{-}	Fe^{3+}	24.2



$$AgY^{3-} + Fe^{3+} \rightleftarrows Ag^{+} + FeY^{-} \qquad K = K_{Ag}/K_{Fe} \quad pK = pK_{Ag} - pK_{Fe} = -16.9$$

Costante di Formazione di Complessi

L'associazione di un legante ad un centro acido (metallo) essendo la reazione inversa della dissociazione del complesso è caratterizzata quantitativamente da una costante di equilibrio, il cui valore numerico è l'inverso della K_c.

Dissociazione di un complesso ***Formazione di un complesso***

$$ML \rightleftarrows L + M \qquad M + L \rightleftarrows ML$$

$$K_c = \frac{[M]\cdot[L]}{[ML]} \qquad K_f = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]} = 1/K_c$$

K_f = Costante di Formazione

Dato l'intrinseco significato equivalente di K_c e K_f i complessi vengono caratterizzati a scelta del singolo testo o ricercatore con una sola di tali costanti.

Complessazione con 1 Legante

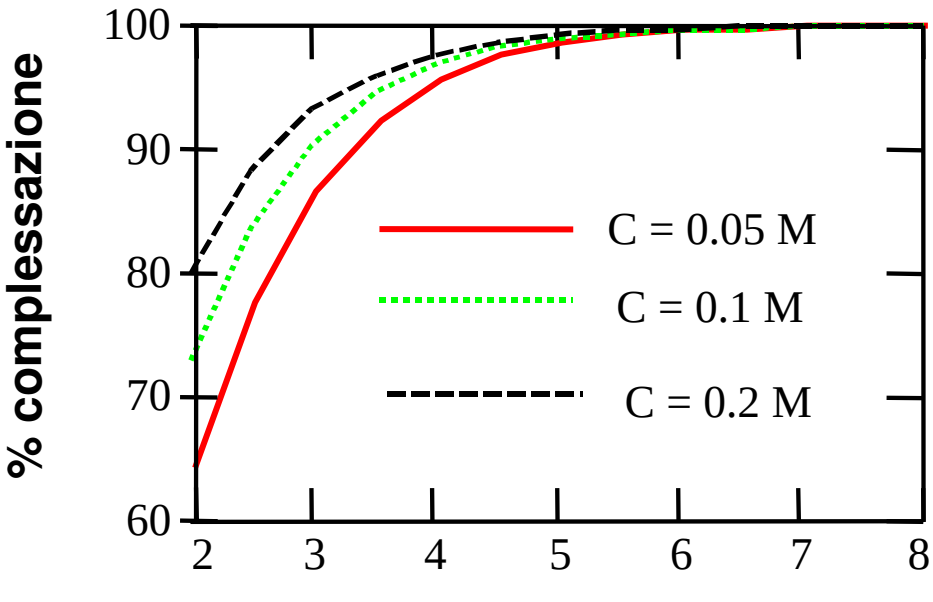
Equilibrio di complessazione: **M + L ⇄ ML** $K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$

Se $C_M = [\text{Metallo}]_{tot}$ **e** $C_L = [\text{Legante}]_{tot}$

Sulla base del bilancio di massa si ha : $C_M = [M] + [ML]$ *e* $C_L = [L] + [ML]$

ed introducendo nella K_1 **si ricava :**

$$[ML] = \frac{1}{2}\left\{ C_M + C_L + \frac{1}{K_1} - \sqrt{\left(C_M + C_L + \frac{1}{K_1} \right)^2 - 4 C_M C_L} \right\}$$



$C_M = C_L = C$

Complessi Successivi

Come detto le specie acide (di Lewis con orbitali d) associamo spesso più di una base (Lewis) formando policomplessi. Questi a loro volta potranno cedere in successione più leganti al mezzo (simili agli acidi poliprotici).

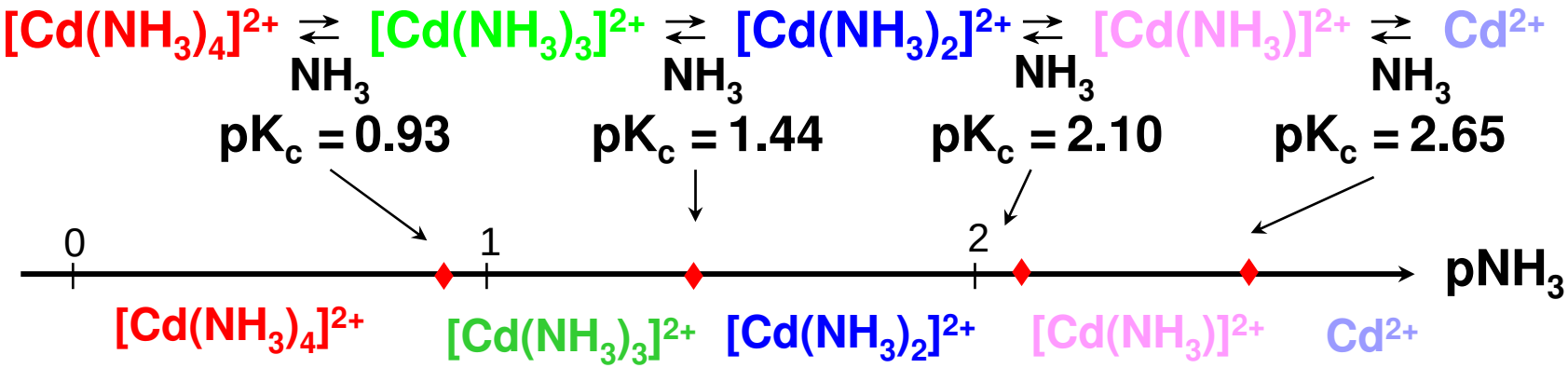
$$Cd^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)]^{2+} \qquad K_{f1} = 10^{2.65}$$

$$[Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_2]^{2+} \qquad K_{f2} = 10^{2.10}$$

$$[Cd(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_3]^{2+} \qquad K_{f3} = 10^{1.44}$$

$$[Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cd(NH_3)_4]^{2+} \qquad K_{f4} = 10^{0.93} \ (\beta = 10^{7.12})$$

Spesso le K_f diminuiscono al crescere del numero di leganti associati, cosicché le dissociazioni saranno più facili per policomplessi ad alto numeri di leganti monodentati. Si instaurano equilibri multipli.



Costante Complessiva di Formazione

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\ NH_{3(aq)} \overset{K_{fc}=\beta}{\rightleftarrows} [Co(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 6\ H_2O$$

$$K_{fc} = \frac{[Co(NH_3)_6]^{2+}}{[Co(H_2O)_6]^{2+}\,[NH_3]^6} = 1 \times 10^5$$

Costante di formazione complessiva del complesso a partire dal catione idratato.

IONE	$K_{fc}=\beta$	IONE	$K_{fc}=\beta$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	1.0×10^{12}	$[Cu(en)_2]^{2+}$	1.6×10^{20}
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1.1×10^{31}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1.0×10^{24}
$[Ag(EDTA)]^{3-}$	2.1×10^{7}	$[Ni(EDTA)]^{2-}$	4.2×10^{18}
$[Fe(EDTA)]^{-}$	1.3×10^{25}	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	2.1×10^{14}

Formazione di Complessi in Sequenza

A) Costanti di formazione a stadi (K_1, K_2, ecc.)

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad K_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]}$$

$$ML + L \rightleftarrows ML_2 \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\,[L]}$$

$$ML_2 + L \rightleftarrows ML_3 \qquad K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2]\,[L]}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$ML_{N-1} + L \rightleftarrows ML_N \qquad K_N = \frac{[ML_N]}{[ML_{2N-1}]\,[L]}$$

B) Costanti complessive di formazione (β_1, β_2, ecc.)

$$M + L \rightleftarrows ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M]\,[L]}$$

$$M + 2\,L \rightleftarrows ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M]\,[L]^2}$$

$$M + 3\,L \rightleftarrows ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M]\,[L]^3}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$M + n\,L \rightleftarrows ML_N \qquad \beta_N = \frac{[ML_N]}{[M]\,[L]^n}$$

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M]\,[L]^3} \cdot \frac{[ML]\,[ML_2]}{[ML]\,[ML_2]} = \frac{[ML]}{[M]\,[L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML]\,[L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2]\,[L]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Distribuzione di Complessi Successivi

$$Cd^{2+} + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)]^+ \qquad K = 10^{5.48}$$

$$[Cd(CN)]^+ + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_2] \qquad K = 10^{5.12}$$

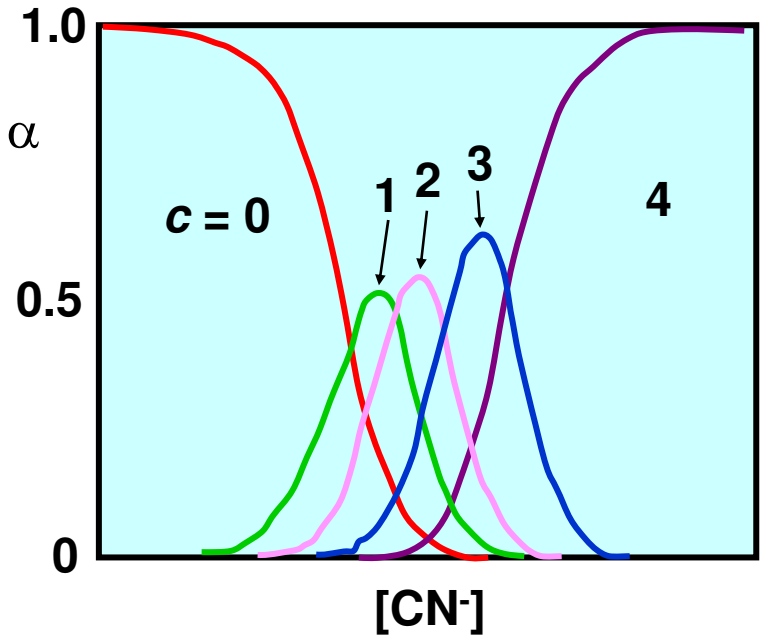
$$[Cd(CN_2)] + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN_3)]^- \qquad K = 10^{4.63}$$

$$[Cd(CN_3)]^- + CN^- \rightleftarrows [Cd(CN_4)]^{2-} \qquad K = 10^{3.65} \quad (\beta_1 = 10^{18.8})$$

Proporzioni tra i vari complessi :

$\alpha_c = [Cd(CN)_c]/Cd$ totale

Il rapporto K_n / K_{n+1} varia in funzione di molti fattori e può al limite essere puramente statistico (0.4 – 0.6).



Complessazione con n Leganti

Bilanci di massa : $C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \ldots + [ML_n]$

$C_L = [L] + [ML] + [ML_2] + \ldots + [ML_n]$

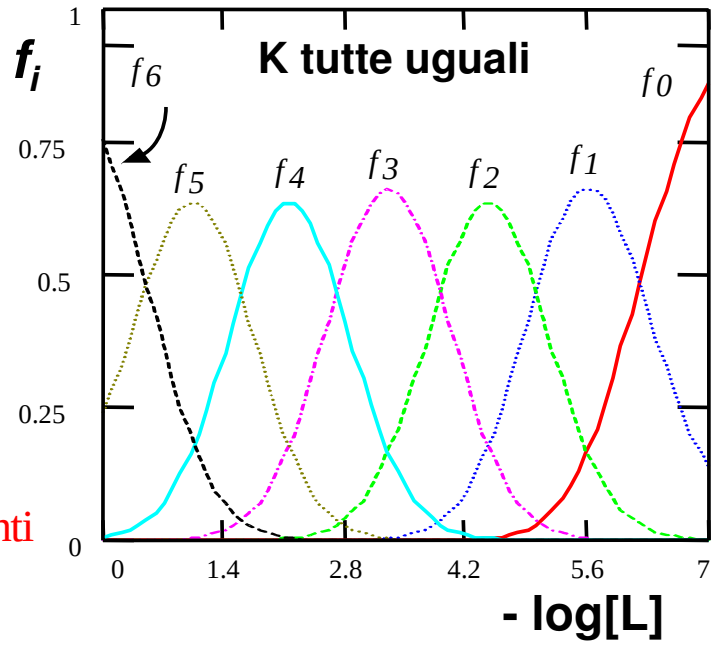
Equilibri chimici :

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \qquad \ldots\ldots \qquad K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

f_i **= frazione di metallo presente come complesso avente i leganti coordinati**

$$f_0 = \frac{1}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}$$ frazione di metallo libero

$$f_i = \frac{\beta_i[L]^i}{1+\sum_{i=1}^{n}\beta_i[L]^i}$$ frazione di metallo coordinato ad *i* leganti



Andamenti delle Costanti K_f

I valori di K_i diminuiscono regolarmente all'aumentare del numero dei leganti per:

(1) Fattori statistici

(2) Aumento dell'ingombro sterico all'aumentare del numero dei leganti se essi hanno un volume di ingombro superiore a quello delle molecole di acqua.

(3) Fattori Coulombiani, soprattutto per complessi con leganti carichi

Vi sono varie cause che possono concorrere a determinare variazioni dal comportamento sopra indicato:

- Una brusca variazione del numero di coordinazione e dell'ibridizzazione in qualche stadio nella sequenza dei complessi.
- Effetti sterici particolari che diventano rilevanti solo ad un certo punto della coordinazione.
- Una brusca variazione nella struttura elettronica dello ione metallico

Effetto di Chelazione

Aumento di stabilità di un sistema complesso contenente anelli chelati rispetto ad un sistema simile a quello in esame ma non contenente anelli chelati:

$Ni^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq)$ $\quad \log \beta = 8.61$

$Ni^{2+}(aq) + 3en(aq) \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+}(aq)$ $\quad \log \beta = 18.28$

$[Ni(en)_3]^{2+}$ che contiene tre anelli chelati è quasi 10^{10} volte più stabile di quello in cui tali anelli non sono presenti

$$\Delta G° = - RT \ln \beta$$

$$\Delta G° = \Delta H° - T \Delta S°$$

β aumenta tanto più quanto più $\Delta G°$ diventa negativo. Un valore più negativo di $\Delta G°$ può essere raggiunto con valori più negativi di $\Delta H°$ o con valori più positivi di $\Delta S°$.

Effetto di Chelazione

L'origine dell'effetto è da ricercarsi principalmente nei contributi entropici:

$[Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) + 3\ en(aq) \rightleftarrows [Ni(en)_3]^{2+}(aq) + 6NH_3(aq)$

$\log \beta = 9.67$

$\Delta H = -12.1$ kJ mol^{-1},
$T\Delta S° = -55.1$ kJ mol^{-1}.

$Cd^{2+}(aq) + 4\ CH_3NH_2(aq) \rightleftarrows [Cd(NH_2CH_3)_4]^{2+}(aq)$ $\log \beta = 6.52$

$Cd^{2+}(aq) + 2\ H_2NCH_2CH_2NH_2(aq) \rightleftarrows [Cd(en)_2]^{2+}(aq)$ $\log \beta = 10.6$

Leganti	$\Delta H°$ (kJmol^{-1})	$\Delta S°$ (J mol^{-1}K^{-1})	$-T\Delta S°$ (kJ mol^{-1})	$\Delta G°$ (kJmol^{-1})
4 CH_3NH_2	-57.3	-67.3	20.1	-37.2
2 en	-56.5	14.1	-4.2	-60.7

Fattori che Influiscono sulla Stabilità dei Complessi in Soluzione

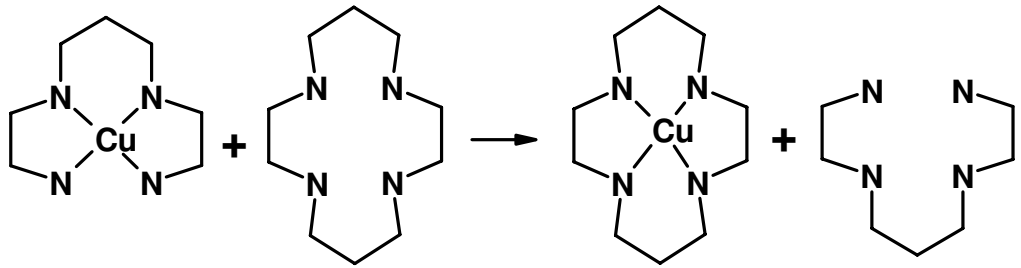
Effetti entalpici	Effetti entropici
Variazione della forza di legame al variare della elettronegatività degli ioni metallici e degli atomi donatori	Numero degli anelli chelati- Dimensioni dell'anello chelato
Effetti del campo dei leganti	Variazioni di solvatazione nella formazione del complesso
Repulsioni steriche ed elettrostatiche fra i leganti nel complesso	Disposizione degli anelli chelati
Effetti entalpici legati alla conformazione del legante non coordinato	Variazioni entropiche nei leganti non coordinati
Altre forze coulombiane interessate nella formazione dell'anello chelato	Effetti derivanti da differenze nelle entropie configurazionali del legante nel complesso
Entalpia di dissoluzione dei leganti	Entropia di dissoluzione dei leganti
Variazione della forza del legame quando il legante è carico (stesso atomo accettore e stesso atomo donatore)	Entropia di dissoluzione degli ioni metallici coordinati

Effetto di Chelazione

- La causa principale del grande aumento di entropia riscontrato in alcune reazioni risiede nel fatto che dopo la reazione il numero di molecole non coordinate di un legante vero e proprio o di acqua aumenta in seguito alla reazione: 6 molecole di NH_3 ne spostano 6 di H_2O, mentre bastano 3 molecole di *en* a spostarne 6 di H_2O.
- Quando un legante chelante è coordinato con un solo dente, l'altro atomo donatore di tale legante non può allontanarsi più di tanto dallo ione metallico, cosicché la probabilità che esso si coordini allo ione metallico è maggiore.
- L'effetto di chelazione, anche per lo stesso motivo, diminuisce all'aumentare della dimensione dell'anello chelato

Effetto Macrociclo

- **Come un legante polidentato produce un complesso più stabile (∆G° di formazione più negativo) di quello prodotto da n leganti monodentati di tipo simile, così un legante macrociclico n-dentato produce complessi più stabili del più simile legante n-dentato a catena aperta**



log K = 5.2
∆G°= -30 kJ mol^{-1}
a 300 K

$[K(CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3)]^+ + \text{ciclo-}(CH_2CH_2O)_6 \rightleftarrows [K(CH_2CH_2O)_6]^+ + CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ K= 10^4

Contributi entropici o entalpici:

L'entropia sembra favorire il macrociclo con un valore di circa 70 kJ·mol^{-1}·K^{-1}, mentre il contributo entalpico è in genere meno significativo.

Costanti di Stabilità di Idrossidi

- $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$ $\quad \log {}^*K_1 = -2.19$
- $FeOH^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$ $\quad \log {}^*K_2 = -3.48$
- $Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3^0 + H^+$ $\quad \log {}^*K_3 = -7.93$
- $Fe(OH)_3^0 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_4^- + H^+$ $\quad \log {}^*K_4 = -8.00$

Esercizio: Quale è la concentrazione libera di Fe^{3+} in una soluzione a pH 6 contenente una concentrazione totale di ione ferrico di 1 μM?

$$TOTFe = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3^0] + [Fe(OH)_4^-]$$

$$TOTFe = [Fe^{3+}] + \beta_1[Fe^{3+}][OH^-] + \beta_2[Fe^{3+}][OH^-]^2 + \beta_3[Fe^{3+}][OH^-]^3 + \beta_4[Fe^{3+}][OH^-]^4$$

$$TOTFe = [Fe^{3+}]\left(1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4\right)$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{TOTFe}{1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \beta_3[OH^-]^3 + \beta_4[OH^-]^4}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{10^{-6}}{1 + 10^{11.81}(10^{-8}) + 10^{22.33}(10^{-8})^2 + 10^{28.40}(10^{-8})^3 + 10^{34.40}(10^{-8})^4}$$

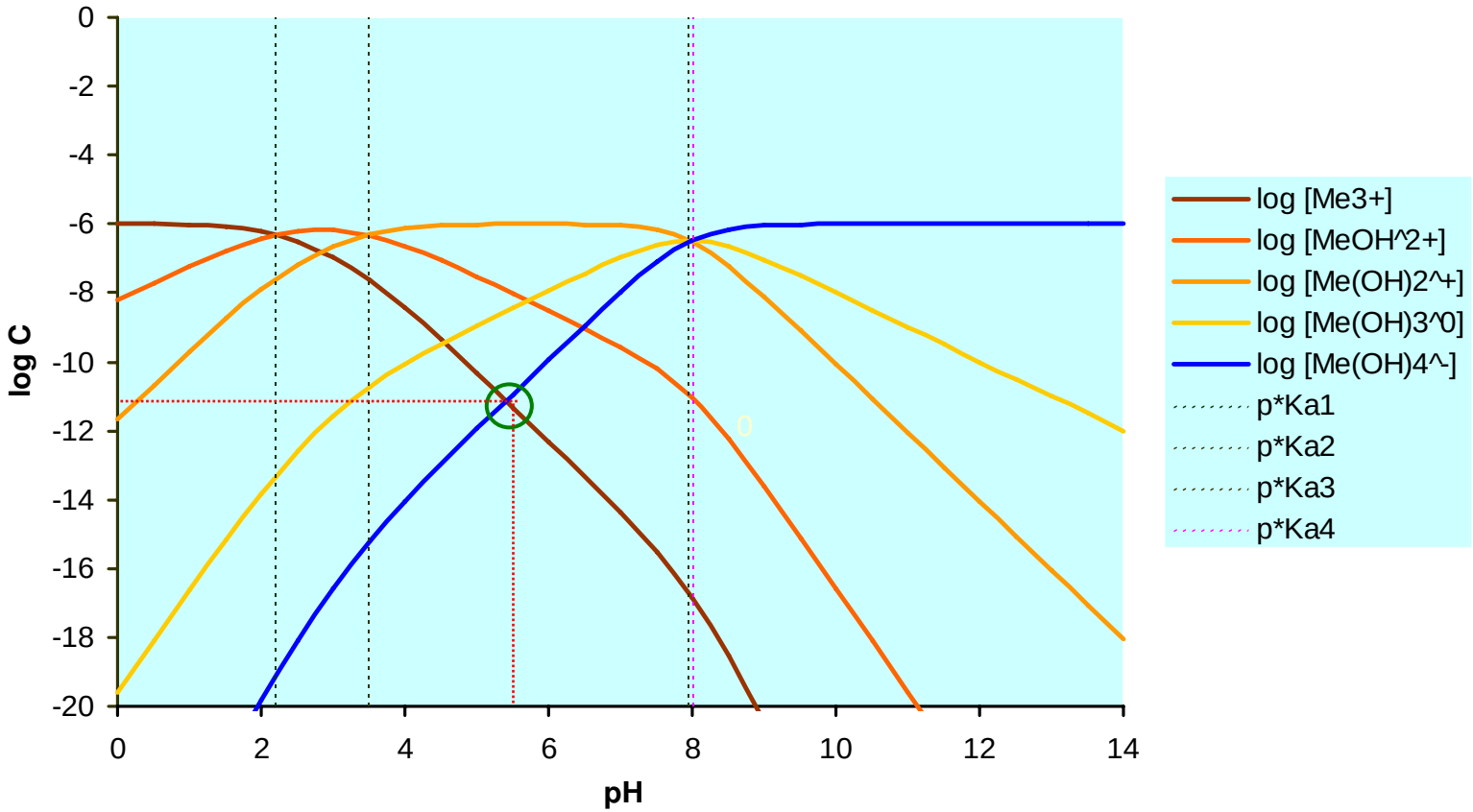
$$[Fe^{3+}] = 4.6 \times 10^{-13}\ \mathrm{M}$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-12.34}\ \mathrm{M}$$

Diagrammi log*c* - pH per l'idrolisi di Fe^{3+}

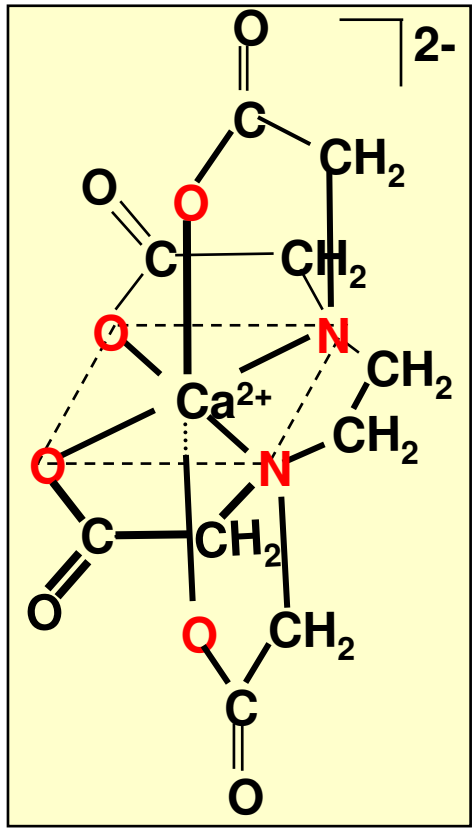
TOTFe(III) = 10^{-6} M

$\log \beta_1 = 11.81$ $\log \beta_2 = 22.33$ $\log \beta_3 = 28.40$ $\log \beta_4 = 34.40$



Titolazioni Complessometriche

Determinazioni quantitative di ioni metallici mediante formazione di complessi basate su brusche variazioni di concentrazione dello ione libero o del complesso indotte dall'aggiunta di soluzioni a titolo noto di un legante, per es. EDTA.



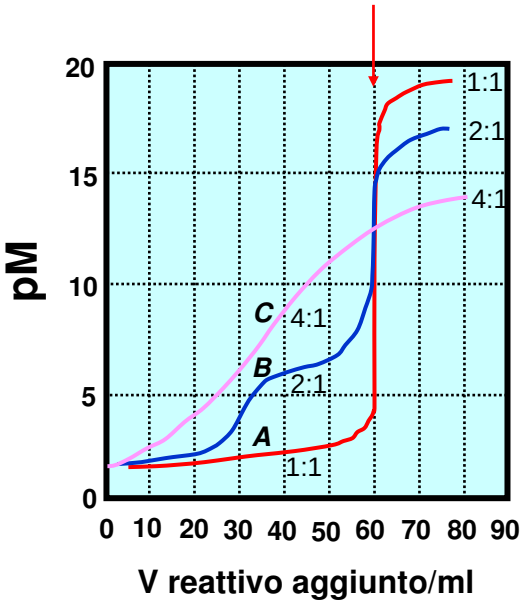
$$Ca^{2+} + EDTA \rightleftarrows Ca(EDTA)^{2-} + 2\,H^{+}$$

$K = 10^{8}$

Curve di Titolazioni Complessometriche

I leganti polidentati (4 o 6 coppie di elettroni liberi) sono i migliori agenti complessanti in quanto:

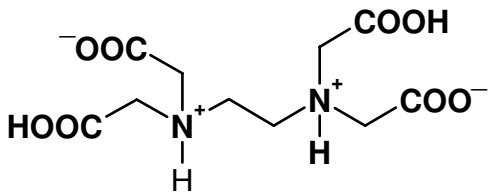
- Le reazioni con i cationi di qualsiasi carica sono complete
- Le reazioni si realizzano in un unico stadio
- Il punto di fine titolazione è ben definito



$K = 1.0 \times 10^{20}$

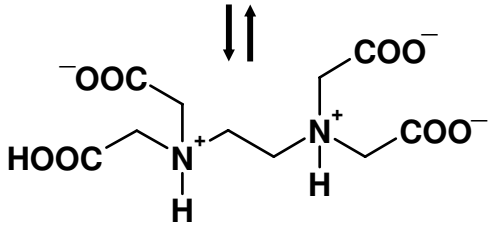
Curve di titolazione complessometriche. Titolazione di 60 mL di M^{n+} 0.020 M con:
A) soluzione di legante tetradentato D 0.020 M con formazione del prodotto MD.
B) soluzione di legante bidentato B 0.040 M per formare MB_2, e
C) soluzione di legante monodentato A 0.080 M per formare MA_4.

Equilibri Acido-base dell'EDTA



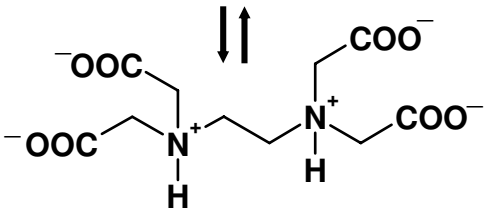
a) H_4Y

$K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2}$



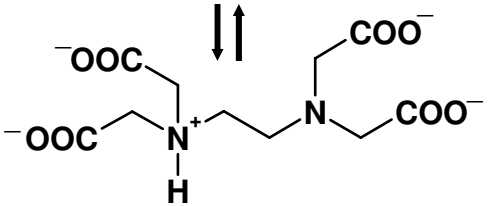
b) H_3Y^-

$K_{a2} = 2.14 \times 10^{-3}$



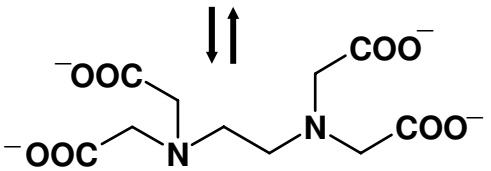
c) H_2Y^{2-}

$K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7}$



d) HY^{3-}

$K_{a4} = 5.50 \times 10^{-11}$



e) Y^{4-}

Complessi EDTA-Ioni Metallici

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftarrows MY^{(n-4)}$$

- **Costante di formazione**

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)^+}]}{[M^{n+}]\cdot[Y^{4-}]}$$

Catione	K_{MY}	log K_{MY}	Catione	K_{MY}	log K_{MY}
Ag^{+}	$2.1\cdot10^{7}$	7.32	Cu^{2+}	$6.3\cdot10^{18}$	18.80
Mg^{2+}	$4.9\cdot10^{8}$	8,69	Zn^{2+}	$3.2\cdot10^{16}$	16,50
Ca^{2+}	$5.0\cdot10^{10}$	10.70	Cd^{2+}	$2.9\cdot10^{16}$	16.46
Sr^{2+}	$4.3\cdot10^{8}$	8.63	Hg^{2+}	$6.3\cdot10^{21}$	21.80
Ba^{2+}	$5.8\cdot10^{7}$	7.76	Pb^{2+}	$1.1\cdot10^{18}$	18.04
Mn^{2+}	$6.2\cdot10^{13}$	13.79	Al^{3+}	$1.3\cdot10^{16}$	16.13
Fe^{2+}	$2.1\cdot10^{14}$	14.33	Fe^{3+}	$1.3\cdot10^{25}$	25.1
Co^{2+}	$2.0\cdot10^{16}$	16.31	V^{3+}	$7.9\cdot1^{25}$	25.9
Ni^{2+}	$4.2\cdot10^{18}$	18.62	Th^{4+}	$1.6\cdot10^{23}$	23.2

Costanti valutate a 20°C e forza ionica 0.1 M

Titolazioni Complessometriche - Esempio

$$Ca^{2+} + EDTA \underset{}{\overset{K = 10^8}{\rightleftarrows}} Ca(EDTA)^{2-} + 2\,H^+$$

100 ml sol. M (0.1 M) con
100 ml sol. L (0.1 M) EDTA

prima del punto di equivalenza **(V < 100 ml, [M] = [L] = 0.1 M) :**

$$[M] = \frac{(moli_M)^\circ - (moli_L \text{ aggiunte})}{V_{tot.}} = \frac{C_M^\circ \cdot V_M^\circ - C_L \cdot V_L}{V_M^\circ + V_L}$$

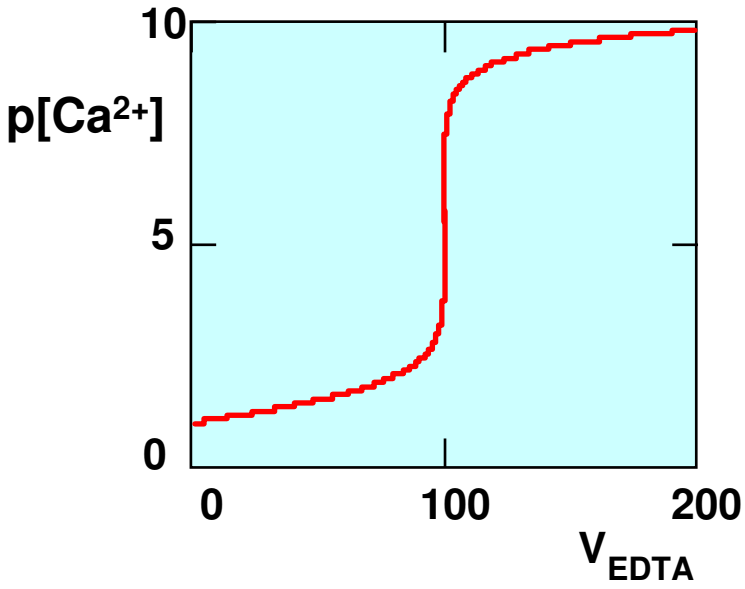
$$[M] = \frac{100 - V_L}{100 + V_L} \cdot 0.1$$

al punto di equivalenza :

$$K = \frac{1/2[M]^0 - [M]}{[M]^2} = \frac{0.05 - [M]}{[M]^2} = 10^8$$

oltre il punto di equivalenza **(V > 100 ml)*:***

$$[M] \cong \frac{100ml}{V_L - 100ml} \cdot \frac{1}{K} = \frac{100ml}{V_L - 100ml} \cdot 10^{-8}$$



Effetto del pH: Costanti di Formazione Condizionali

K_f dipende dalla concentrazione di Y^{-4} che è dipendente dal pH.

In una soluzione tampone la frazione di EDTA sotto forma di Y^{-4} è:

$\alpha_4 = [Y^{-4}]/C_t$

$C_t = [Y^{-4}] + [HY^{-3}] + [H_2Y^{-2}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$

dove C_t: concentrazione totale di EDTA non complessata

Sostituendo nella K_{MY}

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)^+}]}{[M^{n+}] \cdot \alpha_4 \cdot C_t}$$

Riarriangiando si ottiene la costante di formazione condizionale K':

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)^+}]}{[M^{n+}] \cdot C_t} = \alpha_4 K_{MY}$$

Calcolo di α_4

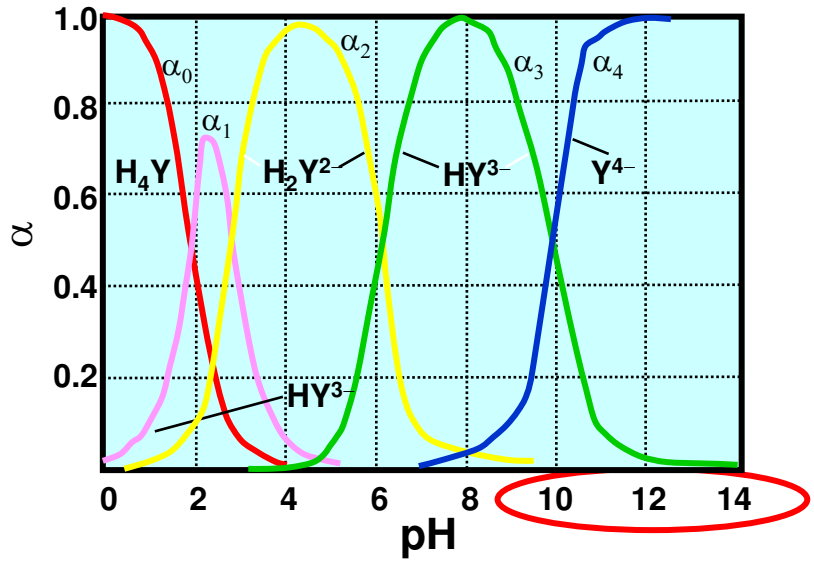
Si può dimostrare che:

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4}$$

$$= \frac{K_1K_2K_3K_4}{D}$$

pH	α_4	pH	α_4
2,0	3.7×10^{-14}	7.0	4.8×10^{-4}
3,0	2.5×10^{-11}	8.0	5.4×10^{-3}
4,0	3.6×10^{-9}	9.0	5.2×10^{-2}
5,0	3.5×10^{-7}	10.0	3.5×10^{-1}
6,0	2.2×10^{-5}	11.0	8.5×10^{-1}
		12.0	9.8×10^{-1}

Valori di α per l'EDTA a diversi pH



Soluzioni di EDTA in funzione del pH

Equilibri Multipli (Complessi e Acidità)

$$Ca^{2+} + H_4Y \rightleftarrows Ca(H_2Y)^{2-} + 2\,H^+ \qquad K = 10^8$$

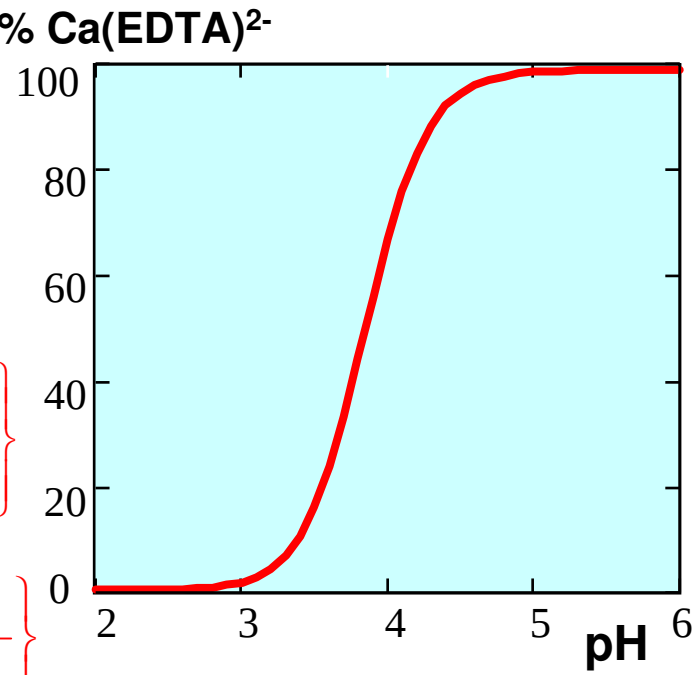
$$H_4Y \rightleftarrows H_3Y^- + H^+ \quad pK_{a1} = 1.99$$
$$H_3Y^- \rightleftarrows H_2Y^{2-} + H^+ \quad pK_{a2} = 2.67$$
$$H_2Y^- \rightleftarrows HY^{3-} + H^+ \quad pK_{a3} = 6.16$$
$$HY^{3-} \rightleftarrows Y^{4-} + H^+ \quad pK_{a4} = 10.22$$

Y = EDTA, acido tetraprotico

$$C_M = [M^{2+}] + [MY^{2-}]$$
$$C_L = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] + [MY^{2-}]$$

$$[MY^{2-}] = \frac{1}{2}\left\{C_M + C_L + \frac{\alpha_L}{K_1} - \sqrt{\left(C_M + C_L + \frac{\alpha_L}{K_1}\right)^2 - 4C_M C_L}\right\}$$

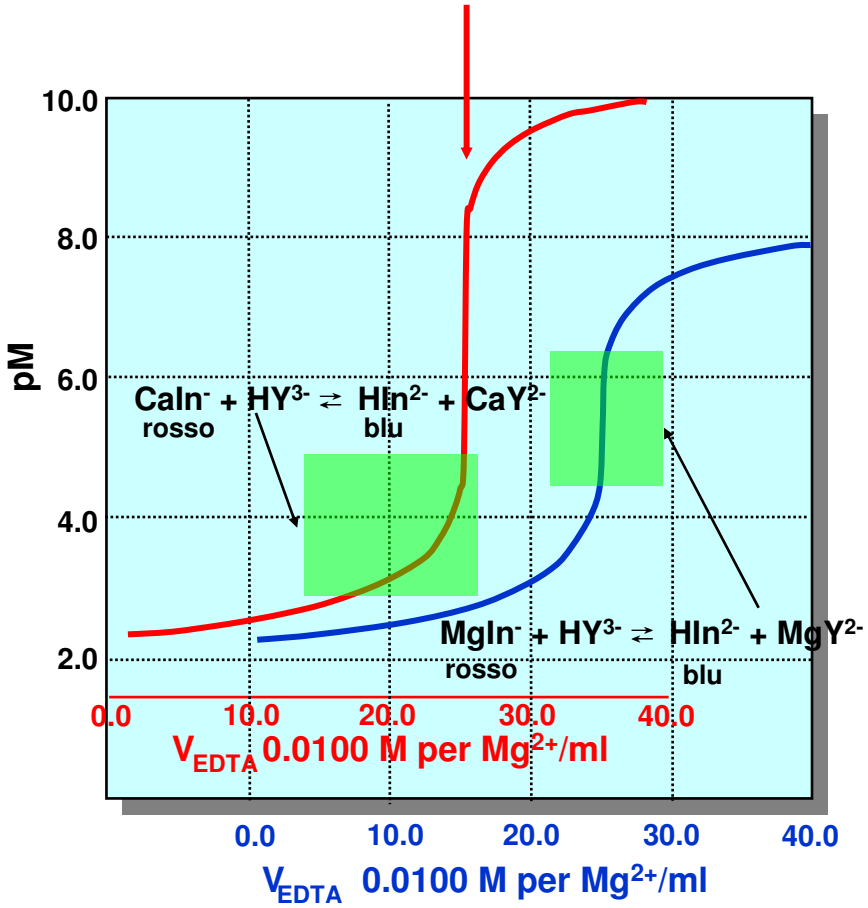
$$\alpha_L = \left\{1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a4}\cdot K_{a3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a4}\cdot K_{a3}\cdot K_{a2}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a4}\cdot K_{a4}\cdot K_{a3}\cdot K_{a2}}\right\}$$



Curve di titolazione con EDTA

Più K'_{MY} è grande più pM è grande nell'intorno del punto di equivalenza.

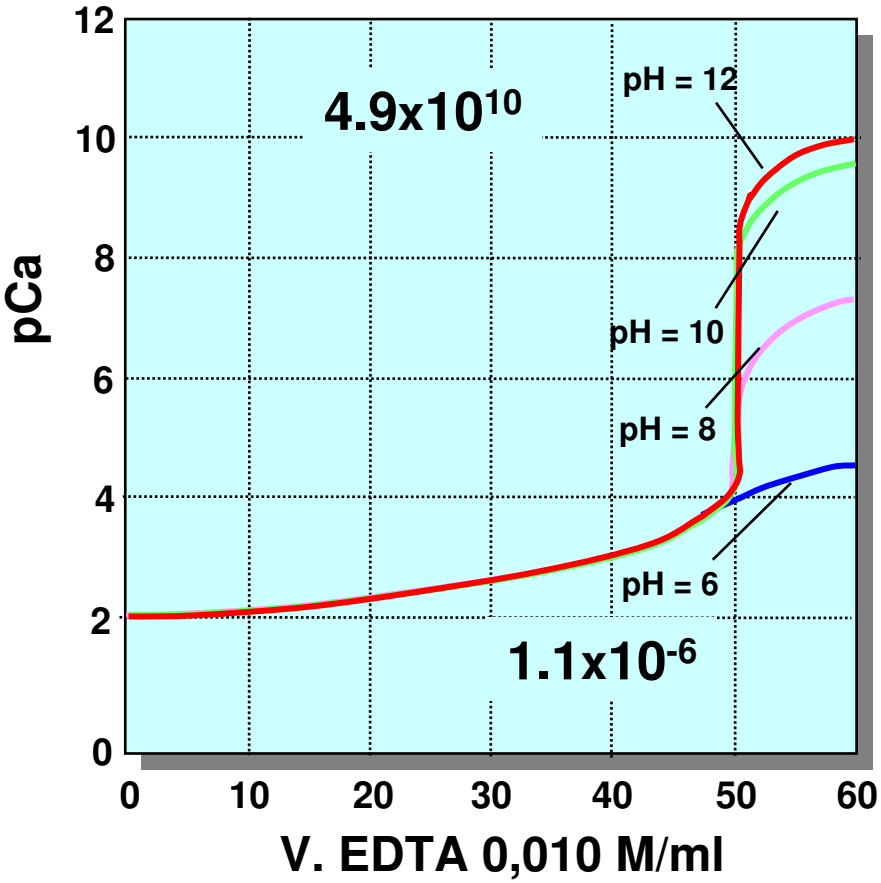
Titolazione a pH = 10 con EDTA di 50.00 mL di soluzioni 0.00500 M. di Ca^{2+} e Mg^{2+}. La zona verde indica la zona di viraggio del nero ericromo T, un tipico indicatore complessometrico.



Effetto del pH

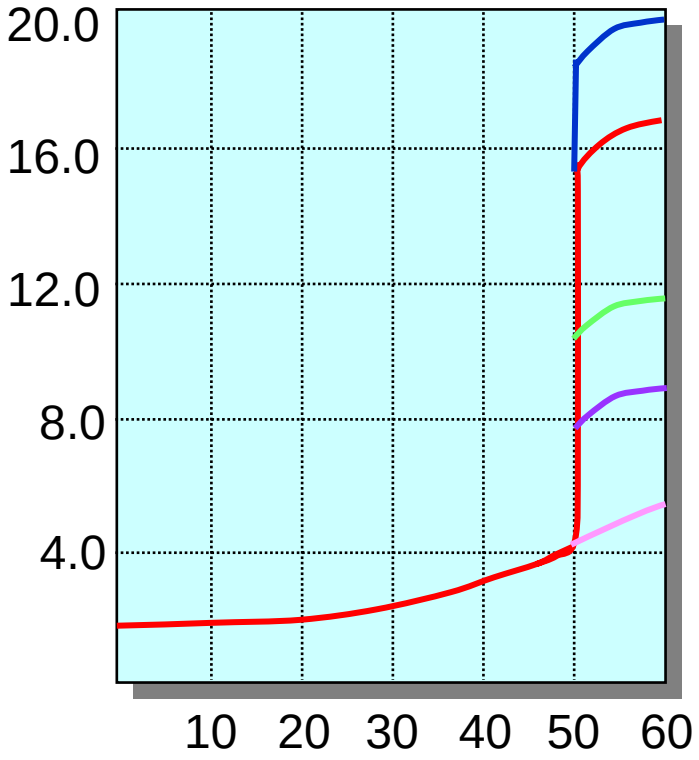
A pH bassi $K_{MY'}$ diminuisce

- Punto di equivalenza meno netto



Effetto della $K_{MY'}$

Più $K_{MY'}$ è grande più la variazione di pM è grande al punto di equivalenza.



$K_{FeY} = 1.3 \times 10^{23}$

$K_{HgY} = 6.3 \times 10^{21}$

$K_{ZnY} = 3.2 \times 10^{16}$

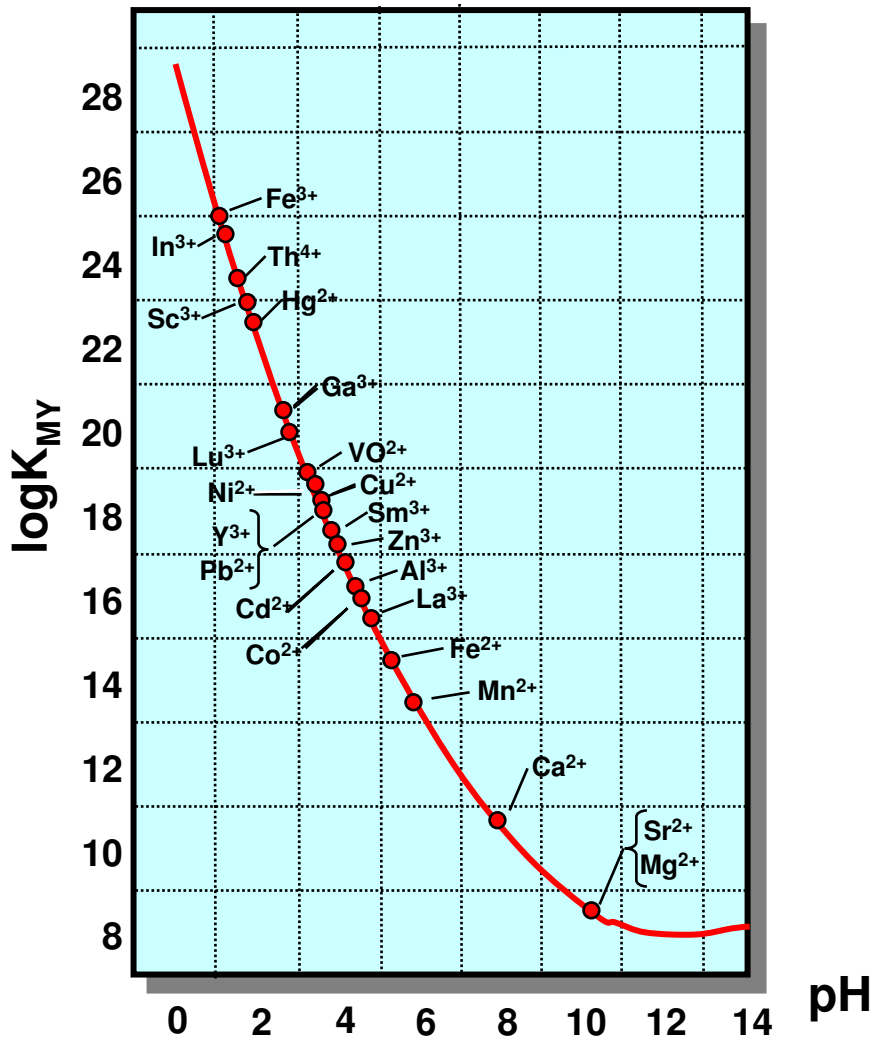
$K_{FeY} = 2.1 \times 10^{14}$

$K_{CaY} = 5.0 \times 10^{12}$

Curve di titolazione con EDTA 0.0100 M di 50.0 mL di una soluzione di un catione 0.0100 M a pH = 6

pH minimo per la Titolazione con EDTA

- **Le costanti di formazione condizionali limitano il campo di pH adeguato per effettuare una titolazione esatta.**
- **Più K_{MY} è grande più la titolazione si può condurre a pH bassi**
- **pH bassi prevengono la formazione di ossidi metallici.**



Indicatori per Titolazioni con l'EDTA:

- **Coloranti organici che formano chelati colorati con gli ioni metallici**
- **Visibili a concentrazioni di 10^{-6} M o inferiori.**

Nero Eriocromo T:

$$H_2O + H_2In^- \rightarrow HIn^{2-} + H_3O^+ \qquad K_1 = 5x10^{-7}$$

$$H_2O + HIn^{2-} \rightarrow In^{3-} + H_3O^+ \qquad K_2 = 2.8x10^{-12}$$

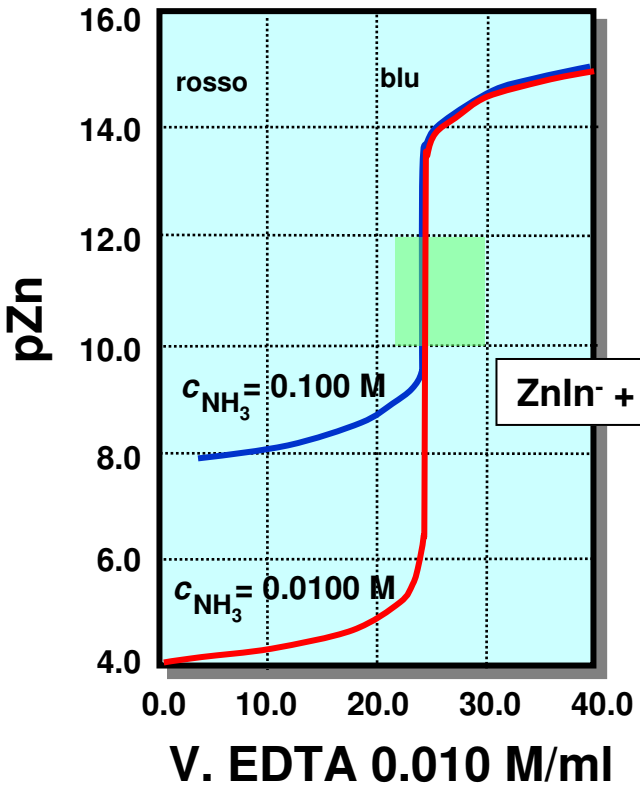
A pH 7 il colore blu HIn^{2-} domina.

<u>Titolazione</u>:

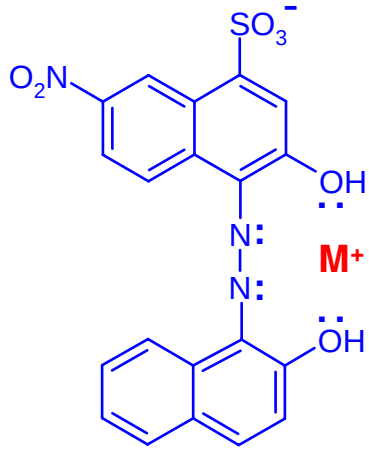
1. All'inizio: $M^{+2} + HIn^{2-} \rightarrow MIn^- + H^+$

2. Al punto di fine titolazione: lieve eccesso di EDTA

$MIn^- + HY^{3-} \rightarrow HIn^{2-} + MY^{2-}$



$ZnIn^- + HY^{3-}$ a $HIn^{2-} + MgY^{2-}$



Nero Eriocromo T

Effetto della concentrazione di NH_3 sulla titolazione di 50 mL di soluzione 0.00500 M di Zn^{2+} con EDTA in tampone a pH = 9.

Esercizi

Esempio 1:
Calcolare [Ni^{2+}] in una soluzione del complesso [$NiYI^{2-}$ che presenta una concentrazione analitica di Ni di 1.00×10^{-3} M a pH of:
(a) 4.00 (b) 8.00

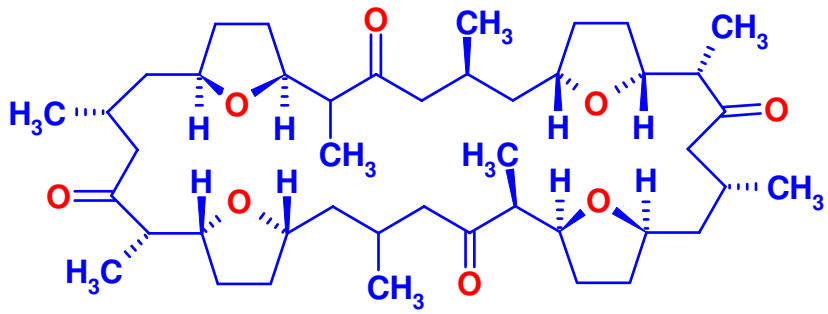
Esempio 2:
A pH 4.00, calcolare (a) [Ni^{2+}] in una soluzione con una concentrazione analitica totale di nichel di 1.00×10^{-3} M e contenente 1.00×10^{-6} M di EDTA *noncomplessato*
(b) [Ca^{2+}] in una soluzione 1.00×10^{-3} M in calcio totale (Ca) e 1.00×10^{-6} M in EDTA *noncomplessato*.

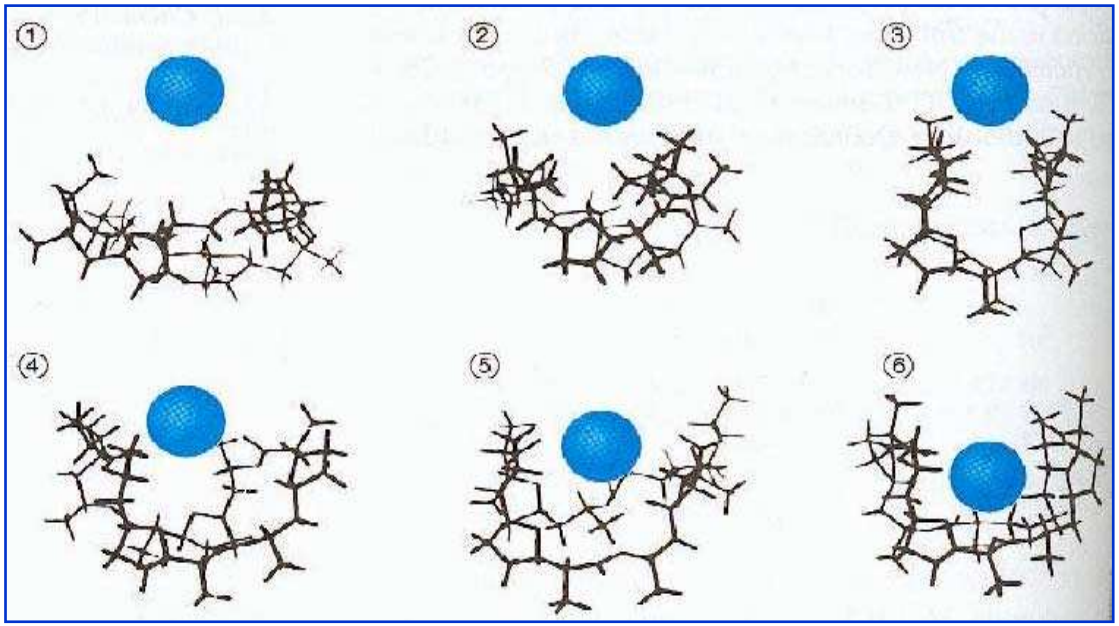
Esempio 3:
Calcolare la costante di formazione condizionale del complesso [NiY^{2-}] in un tampone contenente 0.050 M di NH_3 e 0.090 M di NH_4Cl. (usare le costanti di formazione successive) K_a (NH_4^+) = 5.70×10^{-10}

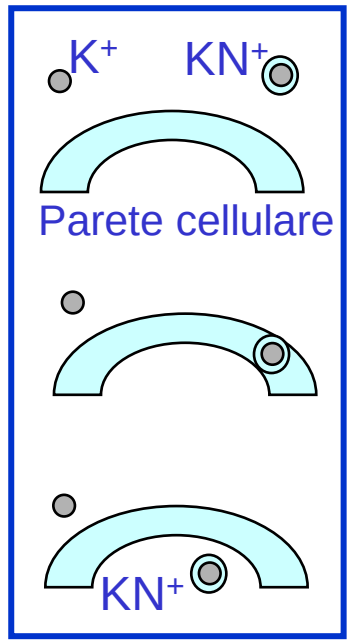
Esempio 4:
Calcolare il pH minimo permesso per la titolazione complessometrica di:
(a) 1.00×10^{-3} M Ni^{2+} (b) 1.00×10^{-3} M Ca^{2+} con una soluzione 0.100 M di EDTA se si accetta il criterio di un'efficienza di reazione del 99.9% con un eccesso di EDTA del 0.1% (errore di titolazione 0.1 %). Non ci sono agenti complessanti ausiliari.

Complessazione con Leganti Ionofori

Una classe di antibiotici (*ionofori* - tra cui la Nonattina) sono in grado di sequestrare cationi monovalenti Na^+, K^+ alterandone la biodisponibilità.







Equilibri Multipli (Complessi e Solubilità)

Esempio: Ioni Argento in presenza di ammoniaca e di ioni cloruro

Equilibrio di complessazione

$$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\,NH_3 \quad (1) \qquad K_c = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)]^+} = 10^{-7.2}$$

Equilibrio di precipitazione

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow \qquad (2) \quad K_2 = 1/K_{ps} \text{ e } K_{ps} = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 10^{-9.7}$$

L'aggiunta di ioni cloruro ad una soluzione del complesso provoca la precipitazione di AgCl (eq. 2 verso destra). Man mano che Ag^+ sparisce il complesso si dissocia (eq. 1 verso destra).
Analogamente, un precipitato di AgCl per aggiunta di ammoniaca va in soluzione, perché Ag^+ si complessa con ammoniaca (eq. 1 verso sinistra) e AgCl si dissocia (eq 2 verso sinistra)..

Equilibrio globale **:**

$$[Ag(NH_3)]^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow + 2\,NH_3 \quad \text{con } K = K_c/K_{ps} = 10^{2.5}$$

Titolazione Argentometrica del Cloruro

- Obiettivo: Misurare la [Cl^-] in acqua
- Modalità: Precipitare il cloruro con ioni argento titolando il campione con una soluzione di $AgNO_3$

$$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^- \qquad K_{sp} = 10^{-9.75}$$

- Problema: Come rivelare quanto cloruro di argento (solido bianco) è precipitato?
- *Soluzione*: Aggiungere del cromato di potassio (K_2CrO_4)
  - precipita il cromato d'argento (solido rosso)
  - Si ha precipitazione del cromato d'argento al "punto di fine AgCl", dove [Ag^+] = [Cl^-]

$$Ag_2CrO_4(s) \text{ a } 2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_{sp} = 10^{-11.96}$$

Titolazione Argentometrica del Cloruro

Dove è il punto di fine AgCl?

- $[Ag^+] = [Cl^-] = ?$
- $K_{sp} = [Ag^+]\,[Cl^-] = 10^{-9.75}$ M
- $[Ag^+] = 10^{-4.88}$ M

Il cromato d'argento precipita a questa concentrazione di Ag^+ se

- $K_{sp} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = 10^{-11.96}$ M
- $[CrO_4^{2-}] = 10^{-2.21}$ M

Titolazione Argentometrica del Cloruro

Possibili Interferenze da parte di altri anioni e del pH?

- AgCl(s), iniziale $[Cl^-] = 10^{-2}$ M

$$[Ag^+] = \frac{K_{s0}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-2}} = 10^{-7.75}\ \text{M}$$

- Ag_2CrO_4(s), iniziale $[CrO_4^{2-}] = 10^{-2.21}$ M

$$[Ag^+] = \left(\frac{K_{s0}}{[CrO_4^{2-}]}\right)^{0.5} = \left(\frac{10^{-11.96}}{10^{-2.21}}\right)^{0.5} = 10^{-4.88}\ \text{M}$$

- AgOH(s), pH 8, $[OH^-] = 10^{-6}$ M

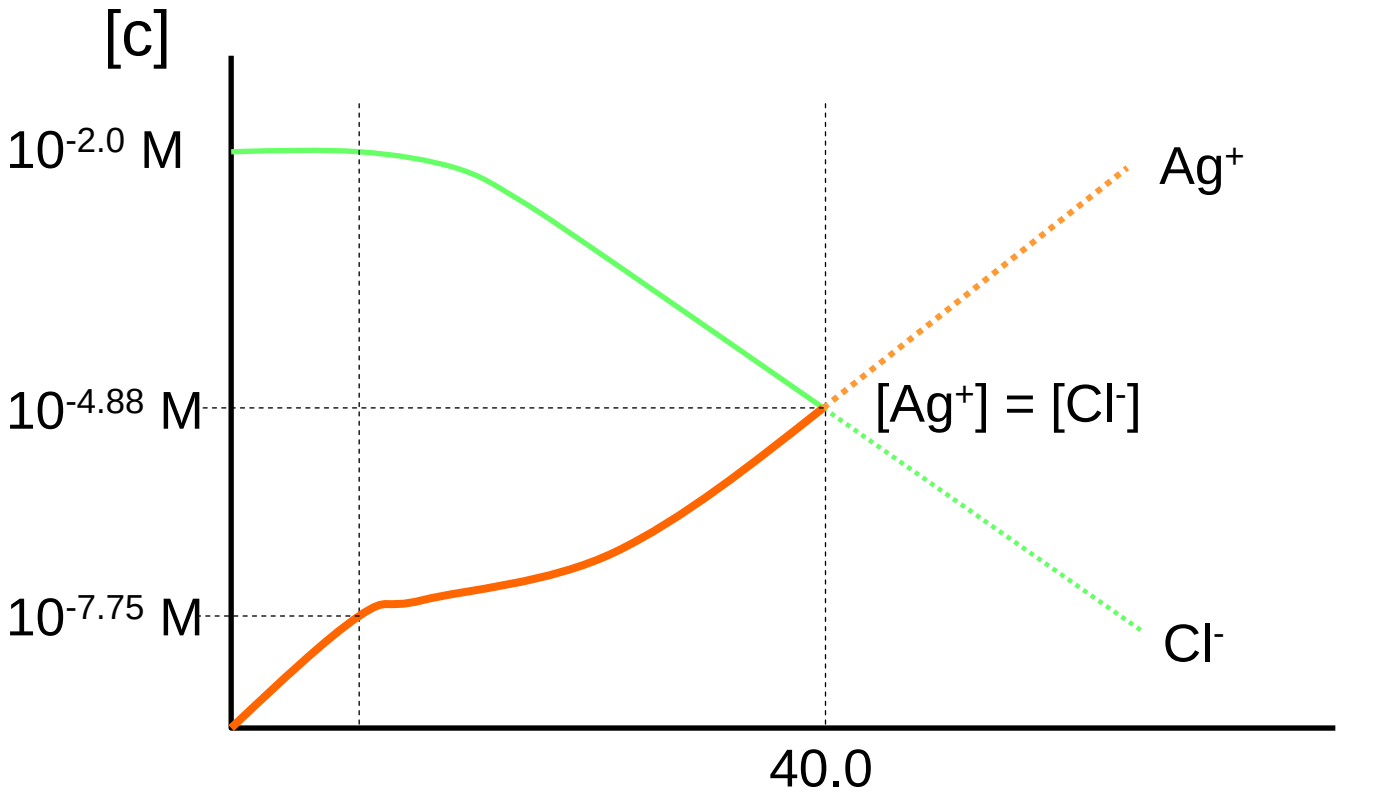
$$[Ag^+] = \frac{K_{s0}}{[OH^-]} = \frac{10^{-7.70}}{10^{-6}} = 10^{-1.70}\ \text{M}$$

- Ag_2CO_3(s), sistema aperto, $[CO_3^{2-}] = 10^{-5.6}$ M

$$[Ag^+] = \frac{K_{s0}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{10^{-11.07}}{10^{-5.6}} = 10^{-5.47}\ \text{M}$$

Titolazione Argentometrica del Cloruro

Curva di Titolazione per 40 mL di NaCl 0.01 M



Titolazione Argentometrica del Cloruro

Calcolando la [Cl^-] del campione

- 40 mL di campione, [Cl^-] sconosciuto
- Soluzione di $AgNO_3$ 0.01 M, titolazione: 24.6 mL

$$[AgNO_3] \cdot V_{AgNO_3} = [Cl^-] \cdot V_{campione}$$

$$[Cl^-] = \frac{[AgNO_3] \cdot V_{AgNO_3}}{V_{campione}} + [Cl^-]_{\text{punto finale}}$$

$$[Cl^-] = \frac{[0.01M] \cdot (0.0246L)}{(0.040L)} + 10^{-4,88}$$

$[Cl^-] = 6.2 \times 10^{-3}$ M

Precipitazione dell'Alluminio Idrossido

- $Al^{3+} + OH^- \rightleftarrows AlOH^{2+}$ $\quad \beta_1 = 10^{9.01}$
- $Al^{3+} + 2\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_2^+$ $\quad \beta_2 = 10^{17.90}$
- $Al^{3+} + 3\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3^0$ $\quad \beta_3 = 10^{26.00}$
- $Al^{3+} + 4\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$ $\quad \beta_4 = 10^{33.00}$
- $Al^{3+} + 3\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_{3(s)}$ $\quad K_{ps} = 10^{33.23}$

} Equilibri coinvolti

Grafico log C – pH; linea per log [Al^{3+}]:

$$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^- \quad K_{s0} = 10^{-33.23}$$

$$K_{s0} = [Al^{3+}][OH^-]^3 = [Al^{3+}]\frac{K_w^3}{[H^+]^3}$$

$$[Al^{3+}] = \frac{K_{s0}}{K_w^3}[H^+]^3$$

$$\log[Al^{3+}] = \log\frac{K_{s0}}{K_w^3} + 3\log[H^+] = \log\frac{K_{s0}}{K_w^3} - 3pH$$

$$\log[Al^{3+}] = \log\frac{10^{-33.23}}{(10^{-14})^3} - 3pH = \log(10^{8.77}) - 3pH$$

$$\log[Al^{3+}] = 8.77 - 3pH$$

Precipitazione dell'Alluminio Idrossido

- Grafico log C – pH; linea per log [$AlOH^{2+}$]:

$$
\begin{cases}
Al^{3+} + OH^- = AlOH^{2+} & \beta_1 = 10^{9.01} \\
Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^- & K_{s0} = 10^{-33.23} \\
Al(OH)_3 = AlOH^{2+} + 2OH^- & K_{s1} = 10^{-24.22} \\
K_{s1} = [AlOH^{2+}][OH^-]^2 = [AlOH^{2+}]\dfrac{K_w^2}{[H^+]^2} & \\
[AlOH^{2+}] = \dfrac{K_{s1}}{K_w^2}[H^+]^2 & \\
\log[AlOH^{2+}] = \log\dfrac{K_{s1}}{K_w^2} + 2\log[H^+] = \log\dfrac{K_{s1}}{K_w^2} - 2\,pH & \\
\log[AlOH^{2+}] = \log\dfrac{10^{-24.22}}{(10^{-14})^2} - 2\,pH = \log(10^{-3.78}) - 2\,pH & \\
\log[AlOH^{2+}] = 3.78 - 2\,pH &
\end{cases}
$$

$$
\begin{cases}
Al^{3+} + 2OH^- = Al(OH)_2^+ & \beta_1 = 10^{17.90} \\
Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^- & K_{s0} = 10^{-33.23} \\
Al(OH)_3 = Al(OH)_2^+ + OH^- & K_{s2} = 10^{-15.33} \\
K_{s2} = [Al(OH)_2^+][OH^-] = [AlOH^{2+}]\dfrac{K_w}{[H^+]} & \\
[Al(OH)_2^+] = \dfrac{K_{s2}}{K_w}[H^+] & \\
\log[Al(OH)_2^+] = \log\dfrac{K_{s2}}{K_w} + \log[H^+] = \log\dfrac{K_{s2}}{K_w} - pH & \\
\log[Al(OH)_2^+] = \log\dfrac{10^{-15.33}}{10^{-14}} - pH = \log(10^{-1.33}) - pH & \\
\log[Al(OH)_2^+] = -1.33 - pH &
\end{cases}
$$

- Grafico log C – pH; linea per log [$Al(OH)_2^+$]:

Precipitazione dell'Alluminio Idrossido

- **Grafico log C – pH; linea per log $[Al(OH)_3]^0$:**

$$\begin{cases} Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3^0 & \beta_1 = 10^{26.00} \\ Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3OH^- & K_{s0} = 10^{-33.23} \\ Al(OH)_3(s) = Al(OH)_3^0 & K_{s3} = 10^{-7.23} \\ K_{s3} = [Al(OH)_3^0] & \\ \log[Al(OH)_3^0] = \log K_{s3} = \log(10^{-7.23}) & \\ \log[Al(OH)_3^0] = -7.23 & \end{cases}$$

- **Grafico log C – pH; linea per log $[Al(OH)_4]^-$:**

$$\begin{cases} Al^{3+} + 4OH^- = Al(OH)_4^- & \beta_4 = 10^{33.00} \\ Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^- & K_{s0} = 10^{-33.23} \\ Al(OH)_3 + OH^- = Al(OH)_4^- & K_{s4} = 10^{-0.23} \\ K_{s4} = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^-]} = [Al(OH)_4^-]\dfrac{[H^+]}{K_w} & \\ [Al(OH)_4^-] = K_{s4}K_w\dfrac{1}{[H^+]} & \\ \log[Al(OH)_4^-] = \log K_{s4}K_w - \log[H^+] = \log K_{s4}K_w + pH & \\ \log[Al(OH)_4^-] = \log\left[(10^{-0.23})(10^{-14})\right] + pH = \log(10^{-14.23}) + pH & \\ \log[Al(OH)_4^-] = -14.23 + pH & \end{cases}$$

Grafico log C – pH per l'Alluminio

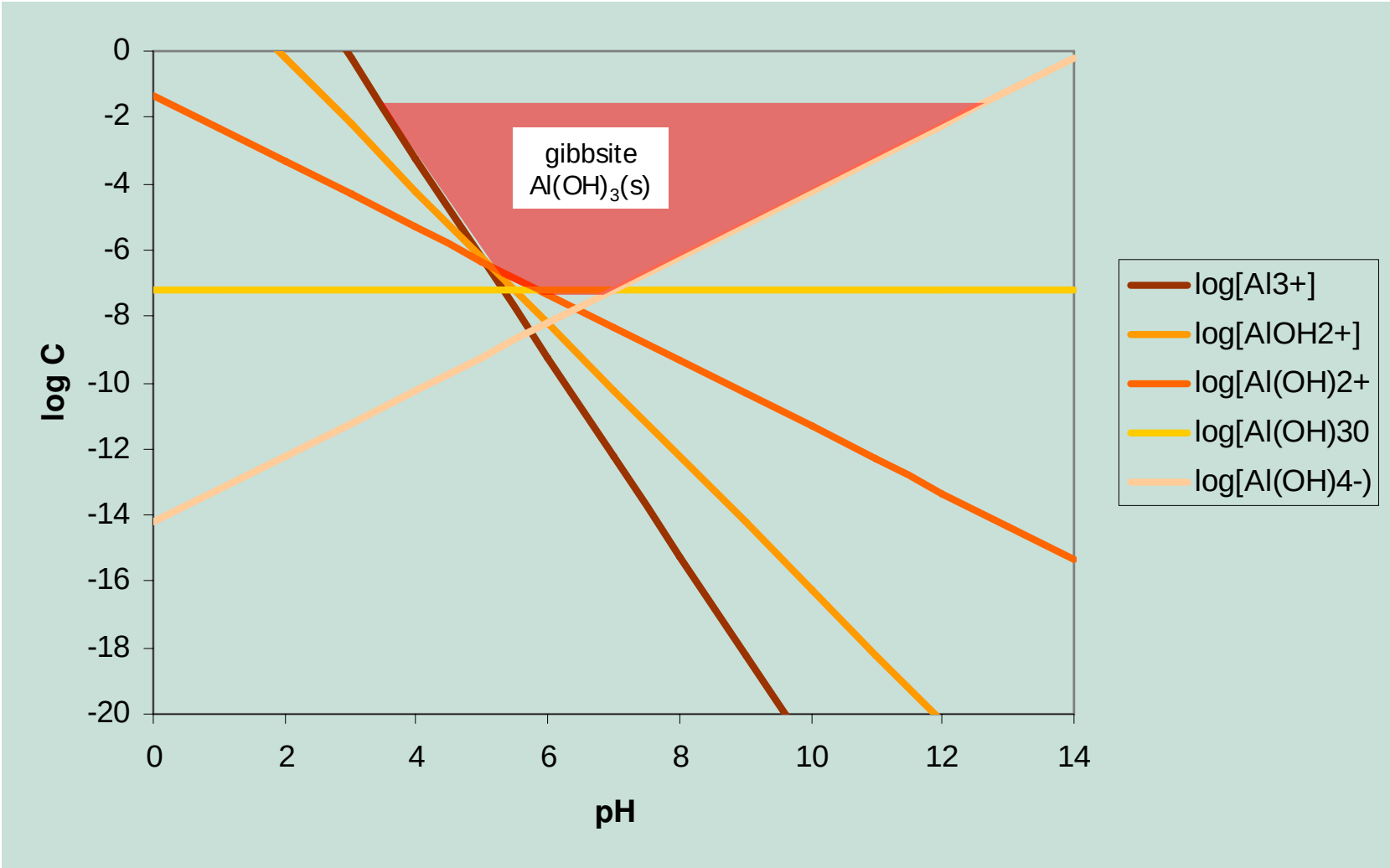
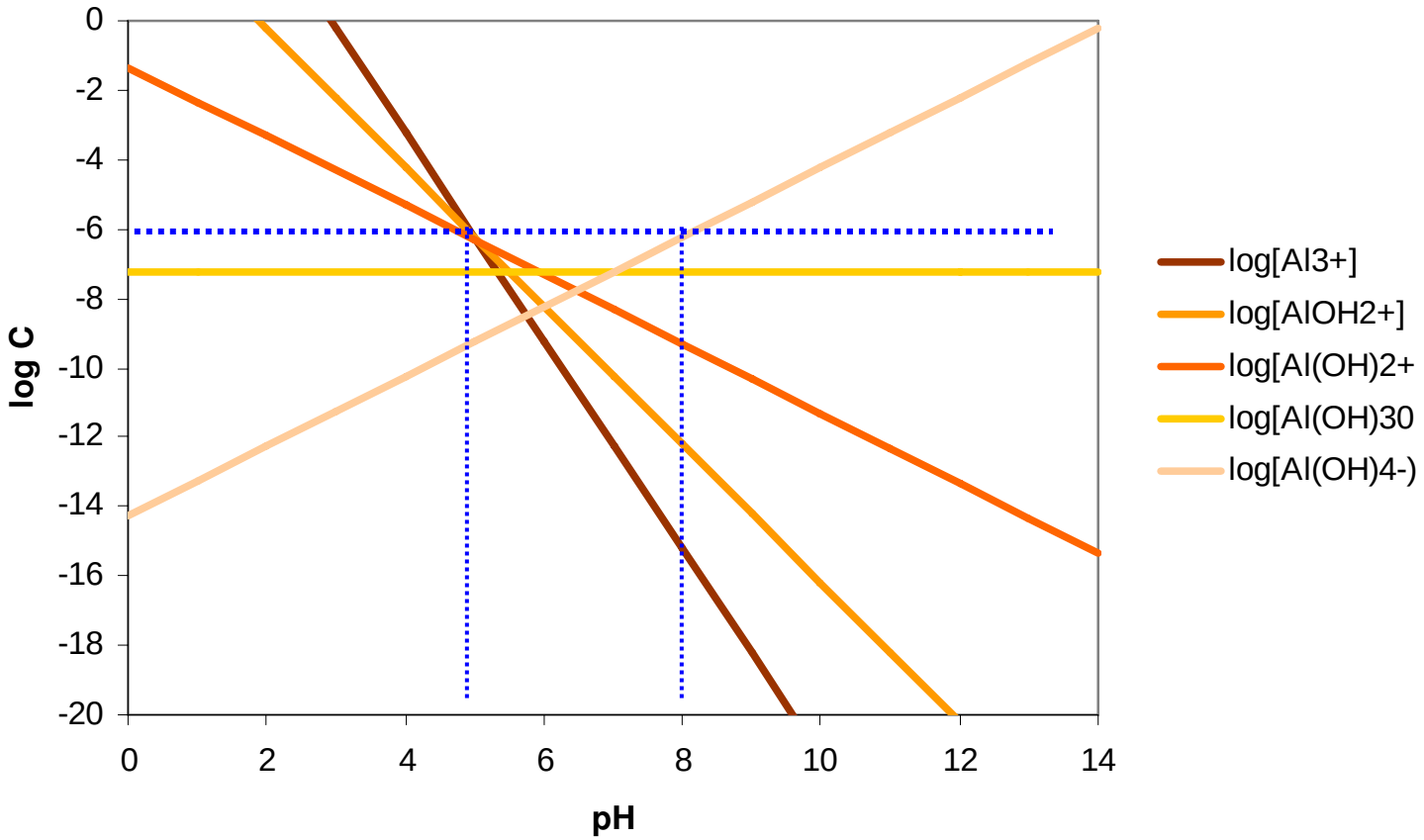


Grafico log C – pH per l'Alluminio

- $Al(OH)_3(s)$ precipiterà se Al totale = 10^{-6} M?



Equilibri Multipli (Complessi e Ossido-riduzioni)

La diversa capacità complessante di uno stesso legante verso due stati di ossidazione diversi della stessa specie acida (ione metallico) impone che in presenza di un legante (i) una coppia redox presenta un potenziale redox dipendente dal tipo e concentrazione di tale legante (i).

$$M^{n+} + e \rightleftarrows M^{(n-1)+} \qquad E = E^\circ + 0.059 \log \frac{[M^{n+}]}{[M^{(n-1)+}]}$$

$$M^{n+} + x\,L \rightleftarrows [ML_x]^{n+} \qquad K_{f\text{-}ox} = \frac{[ML_x{}^{n+}]}{[M^{n+}]\cdot[L]^x}$$

$$M^{(n-1)+} + x'\,L \rightleftarrows ML_{x'}{}^{(n-1)+} \qquad K_{f\text{-}red} = \frac{[ML_{x'}{}^{(n-1)+-}]}{[M^{(n-1)+}]\cdot[L]^{x'}} < K_{f\text{-}px}$$

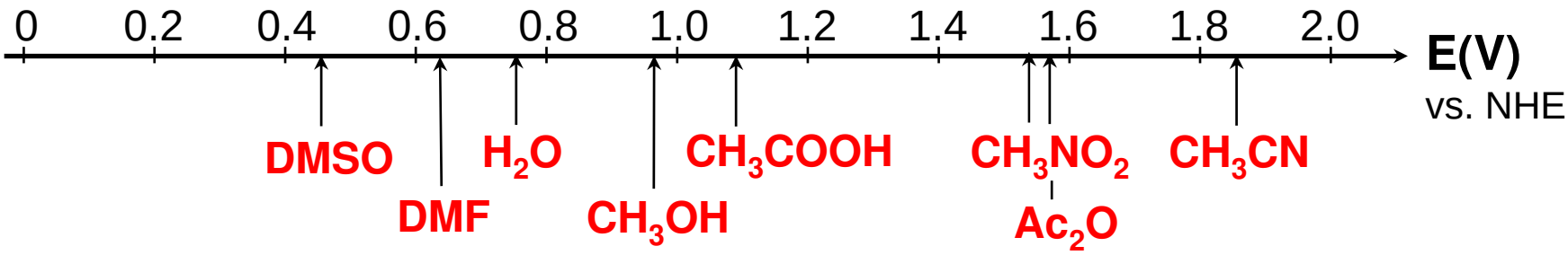
Per cui:

$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{K_{f\text{-}ox}}{K_{f\text{-}red}} \cdot \frac{[ML_x{}^{n+}]}{[ML_{x'}{}^{(n-1)+-}]} \cdot \frac{[L]^{x'}}{[L]^x}$$

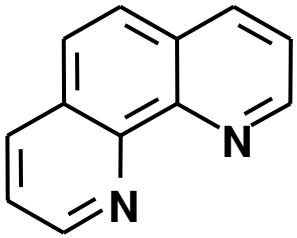
Dipendenza dei Potenziali Redox dal Legante [Coppia Fe(II)/Fe(III)]

$[Fe(Phen)_3]^{3+}$	+ e	⇄	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$	$E°(V) = +1.12$
$[Fe(Bipy)_3]^{3+}$	+ e	⇄	$[Fe(Bipy)_3]^{2+}$	$E°(V) = +0.96$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	+ e	⇄	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$E°(V) = +0.77$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	+ e	⇄	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$E°(V) = +0.36$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	+ e	⇄	$[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$	$E°(V) = +0.02$
$[Fe(EDTA)]^{-}$	+ e	⇄	$[Fe(EDTA)]^{2-}$	$E°(V) = - 0.12$
$[Fe(Oxquin)_3]$	+ e	⇄	$[Fe(Oxquin)_2]$	$E°(V) = - 0.30$
$[Fe(S)_n]^{3+}$	+ e	⇄	$[Fe(S)_n]^{2+}$	

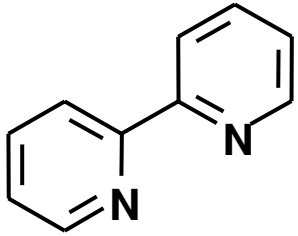
Effetto del solvente ($X^- = ClO_4^-$)



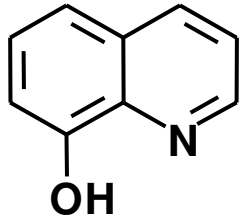
Leganti dei Complessi di Ferro Analizzati



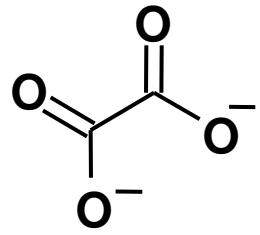
fenantrolina



2,2'-bipiridile

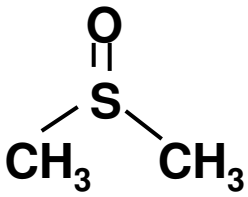


8-idrossichinolina

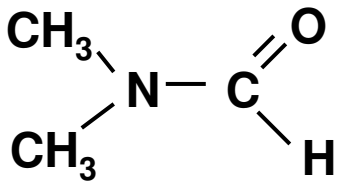


ione ossalato

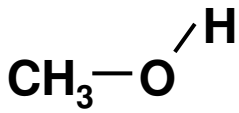
Solventi



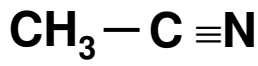
Dimetilsolfossido



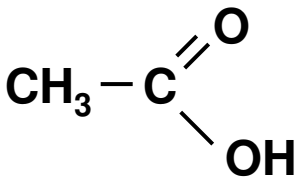
Dimetilformmammide



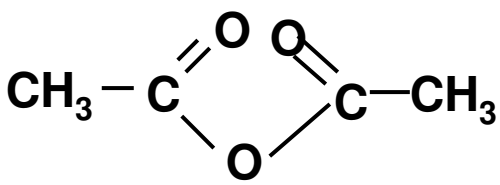
Metanolo



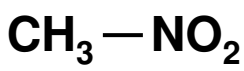
Acetonitrile



Acido acetico



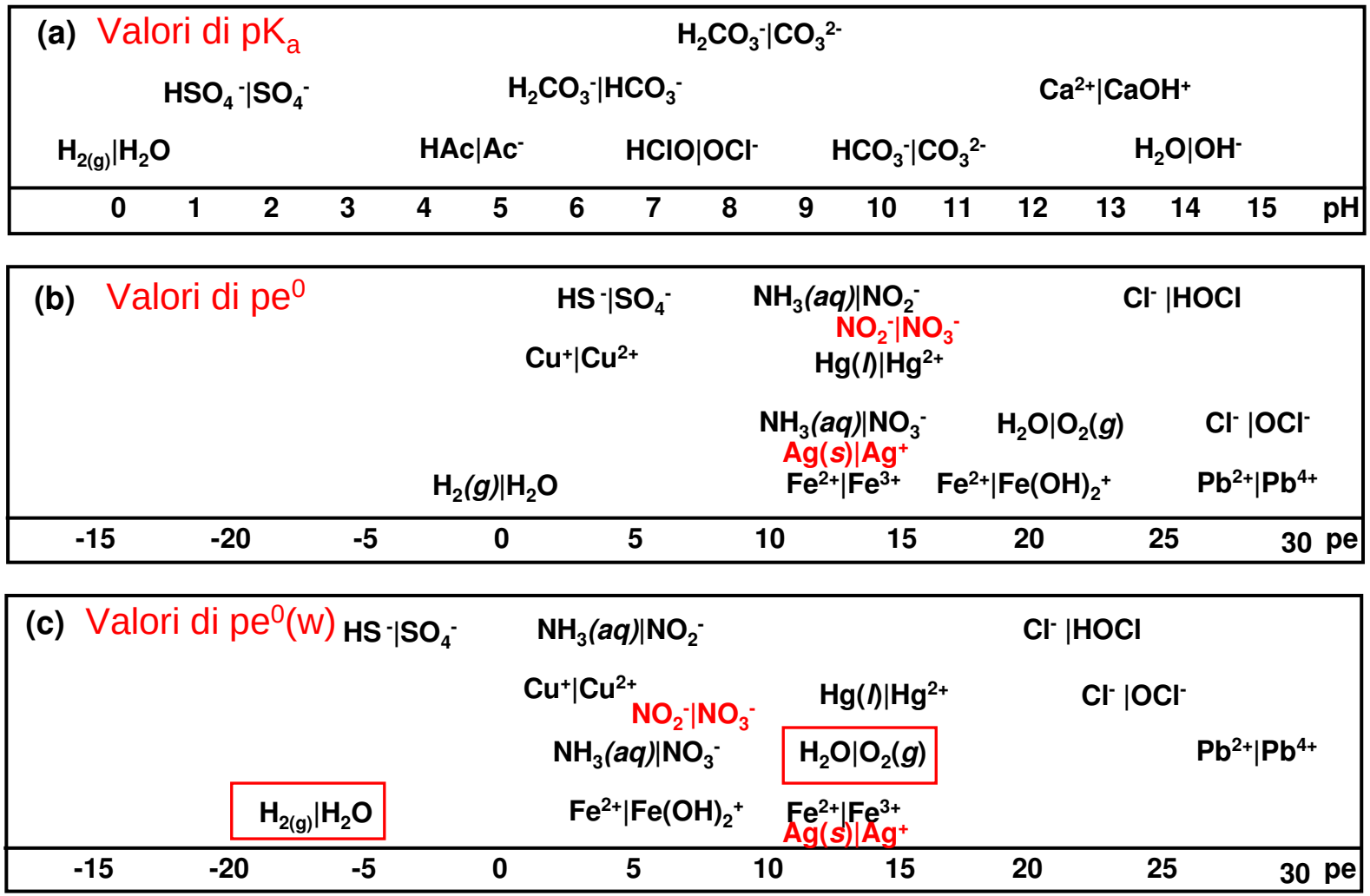
Anidride acetica



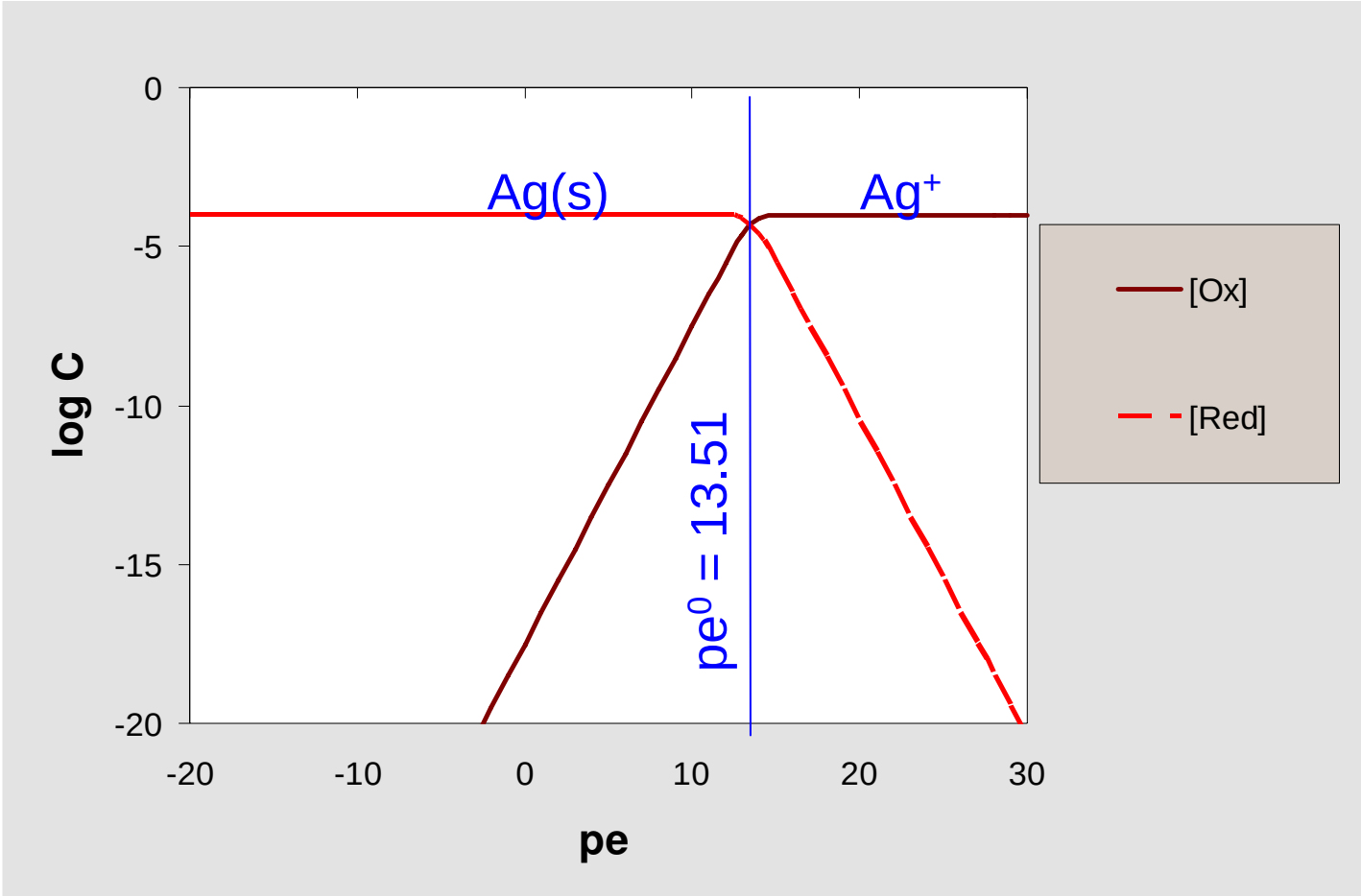
Nitrometano

- Grafici log C-pe
  - Analoghi dei grafici log C-pH
  - Riportano le zone di stabilità delle specie dominanti in funzione delle condizioni redox
  - informazioni necessarie per il grafico
    - Quantità totale delle specie redox
      - TOTFe = $\{Fe^{2+}\} + \{Fe^{3+}\}$
      - TOTN = $\{NO_2^-\} + \{NO_3^-\}$
      - TOTAg = $\{Ag(s)\} + \{Ag^+\}$
    - Le concentrazioni sono uguali al pe^0
    - Si assume che sono importanti solo le specie redox

Redox pE°


(a) Valori di pK$_a$
$H_2CO_3^-|CO_3^{2-}$
$HSO_4^-|SO_4^-$
$H_2CO_3^-|HCO_3^-$
$Ca^{2+}|CaOH^+$
$H_{2(g)}|H_2O$
$HAc|Ac^-$
$HClO|OCl^-$
$HCO_3^-|CO_3^{2-}$
$H_2O|OH^-$
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 pH
(b) Valori di pe^0
$HS^-|SO_4^-$
$NH_3(aq)|NO_2^-$
$Cl^-|HOCl$
$NO_2^-|NO_3^-$
$Cu^+|Cu^{2+}$
$Hg(l)|Hg^{2+}$
$NH_3(aq)|NO_3^-$
$H_2O|O_2(g)$
$Cl^-|OCl^-$
$Ag(s)|Ag^+$
$H_2(g)|H_2O$
$Fe^{2+}|Fe^{3+}$
$Fe^{2+}|Fe(OH)_2^+$
$Pb^{2+}|Pb^{4+}$
-15 -20 -5 0 5 10 15 20 25 30 pe
(c) Valori di pe^0(w)
$HS^-|SO_4^-$
$NH_3(aq)|NO_2^-$
$Cl^-|HOCl$
$Cu^+|Cu^{2+}$
$Hg(l)|Hg^{2+}$
$Cl^-|OCl^-$
$NO_2^-|NO_3^-$
$NH_3(aq)|NO_3^-$
$H_2O|O_2(g)$
$Pb^{2+}|Pb^{4+}$
$H_{2(g)}|H_2O$
$Fe^{2+}|Fe(OH)_2^+$
$Fe^{2+}|Fe^{3+}$
$Ag(s)|Ag^+$
-15 -20 -5 0 5 10 15 20 25 30 pe

Grafici log C-pe per $Ag^+/Ag(s)$



Comportamento Redox del Ferro

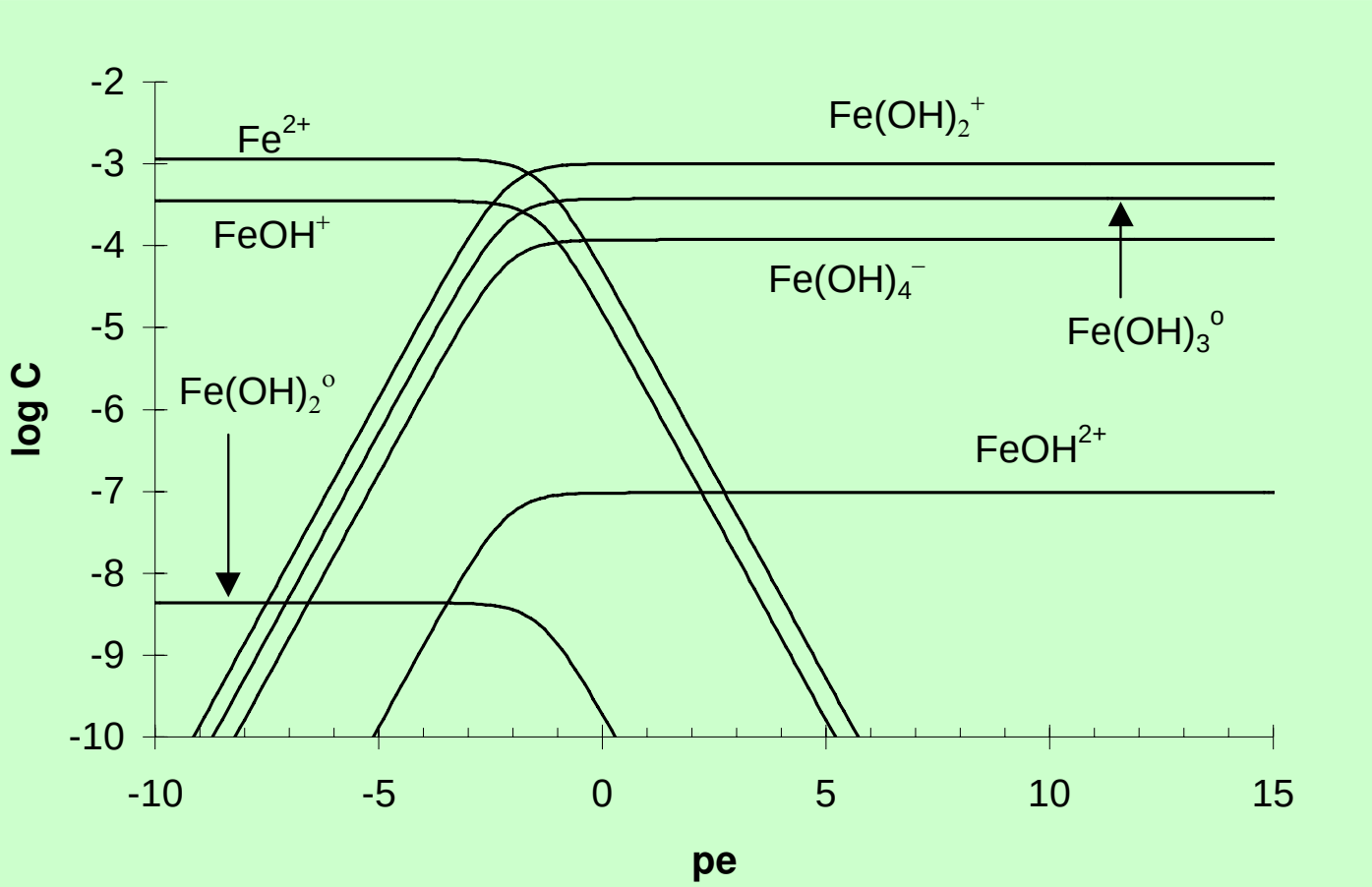
- Redox del ferro a $[Fe^{2+}] = 10^{-6}$ M, pH 6.0
  - $Fe^{2+}/FeOOH(s)$
  - $Fe^{2+} + Fe^{3+} + e^-$ $\quad -pe^0 = -13.03$
  - $Fe^{3+} + 3\ OH^- = FeOOH(s) + H_2O$ $\quad -\log K_{sp} = 41.50$
  - $3\ H_2O = 3\ H^+ + 3\ OH^-$ $\quad 3 \log K_w = -42.00$
  - $Fe^{2+} + 2\ H_2O = FeOOH(s) + e^- + 3\ H^+$ $\quad pe^0 = -13.53$

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n_{e^-}} \log \frac{\{Red\}}{\{Ox\}}$$

$$pe = pe^0 + \frac{1}{(1)} \log \frac{\{Fe^{2+}\}}{\{H^+\}^3} = 13.53 + \frac{1}{(1)} \log \frac{(10^{-6})}{(10^{-6})^3}$$

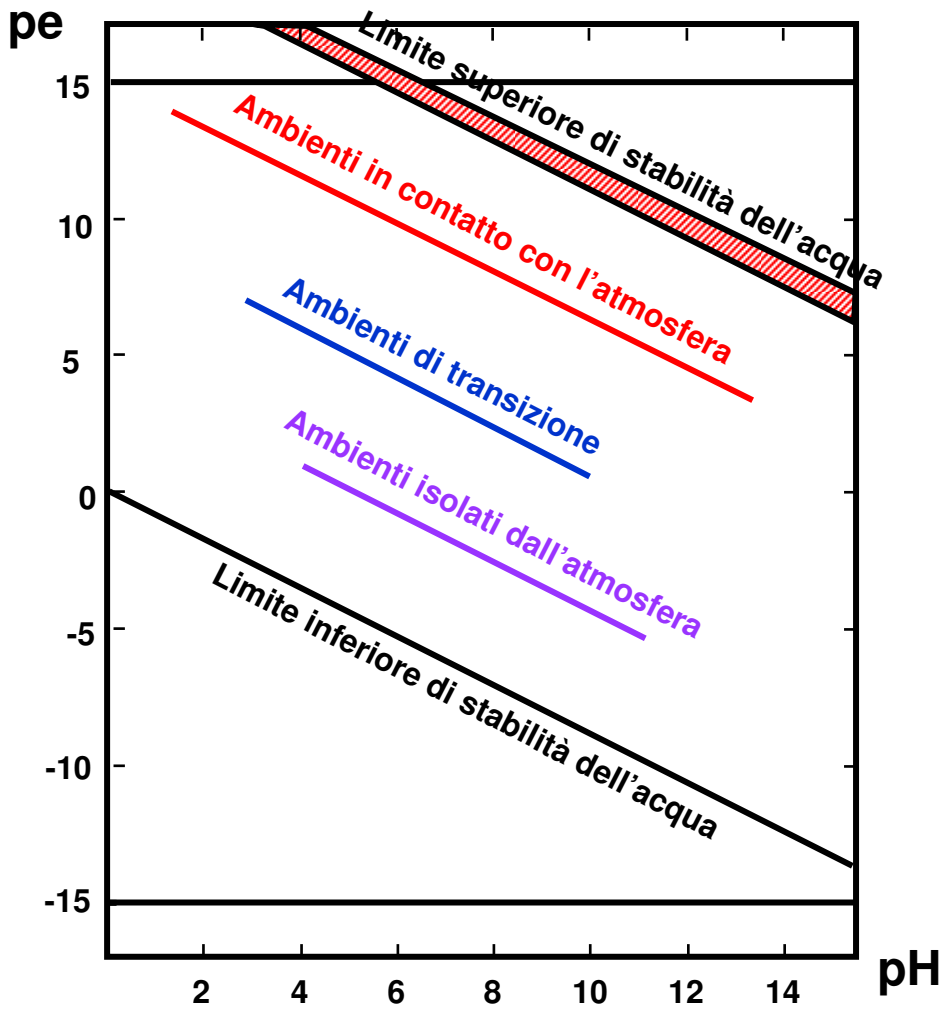
$$pe = 25.53$$

Comportamento Redox del Ferro



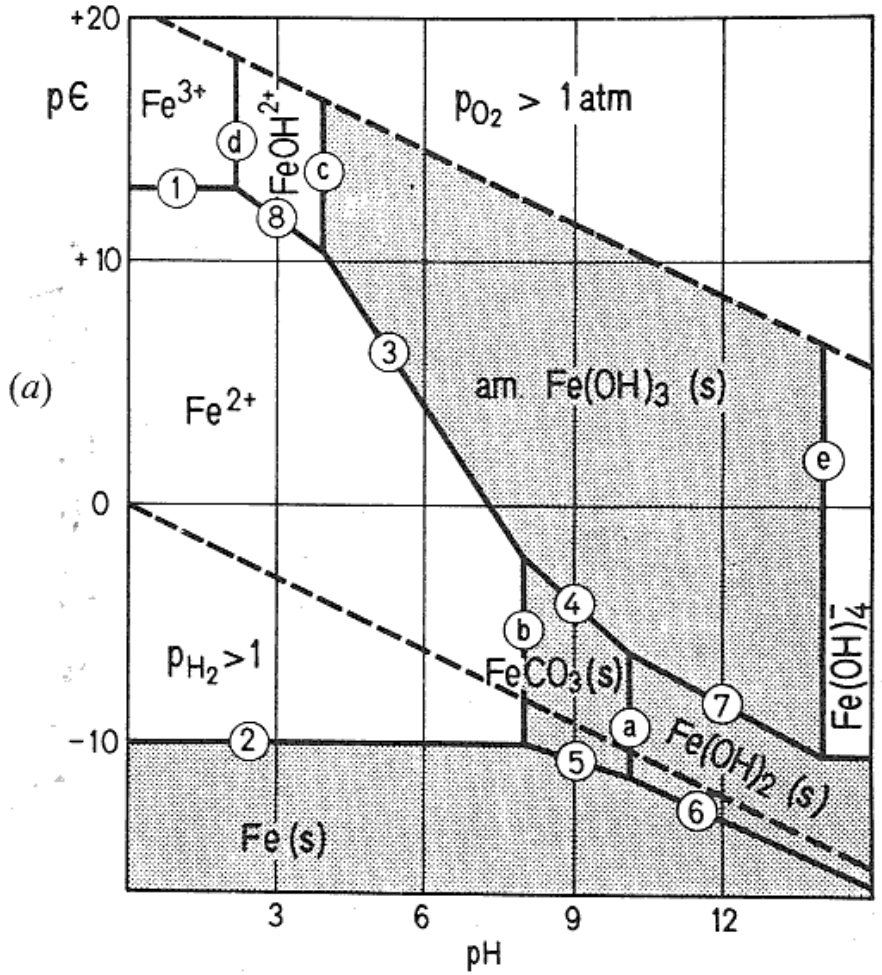
Diagrammi Redox pe - pH

$E^0_H = (0.059\ V) \cdot pe^0$



Comportamento Redox del Ferro

- Grafico pe-pH
  - sistema Fe-CO_2-H_2O
  - Fe totale = 10^{-5} M
  - CO_2 totale = 10^{-3} M



POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

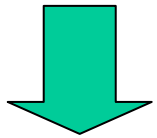
"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Complessi: Leganti, Isomeria, Acidità

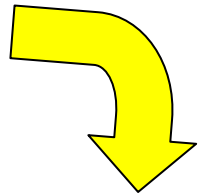
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Classificazione dei Leganti

- Leganti donatori classici o semplici: agiscono come donatori di doppietti elettronici (σ) a molecole o ioni accettori e formano complessi con tutti i tipi di acidi di Lewis, ioni metallici o molecole.
- Leganti non classici, legantiπ-accettori o leganti π-acidi (formano principalmente composti con atomi di metalli di transizione).



I metalli hanno orbitali *d*



Il legante non solo può agire da donatore, ma possiede anche orbitali accettori

:NR_3 può agire da base ma gli orbitali d vuoti sono ad alta energia
:PR_3 può agire da base, ma ha orbitali 3d vuoti a bassa energia

Classificazione in Termini Elettronici

- Donatori monoelettronici: (F, SH, CH_3)
- Donatori bielettronici (:NH_3, H_2O:)
- Donatori trielettronici: (ione acetato)
- Donatore tetraelettronico: ($H_2NCH_2CH_2NH_2$)

Regola dei 18 elettroni o formalismo del gas nobile

Approccio fenomenologico di esprimere la tendenza manifestata da un atomo di un metallo di transizione a usare al massimo grado nei legami metallo-leganti tutti i propri orbitali di valenza, ossia i cinque n*d*, l'orbitale (n+1)*s* e tre orbitali (n+1)*p*. La somma del numero di elettroni di valenza dell'atomo inteso come unità libera e del numero di elettroni provenienti dai leganti neutri per raggiungere il valore massimo di 18.

$Cr + 6CO = Cr(CO)_6$

$6 + (6 \times 2) = 18$

$Ru + H + O_2CCH_3 + 3PPh_3 = RuH(O_2CCH_3)(PPh_3)_3$

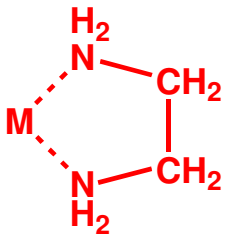
$8 + 1 + 3 + 3 \times (2) = 18$

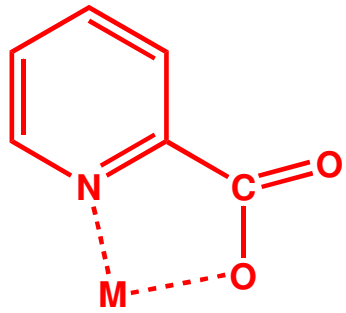
Classificazione Strutturale

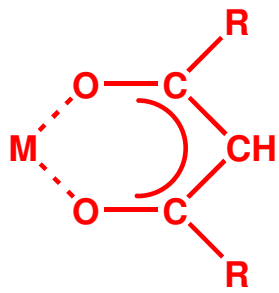
Fa riferimento al numero di siti di coordinazione del metallo centrale che essi sono in grado di saturare:

- Monodentato
- Bidentato
- Tridentato
- Tetradentato

Quando i leganti bidentati sono legati esclusivamente ad uno stesso atomo centrale vengono denominati chelati:

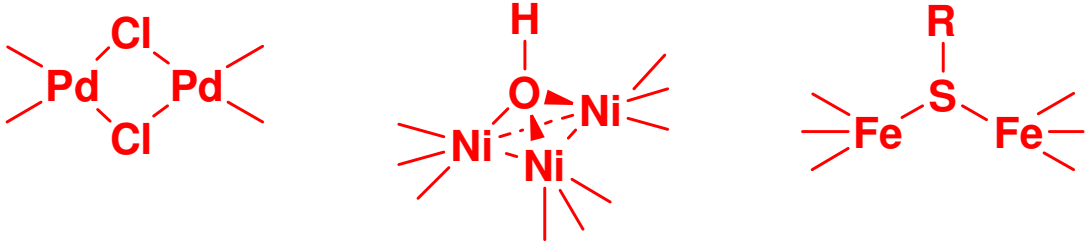




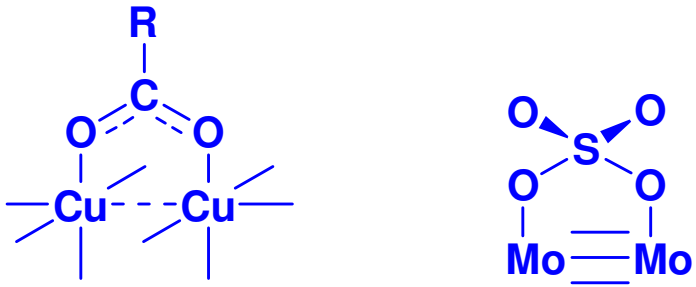


Legami a Ponte

Leganti monodentati a ponte: un solo atomo legante che forma due o tre legami con differenti atomi metallici



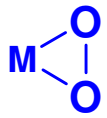
Leganti bidentati a ponte: leganti con più atomi potenzialmente elettrondonatori

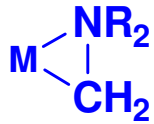


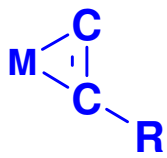
Leganti Bidentati

(classificati secondo la dimensione dell'anello formato con il Metallo)

Anello a tre termini:

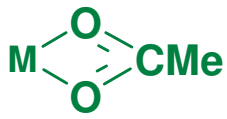


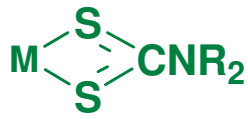




perosso, metilenammino, etileno

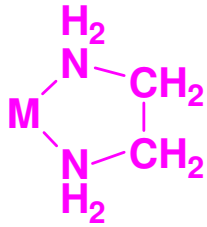
Anello a quattro termini:

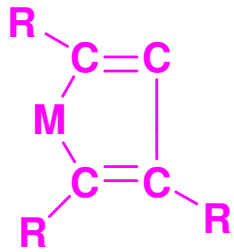




acetato, xantato

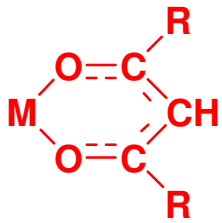
Anello a cinque termini:

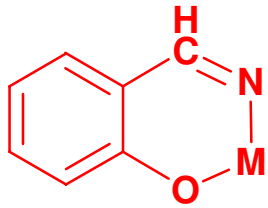




etilendiammino, diene

Anello a sei termini:

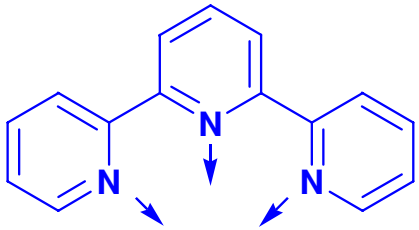




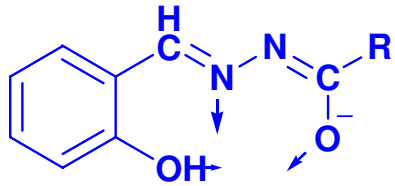
acetilacetonato, base di Schiff

Leganti Tridentati Rigidi e Flessibili

Leganti rigidi sono quelle molecole dotate di tre centri basici in posizioni opportune su sistemi aromatici coniugati e planari (geometrie A e B):

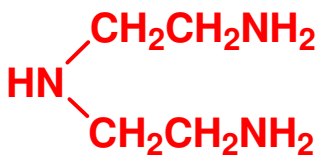


Terpiridina (terpi)

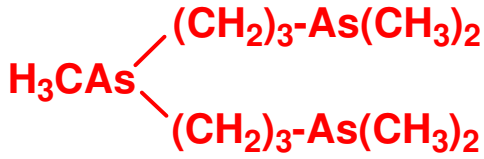


Acilidrazoni della salicilaldeide

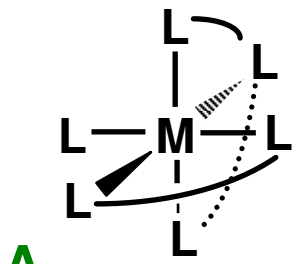
Altri leganti sono tridentati flessibili con tre centri basici in posizioni adatte su sistemi alifatici ad ampia mobilità (geometrie A-C)



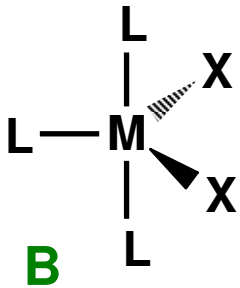
Dietilentriammina (dien)



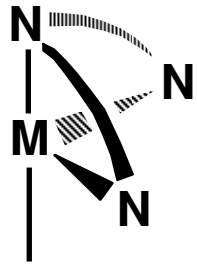
Bis(3-dimetilarsinilpropil)metilarsina (trias)



A



B

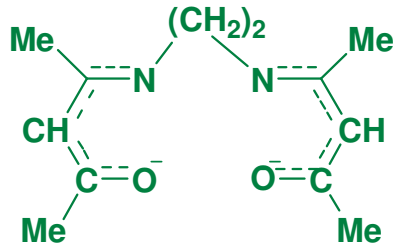


C

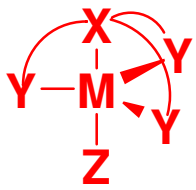
Leganti Quadridentati

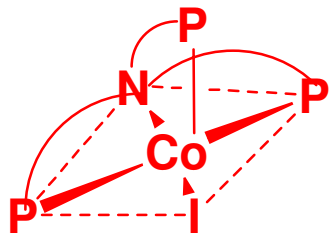
1) A catena aperta non ramificati : $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$

2) Basi di Schiff derivate dall'acetilacetone :

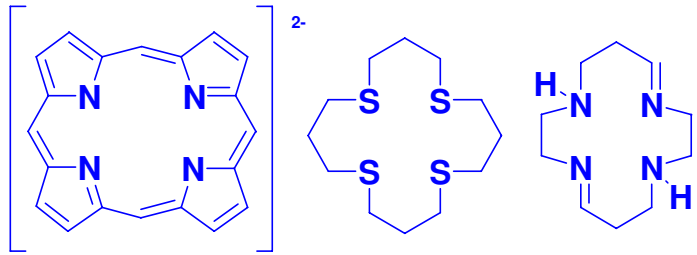


3) Leganti a tripode del tipo $X(-Y)_3$ [dove X = N, P, As e Y = NR_2, PR_2, AsR_2, RS e RSe]. Le connessioni sono catene CH_2CH_2 , $(CH_2)_3$ o $(o\text{-}Ph\text{-}CH_2)CH_2$. Favoriscono spesso la formazione di complessi a bipiramide trigonale.

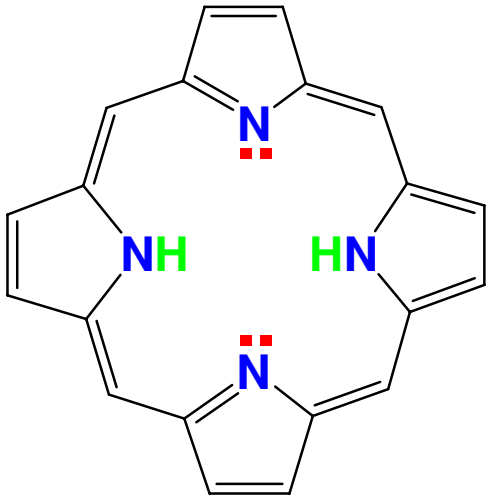




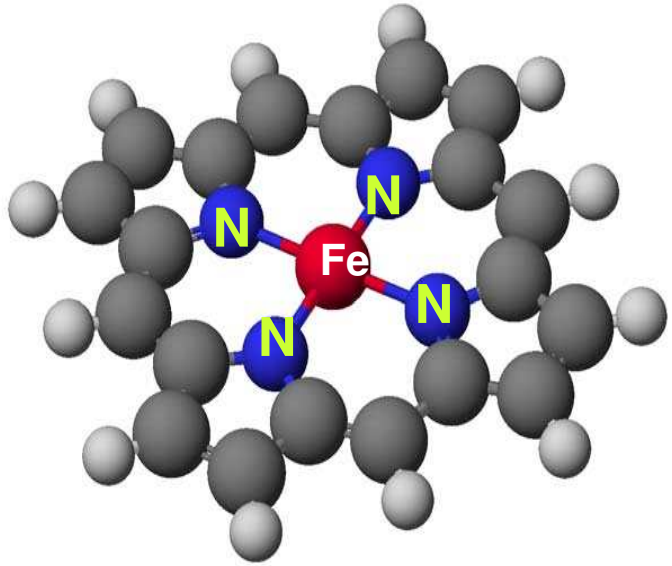
4) Macrocicli : molecole cicliche con 4 centri basici planari (aromatici) o flessibili nucleo della corriina, tetraeteri, tetrasolfuri e tetrammine



Leganti Biologici: Porfirine



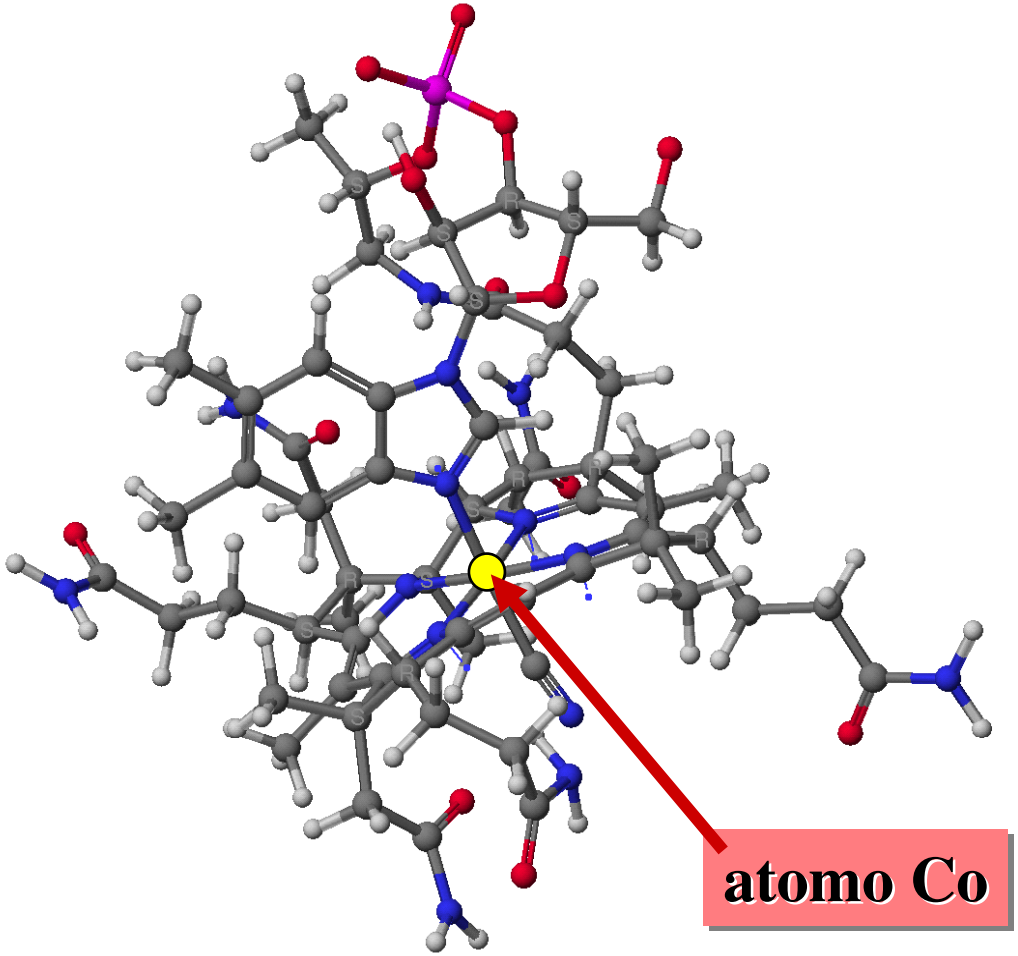
Porfirina



Eme: complesso Fe porfirina

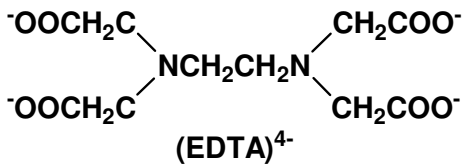
(presente nell'emoglobina, Mioglobina, citocromi, ecc.)

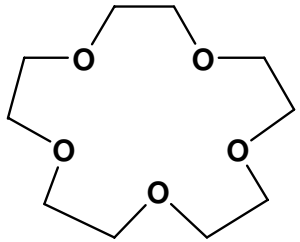
Vitamina B12

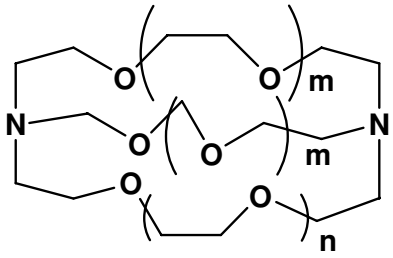


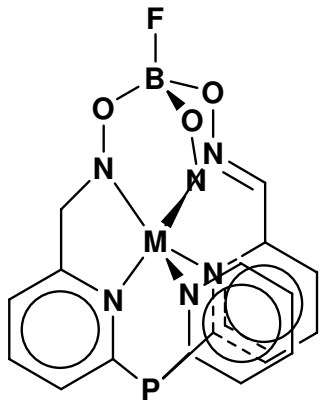
Leganti Polidentati e a più Alta Capacità Chelante

A. **EDTA**
B. **ETERI A CORONA** (ciclici o policiclici, formano importanti complessi con ioni dei metalli alcalini e alcalini terrosi)
C. **CRIPTATI** (leganti biciclici, danno complessi con costanti di stabilità molto alte, alta selettività dipendente dalle dimensioni dell'anello)
D. **LEGANTI INCAPSULANTI** (si formano direttamente intorno allo ione metallico e non possono abbandonarlo



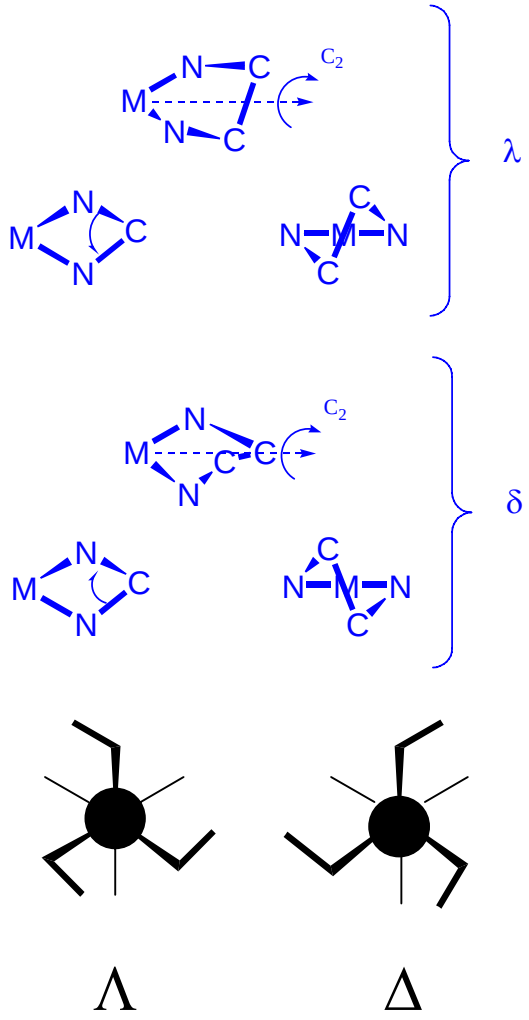






Conformazione degli Anelli Chelati

- Le stabilità relative e le proprietà spettroscopiche di molti complessi chelati vanno spiegate esaminando le conformazioni degli anelli chelati.
- Lo schema presenta tre modi di rappresentare gli anelli chelati, con i simboli λ e δ che identificano le configurazioni assolute.
- L'anello chelato ha un asse C_2 come unico elemento di simmetria.
- Tale asse è chirale, e le due forme di un dato anello saranno enantiomorfe. Questa causa di enantiomorfismo, combinata con i due modi enantiomorfi Λ e Δ rende possibile l'esistenza di 8 molecole diastereomere



Leganti π-Acidi o π-Accettori: Complessi π

- I leganti per i quali assume rilevanza il legame π sono l'ossido di carbonio, gli isocianuri, le fosfine, le arsine, le stibine sostituite, solfuri, ossido di azoto, molecole con orbitali π delocalizzati (piridina, fenantrolina, ditiochetoni, …)
- Numerose tipologie di complessi (binari, misti)
- Gli atomi metallici sono presenti in bassi stati di ossidazione formali positivi o negativi, oppure allo stato zero (stabilizzati dagli stessi leganti)
- I leganti infatti possiedono, oltre alla coppia di elettroni solitaria, anche orbitali p vuoti, che accettano densità elettronica dagli orbitali pieni del metallo per formare un legame di tipo π che integra il legame σ.
- La capacità dei leganti di accettare densità elettronica in orbitali π vuoti viene chiamata acidità π.

Leganti π-Acidi o π-Accettori: Complessi π

Altri leganti:

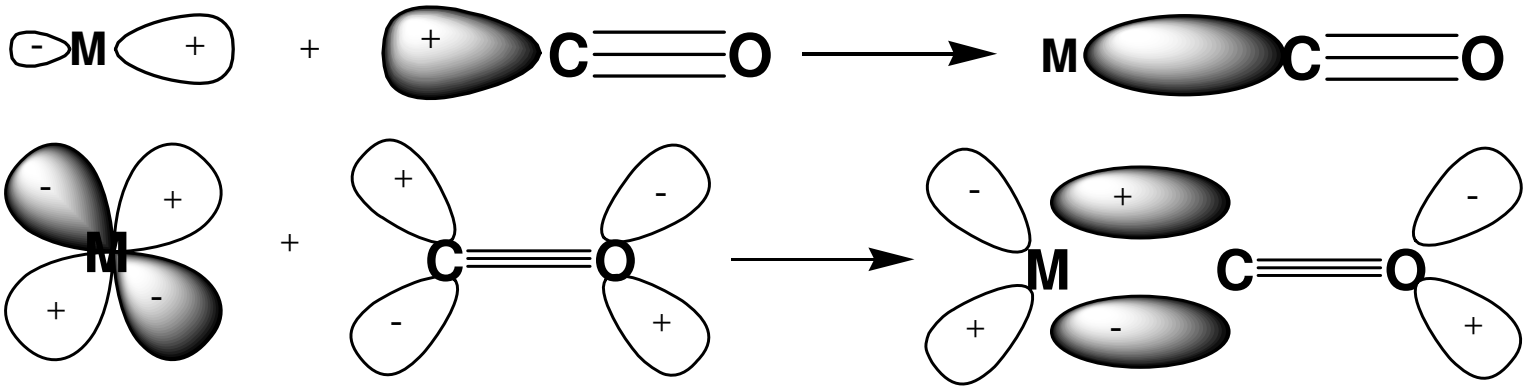
- I leganti *π-acidi impegnano orbitali σ e orbitali π* i cui piano nodale include l'asse del legame σ.
- Molecole organiche insaturecheformano legami con il metallo in bassi stati di ossidazione (complessi π) nei quali sia la donazione che la retro-donazione si realizza usando orbitali π del legante stesso. Nei complessi π l'atomo metallico è situato al di fuori del piano molecolare dei legante, mentre nel caso dei complessi con i leganti π-acidi esso si trova lungo gli assi dei leganti lineari o nel piano di quelli planari.
- Legami multipli metallo-ossigeno o metallo-azoto(il flusso di elettroni è diretto in senso opposto a quello che si verifica nel legame con leganti π-acidi, dagli orbitali *p* di O e di N agli orbitali *d* del metallo.

Leganti π-Accettori (p. es. CO)

Il CO è il legante accettore più importante (Mond, 1890).

La sua coordinazione agli ioni metallici può essere considerata:

1. Sovrapposizione di un orbitale σ pieno del carbonio con un orbitale di tipo σ del metallo. Lo spostamento della nuvola del carbonio nella direzione C → M in questa sovrapposizione di tipo dativo, porterebbe ad una inaccettabile concentrazione di densità elettronica sul metallo. Il metallo per ridurre tale densità elettronica restituisce elettroni al legante.
2. Sovrapposizione di tipo dativo di un orbitale ***d***π o di un orbitale ibrido ***dp***π occupato del metallo con l'orbitale vuoto ***p***π dell'ossido di carbonio che può agire da accettore di elettroni.



Metallo Carbonili (M→CO CO→ M)

Il meccanismo di formazione del legame M-CO è di natura sinergica, il passaggio di elettroni dal metallo agli orbitali CO, tende a rendere CO globalmente negativo, aumentando la tendenza a donare elettroni attraverso l'orbitale σ del carbonio.
Il passaggio di elettroni da CO al metallo centrale attraverso il legame σ tende a rendere CO positivo, aumentando quindi la sua forza accettrice attraverso gli orbitali π.

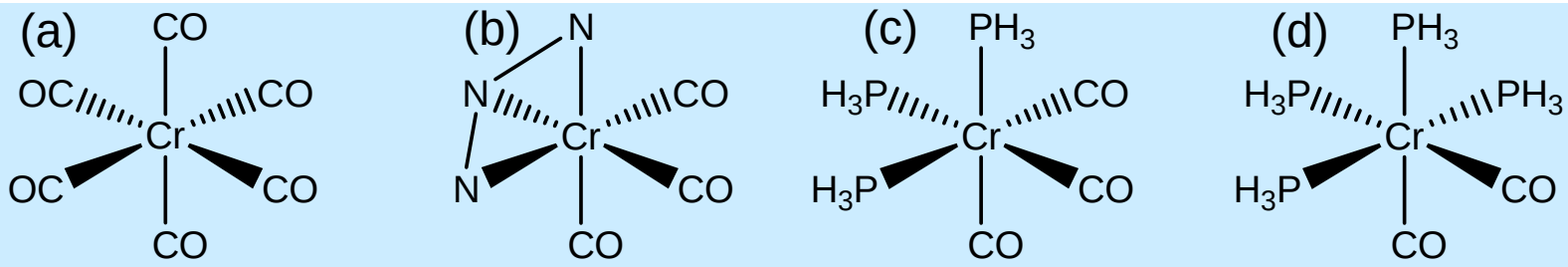
Il momento dipolare di un legame M-C è circa 0.5 D e suggerisce una situazione vicina all'elettroneutralità

- Studi diffrattometrici sulle lunghezze di legame
- Spettri vibrazionali

Complessi Metallo Carbonili (M-CO)

L'aumento della donazione di elettroni da M a CO rinforza il legame CO e indebolisce il legame C≡O. Quindi l'esistenza di un legame multiplo dovrebbe essere confermata da distanze M-C più corte di un legame singolo e distanze C-O più lunghe di un legame triplo.

difficile



1.909Å 1.816Å 1.839Å 1.817Å

Prodotto delle sostituzioni di gruppi CO in $Cr(CO)_6$ con leganti non in grado di competere in termini di legame π. Nei prodotti sostituiti il legame Cr-C è più corto perché in essi vi è una maggiore retro-donazione π. L'accorciamento di legame è maggiore in (b) che in (c), perché in (c) esiste maggiore legame π, maggiore in (d) che in (c) perché in (d) vi sono solo due gruppi CO a competere per la retro-donazione.

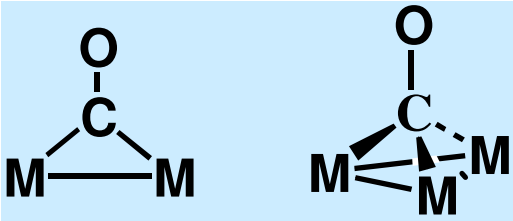
Spettri Vibrazionali di Metallo Carbonili

(Principalmente studiate le frequenze di stiramento CO)

Confronto tra gli stiramenti CO nei metallocarbonili e nel CO libero.

- Per la molecola CO la frequenza di stiramento è di 2143 cm^{1}.
- I gruppi CO terminali nei metallo carbonili mostrano frequenze nell'intervallo 2125-1850 cm^{-1} ad indicare una riduzione dell'ordine di legame in CO.
- Quando vengono introdotte delle variazioni tali che comportano un aumento della retro-donazione di elettroni dal metallo al carbonio, si ha uno spostamento a frequenze più basse.
- Quando si passa da $Cr(CO)_6$ a $V(CO)_6^-$ in cui il metallo deve perdere una maggiore quantità di carica negativa si passa da frequenze nel-l'intervallo 2100-2000 a circa 1860 cm^{-1}.
- Introducendo una carica positiva sul metallo si causa un aumento delle frequenze CO: $Mn(CO)_6^+$: 2090; $Cr(CO)_6$: 2000; $V(CO)_6^-$: 1860; $Mn(dien)(CO)_3^+$: 2020, 1900; $Cr(dien)(CO)_3$: 1900, 1760.

M-CO (Sia gruppi M-C-O lineari, che legante a ponte)



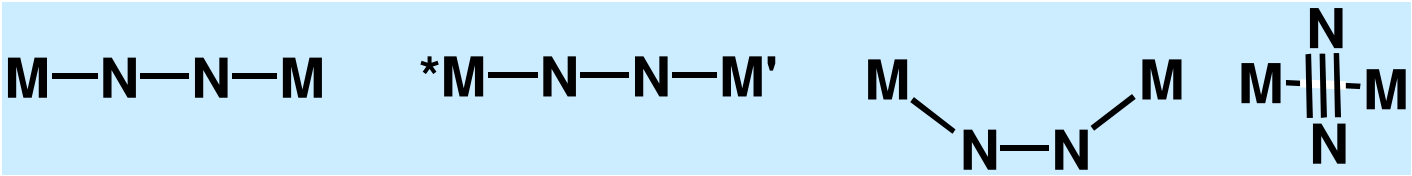
I legami a ponte più importanti sono stati trovati in associazione con legami metallo-metallo in cluster carbonilici polinucleari

C=S: la molecola è stata riscontrata solo in alcuni matrici, tuttavia si conosce un certo numero di complessi tiocarbonilici, anche se non puri del tipo $M(CS)_n$.

Il più modesto carattere multiplo del legame C=S nei composti M-CS implica che l'atomo di carbonio in M-CS sia molto più elettrofilo che in M-CO

Diazoto, N_2

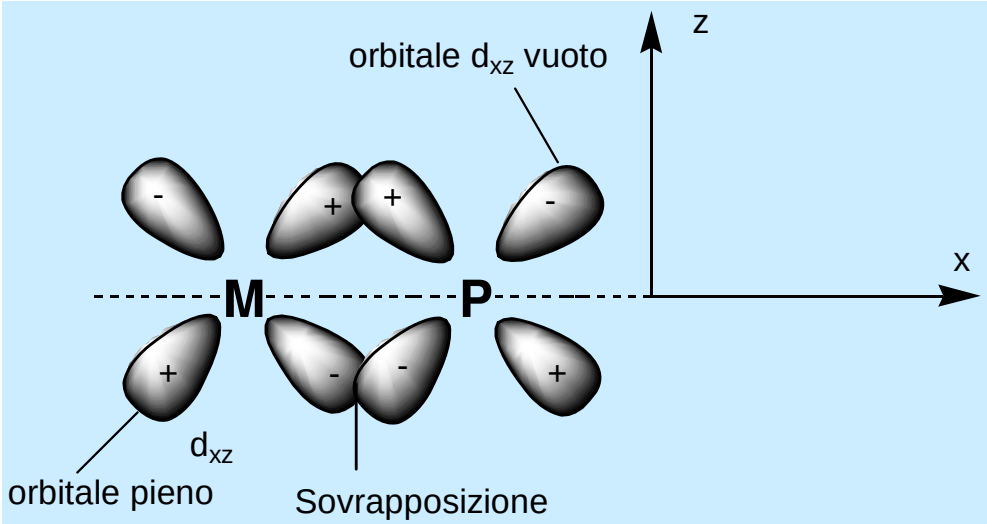
1. Isoelettronico con CO
2. Il primo complesso scoperto nel 1965 da Allen e Senoff.
3. Il legame M-N-N lineare è analogo a quello di M-CO con i due requisiti di donazione e retro-donazione fondamentali.
4. I suoi complessi hanno una bassa stabilità, dovuta alle differenze nelle energie degli orbitali molecolari di CO e N_2. Nel caso di CO l'orbitale donatore σ è debolmente antilegante, mentre quello di N_2 ha carattere legante e quindi è un donatore si più debole.
5. Per lo stesso motivo anche la retro-donazione π è meno significativa.
6. Frequenze di stiramento 1930-2230 (N_2 = 2331 cm^{-1})



Lineare simmetrico | **Lineare asimmetrico** | **Piegato** | **Perpendicolare**

Composti Trivalenti del Fosforo

- PF_3, PCl_3, PPh_3, $P(OCH_3)_3$ sono importanti π-accettori
- PF_3 in particolare è molto simile al CO.
- Fosfine ed arsine terziarie danno anche composti con metalli di non transizione, con metalli in alti stati di ossidazione, essendo più basici del CO.
- Nel legameπ gli orbitali π-accettori sono orbitali 3d del fosforo: il legame è del tipo d_π-d_π.



Composti Trivalenti del Fosforo

L'entità della donazione dipende dalla natura dei gruppi legati al fosforo

Andamento delle frequenze delle vibrazioni CO (cm^{-1})

$(PCl_3)_3MoCO_3$	2040, 1991
$(AsCl_3)_3MoCO_3$	2031, 1992
$(SbCl_3)_3MoCO_3$	2045, 1991
$dienMo(CO)_3$	1898, 1758

Effetto dell'elettronegatività

$(PEt_3)_3MoCO_3$	1937, 1841
$(P(OEt)_3)_3MoCO_3$	1994, 1922
$(PCl_2(OEt)_2)_3MoCO_3$	2027, 1969
$(F_3P)_3Mo(CO)_3$	2090, 2055

Il sostituente più elettronegativo, F in PF_3, ridurrà il carattere σ-donatore del fosforo, per cui vi sarà un minore trasferimento P→ M di elettroni, mentre verrà favorito il trasferimento $M(d_\pi)$-$P(d_\pi)$

Composti Trivalenti del Fosforo

- Da confronti di dati spettroscopici è possibile sistemare i leganti p nell'ordine decrescente della loro capacità di agire come accettori π: $PF_3 > PCl_3 \sim AsCl_3 \sim SbCl_3 > PCl_2(OR) > PCl(OR)_2 \sim P(OR)_3 > PR3 \sim AsR_3 \sim SbR_3$
- La maggiore capacità accettriceπ dei fosfiti rispetto alle fosfine è stata messa in evidenza da studi cristallografici.

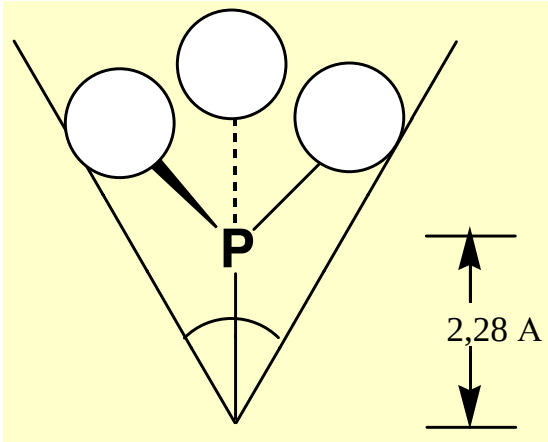
$(PhO)_3PCr(CO)_5$ vs. $(Ph)_3PCr(CO)_5$: la distanza P-Cr è 0.11 Å più corta nel derivato fosfinico.

Composti Trivalenti del Fosforo

Fattori sterici: determinanti nella reattività, sulla velocità e sugli equilibri delle reazioni di dissociazione, e sulla tendenza dei complessi fosfinici di subire reazioni di addizione ossidativa.

$$Pd(PR_3)_4 \underset{+PR_3}{\overset{-PR_3}{\rightleftharpoons}} Pd(PR_3)_3 \underset{+PR_3}{\overset{-PR_3}{\rightleftharpoons}} Pd(PR_3)_2$$

Gli effetti sterici trovano una loro correlazione attraverso il parametro angolo di cono, θ, definito dalla superficie conica che racchiude la superficie di Van der Waals di tutti gli atomi del legante in tutte le orientazioni rotazionali intorno al legame M-P, assumendo una lunghezza del legame fosforo metallo di 2.28 Å.



Angolo di Cono (Angolo di Tolman)

La trifenilfosfina ha un angolo di cono di 184 ± 2°, mentre il $P(OCH_3)_3$ di 107.2 ± 2°.

Un aumento dell'angolo di cono generalmente tende a favorire (a) un più basso numero di coordinazione; (b) la formazione di isomeri stericamente meno ingombrati; (c) un aumento delle velocità degli equilibri di dissociazione.

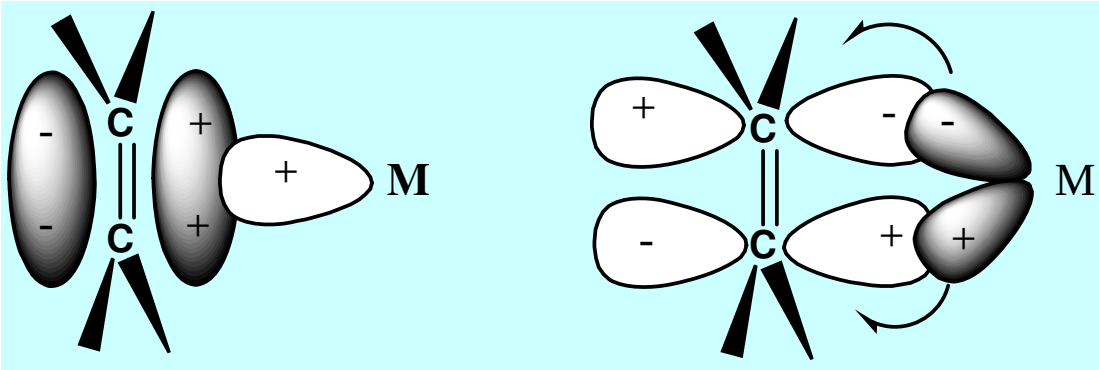
Le fosfine molto ingombrate possono inoltre provocare altri effetti, quali: (a) barriere alla libera rotazione intorno ai legami M-P; stabilizzazioni di valenze e numeri di coordinazione insolitamente bassi; (c) tendenza a reazioni di ciclometallazione.

La dissociazione ha grandi conseguenze nelle reazioni catalitiche, poiché attraverso la dissociazione si liberano dei siti di coordinazione sull'atomo metallico ove i substrati possono coordinarsi e reagire

Complessi π di Molecole Organiche Insature

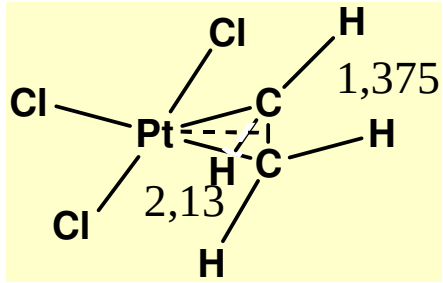
Primo complesso metallorganico (Zeise, 1845) $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, contenente l'alchene coordinato con l'asse C=C perpendicolare ad una delle direzioni di legame previste per l'atomo metallico centrale (coordinazione "*sideway*").

Un orbitale di legame del metallo punta esattamente verso la posizione mediana del legame C=C

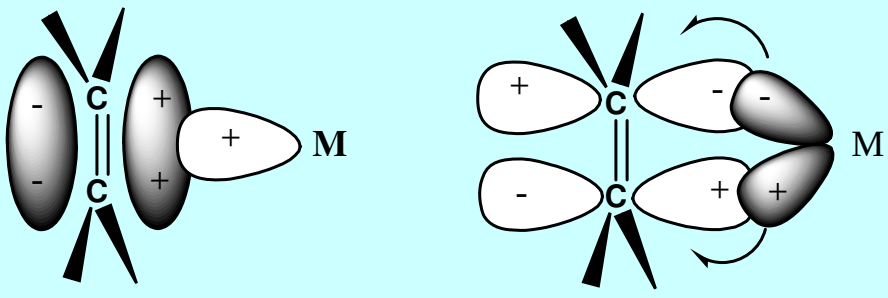


Donazione da orbitali π pieni all'orbitale vuoto del metallo

Retro-donazione da un orbitale pieno del metallo a orbitali π accettori



Complessi π di Molecole Organiche Insature



(a) Sovrapposizione della densità elettronica π dell'olefina con un orbitale accettore di tipo σ dell'atomo metallico; (b) una retro-donazione risultante dal flusso di densità elettronica dall'orbitale pieno d_{xz} del metallo a orbitali di antilegame degli atomi di carbonio.

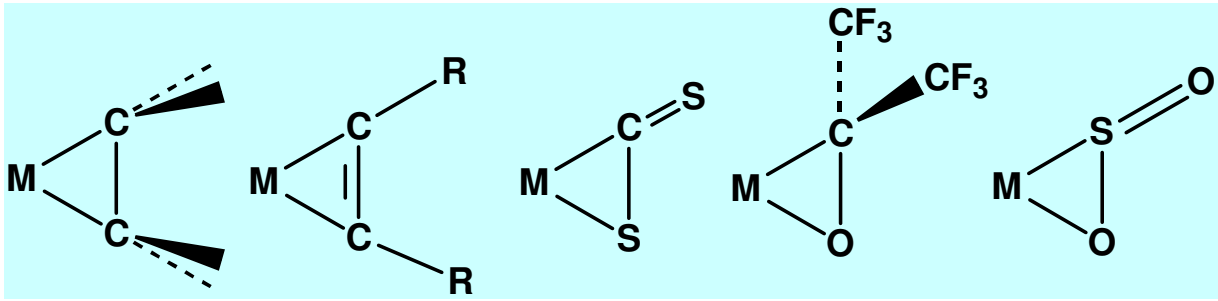
(b) Sia la donazione di elettroni dal legame π all'orbitale σ del metallo, sia il trasferimento di elettroni nell'orbitale π di antilegame dell'olefina, comportano un indebolimento del legame π dell'olefina stessa

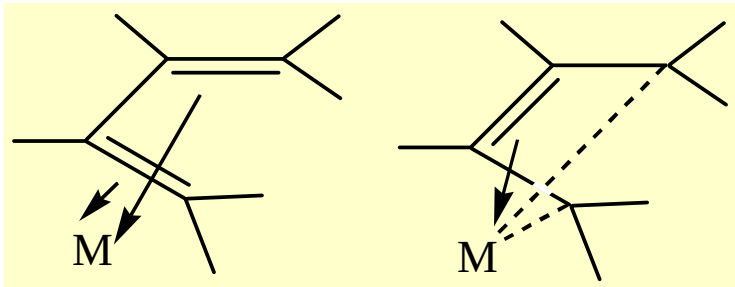
(c) Effetto sinergico con un legame metallo olefina essenzialmente neutro dal punto di vista elettronico.

Complessi π di Molecole Organiche Insature

Libera rotazione intorno al legame C-C.

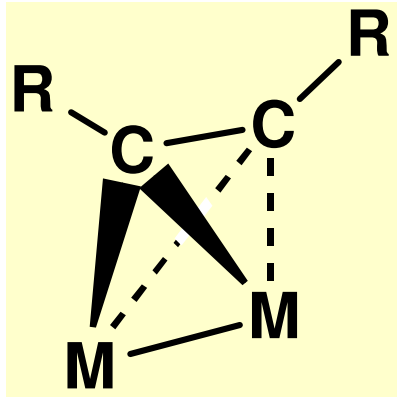
In alcuni casi è possibile formulare il legame composto da due normali legami metallo carbonio 2c-2e per dare un metallaciclo, con il carbonio ibridizzato sp^3.





Alchini

Un alchino RC≡CR’ può usare una sola coppia di elettroni π e coordinarsi all’atomo metallico come un olefina, ma in realtà i loro composti di coordinazione hanno una disposizione a ponte tramite entrambe le coppie elettroniche.

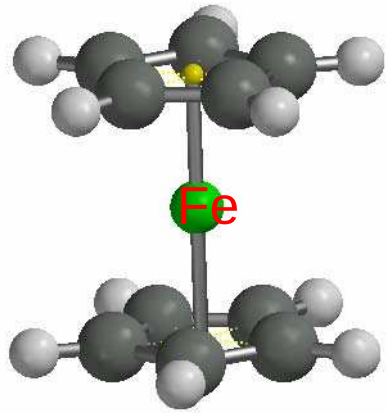


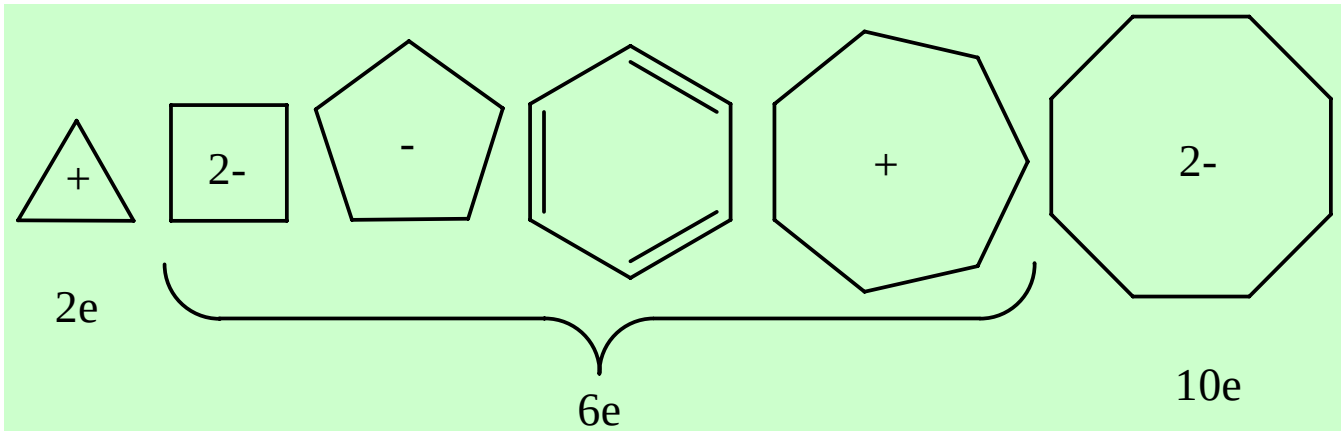
Sistemi con Anelli Aromatici

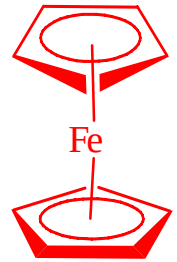
Alcuni sistemi ciclici di elettroni delocalizzati π in molecole aromatiche possono sovrapporsi con gli orbitali d_{xz} e d_{yz} di un metallo.

Il primo sistema scoperto fu il ferrocene

Altri sistemi aromatici con i numeri magici richiesti per una configurazione aromatica:







POLITECNICO DI MILANO

Nomenclatura dei Composti di Coordinazione

DENOMINAZIONE DEI LEGANTI

I. **I leganti neutri portano lo stesso nome che usano normalmente come molecole neutre. Ci sono quattro eccezioni specifiche : H_2O come legante è noto come acquo, NH_3 è chiamata ammino, CO è chiamato carbonile e NO è chiamato nitrosile.**

II. **I nomi dei leganti anionici mantengono la -o finale. (Così il carbonato come legante è noto come carbonato).**

Ma: Gli ioni alogenuro e alcuni pseudoalogenuro o anioni simili che finiscono in uro perdono l'intero uro finale: così F^- è fluoro Cl^- è cloro, Br^- è bromo, I^- è iodo, O^{2-} è osso, S^{2-} è tio (eccezione), OH^- è idrosso, CN^- è ciano, e O_2^{2-} è perosso. (Ma N_3^- è azoturo e H^- è idruro, per non fare confusione con gli altri usi del termine azoto e idrogeno).

La -o finale non si usa con gli anioni del carbonio, che mantengono i loro nomi in ile, così CH_3^- come legante è chiamato solo metile, $C_6H_5^-$ fenile, $C_5H_5^-$ (cp) ciclopentadienile, ecc.

$Pb(C_2H_5)_4$ piombo tetraetile;
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ tetramminodiclorocobalto(III) cloruro

DENOMINAZIONE DEL METALLO (ATOMO CENTRALE)

III. In un catione complesso o un composto neutro di coordinazione, il nome del metallo (atomo centrale) non viene cambiato. Se lo ione è un anione complesso (anche gli ossoanioni), il nome del metallo cambia nella sua forma latina e viene aggiunto il suffisso -ato.; così un anione complesso contenente manganese è detto manganato, oro - aurato).

IV. Se il metallo (atomo centrale) ha più di un numero di ossidazione, questo viene messo alla fine, in numeri romani tra parentesi (convenzione di Stock). (Convenzione alternativa di Ewens-Bassett : in parentesi viene messa la carica netta dell'intero ione complesso in cifre arabe). Così, FeO_4^{2-} è detto ferrato(VI) (convenzione Stock) oppure ferrato(2-) (Ewens-Bassett). Nell'organometallica dei blocchi -*d*, i N.O. dell'atomo metallico possono essere insoliti quali zero o anche negativi.

V. Una regola alternativa comune nei composti organometallici dei blocchi -p è che se neutro l'atomo centrale prende il nome del suo idruro; se è cationico, le terminazioni in -ano o -ina finali del suo idruro diventano -onio, se anionico, vale la regola 3). Così il fosforo R_3P si chiama fosfina, mentre R_4P^+ è fosfonio e R_6P^- è fosfato(1-) (Ewens-Bassett).

Nomenclatura
Composti di Coordinazione (3)

ORDINE PER LA DENOMINAZIONE

VI. Se il composto complesso è ionico si usa l'ordine "anione di catione", indipendentemente da quale è lo ione complesso. Nella notazione inglese il catione si indica per primo seguito dall'anione.

VII. All'interno del nome del complesso di coordinazione, vengono nominati i leganti per primi, poi il metallo (atomo centrale).

VIII. In uno ione complesso i leganti si elencano in ordine alfabetico.

USO DELLE PARENTESI E INDICAZIONE DEI NUMERI DI LEGANTI

IX. I nomi dei leganti neutri sono tra parentesi, tranne che per H_2O, NH_3, CO e NO, che hanno nomi brevi. I nomi dei leganti anionici se lunghi (quattro o più sillabe) si racchiudono in parentesi, se corti no.

X. Il numero di ogni tipo di legante presente viene indicato con prefissi.

- Se il nome del legante è corto si aggiunge al nome i prefissi di-, tri-, tetra-, penta-, esa- per indicare la presenza di 2, 3, 4, 5 e 6 leganti
- Se il nome del legante è lungo, si usano i prefissi bis-, tris-, tetrakis-, esakis-, ecc., prima delle parentesi contenenti il nome del legante (se non si usano prefissi, è implicita la presenza di uno solo).

Esempi di Nomenclatura

$Na[B(C_6H_5)_4]$ **Tetrafenilborato(III) di potassio** (o potassio tetrafenilborato(III))
Secondo la regola 2 il legante è il fenile; secondo le regole 5, 3 e 4 l'atomo centrale viene chiamato borato(III) (convenzione di Stock) o borato(1-) (convenzione di Ewens-Bassett). La regola 6, 7 e 10 conducono al nome finale:. (Lo stato di ossidazione si può omettere perché il boro ha solo N.O. = 3).

$[(CH_3)_4P]Cl$ **Cloruro di tetrametilfosfonio**
Secondo la regola 2 il legante è il metile; secondo la regola 5 il fosforo è da indicare con il termine fosfonio.

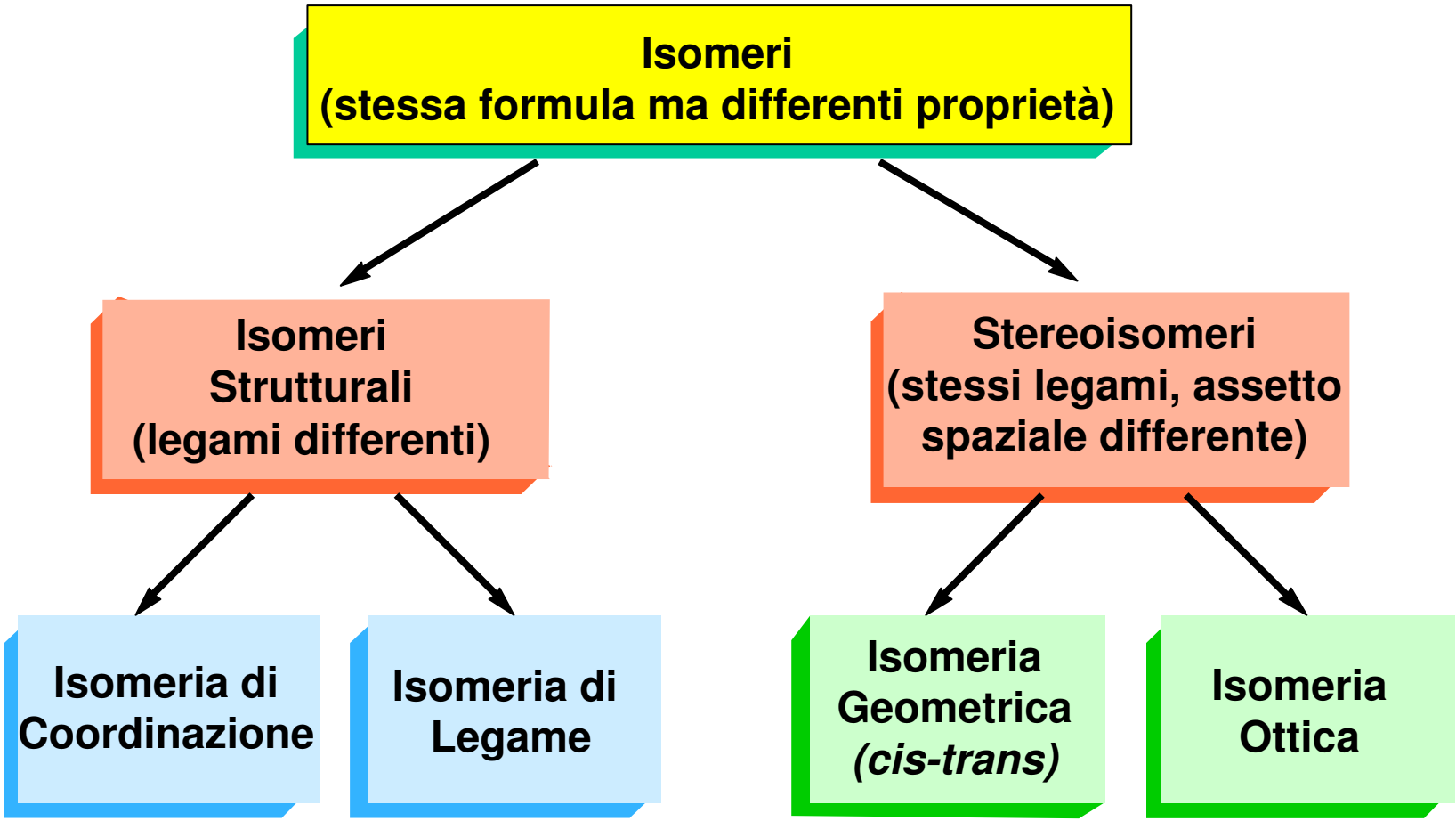
$K_2[SiF_6]$ **Esafluorosilicato(IV) di potassio**
Secondo la regola 2 il legante dell'anione complesso è il fluoro; secondo le regole 3 e 4 l'atomo centrale è il silicato(IV) o silicato(2-); secondo la regola 6 il catione K^+ si dirà potassio

$[Pt(S_2O_3)(SCN)_2(H_2O)]$ **Acquobis(tiocianato)(tiosolfato)platino(IV)**
Secondo la regola 2 i leganti anionici $S_2O_3^{2-}$ e SCN^- sono chiamati (tiosolfato) e (tiocianato) con le parentesi (regola 9). Secondo la regola 1 H_2O è acquo. La sequenza è alfabetica e la presenza dei due leganti SCN^- è indicata con bis Il Pt è platino(IV) nella convenzione di Stock (regola 4).

POLITECNICO DI MILANO

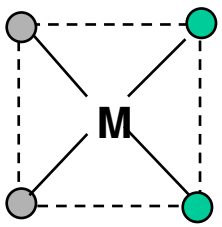
Isomeria nei Composti di Coordinazione

Tipi di Isomeria

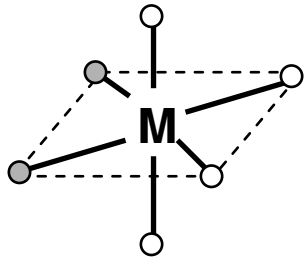


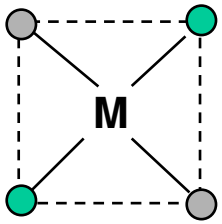
Isomeria Geometrica

L'isomeria geometrica è dovuta alla diversa disposizione di leganti in posizioni non equivalenti del complesso. Esempi : isomeria cis-trans in complessi planari quadrati (A) ed ottaedrici (B), ma anche facciale e meridianale in complessi ottaedrici (C).

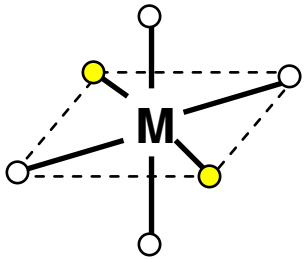


cis

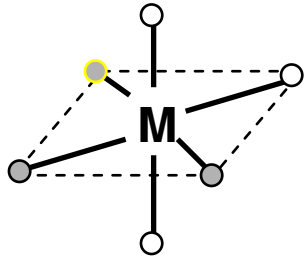




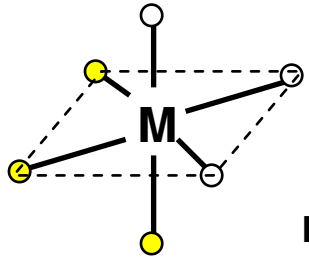
trans



(A) (B)



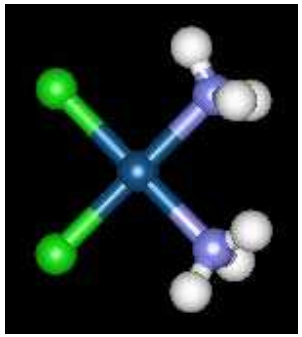
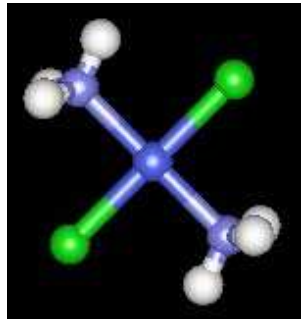
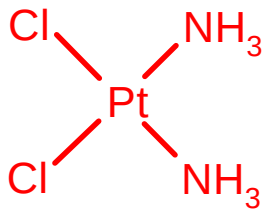
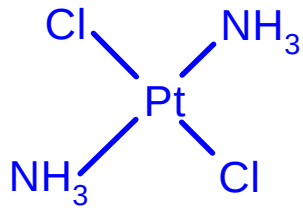
facciale



meridianale

(C)

Isomeri Geometrici della Specie Planare Quadrata $Pt(NH_3)_2Cl_2]$*

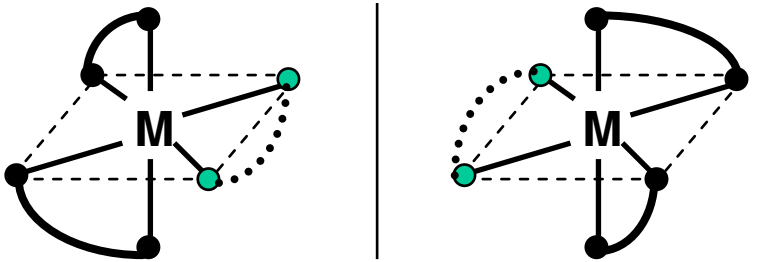
	Cis-platino	
Modello		
Formula di struttura		
Colore	**giallo-arancio**	**giallo chiaro**
Solubilità	**0.252g/100 ml H_2O**	**0.037g/100 ml H_2O**

*La geometria tetraedrica non darebbe isomeri.

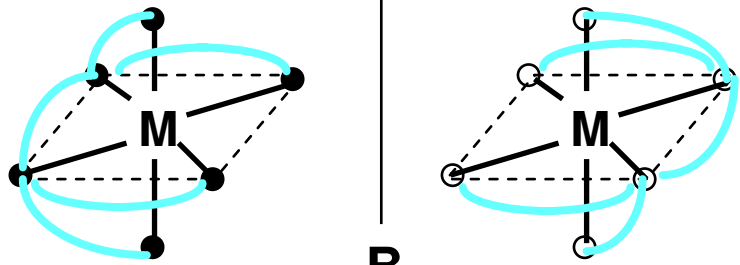
Isomeria Ottica

L'isomeria ottica si trova in composti che non risultano sovrapponibili alle loro immagini speculari. Gli isomeri ottici (*enantiomeri*) sono per il resto (leganti, distanze, angoli) identici. Presentano reattività diversa solo verso reagenti otticamente attivi (*chirali*). Il termine *ottico* deriva dalla capacità di tali composti di deviare il piano della luce polarizzata. Esistono solidi covalenti e ionici in cui l'intero reticolo cristallino è asimmetrico, acentrico (SiO_2 , HgS).

Tipici isomeri ottici sono i complessi ottaedrici con 3 leganti bidentati (A), o con 1 legante esadentato (B), quali $[Cr(ox)_3]^{3-}$ e $[Co(EDTA)]^-$ o 2 leganti bidentati e 2 leganti monodentati cis (A') [cis-diacquodiossalatocromo], nonché i complessi tetraedrici con 4 leganti diversi (vedi chimica organica)

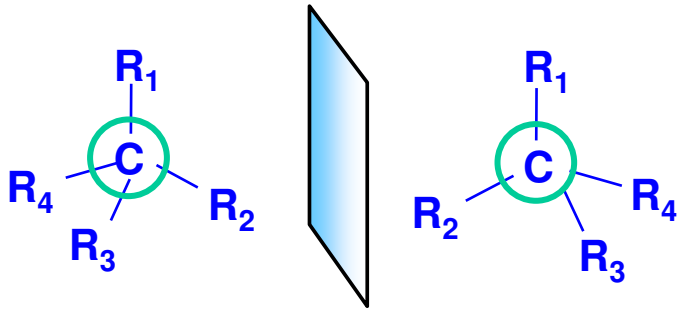


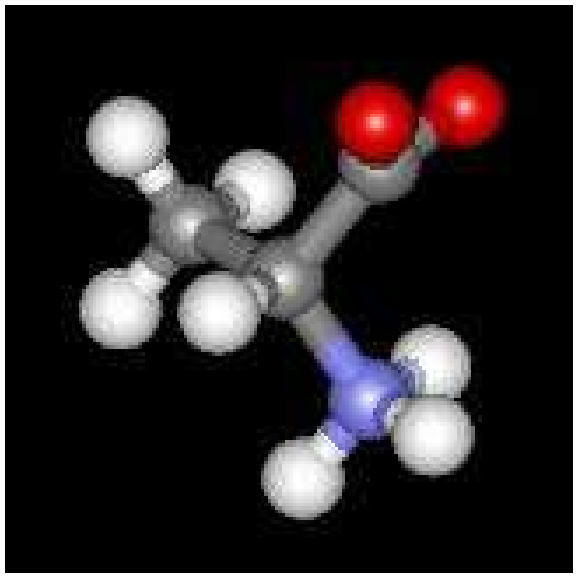
A, A' (cis)



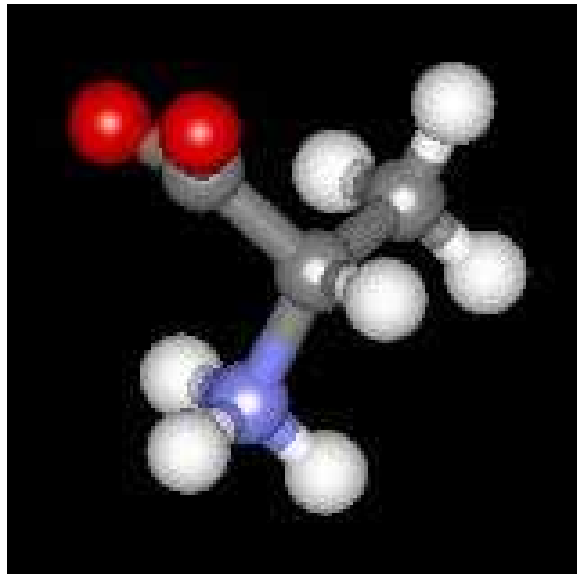
B

Isomeria Ottica (Geometria Tetraedrica)





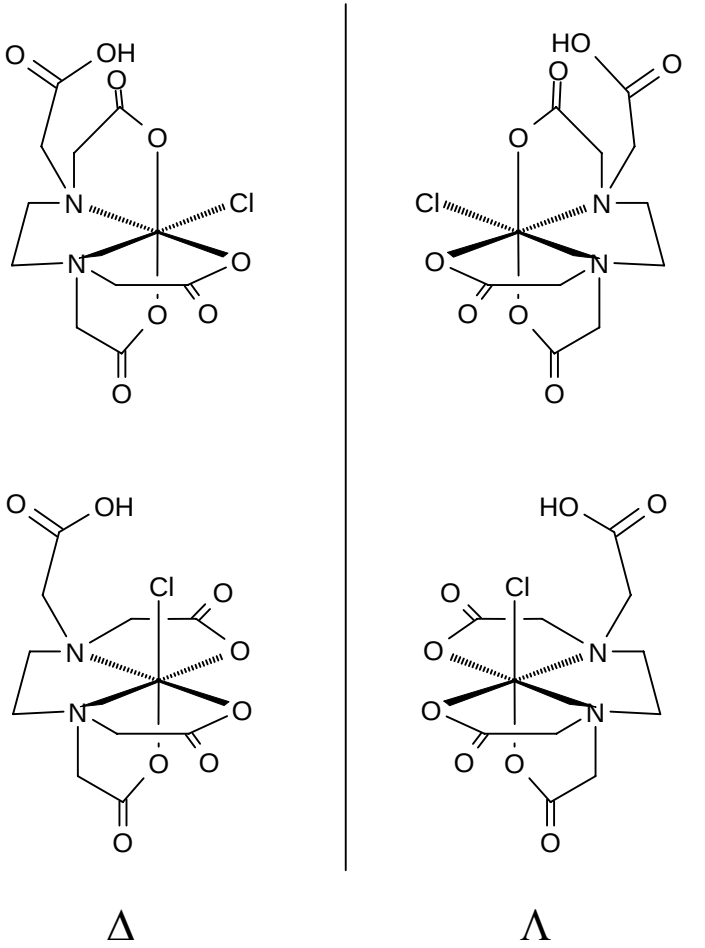
(R)-alanina (o D)



(S)-alanina (o L)

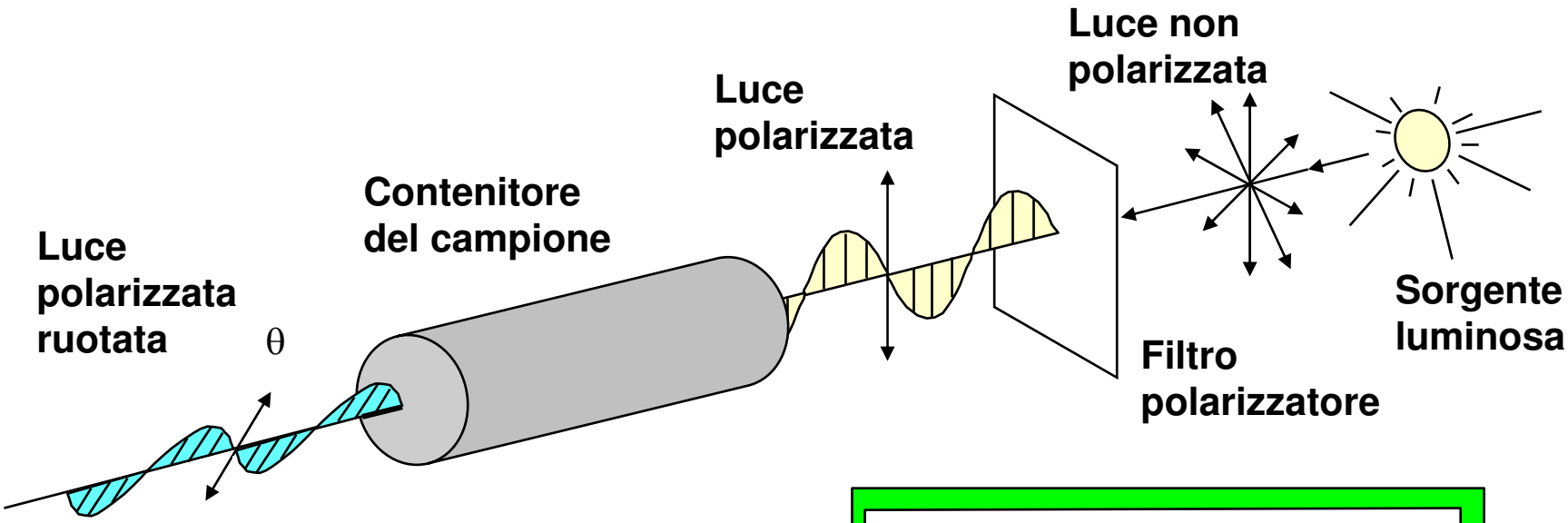
Isomeria Ottica (Geometria Ottaedrica)

Quattro isomeri di [Co(*edta*H)Cl]$^-$

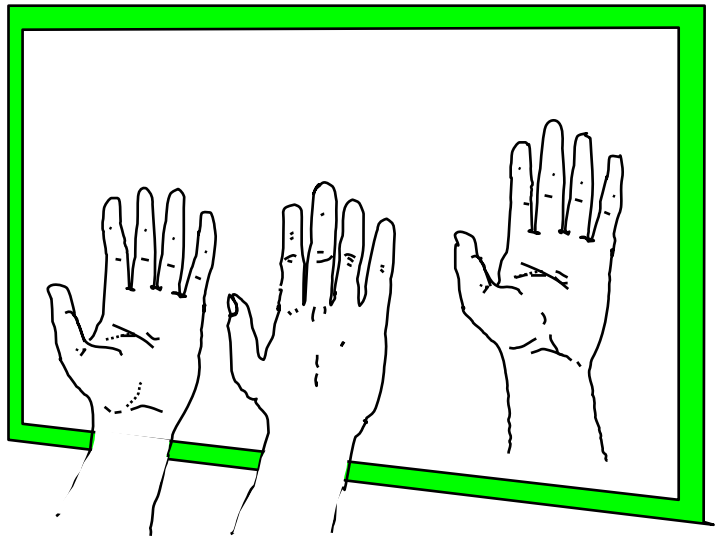


Si noti che in [Co(HEDTA)Cl]$^-$ lo ione cloruro può essere sia 'equatoriale' (sopra) o 'assiale' (sotto), e che entrambi gli isomeri sono chirali.

Luce Polarizzata e Dissimmetria Ottica



Antipodi ottici dissimmetrici come le mani di una persona

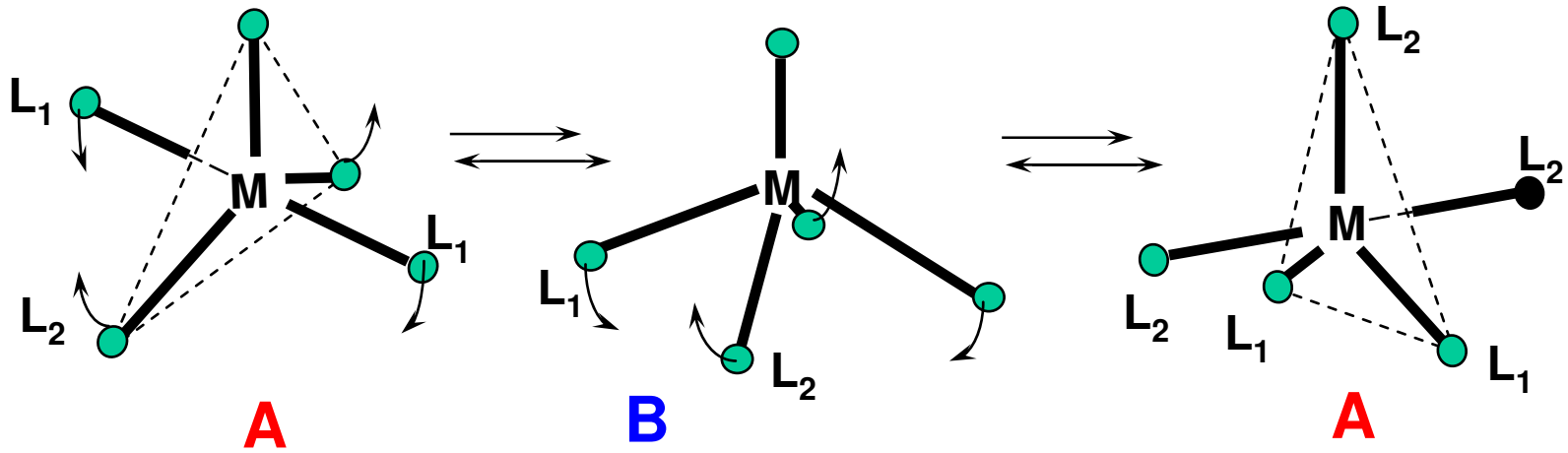


Isomeria Conformazionale

L'isomeria conformazionale è tipica di complessi con stereochimiche diverse, non rigide. Spesso l'interconversione tra gli isomeri è veloce a causa della bassa barriera energetica (vedi flussionalità dei leganti e non rigidità stereochimica).

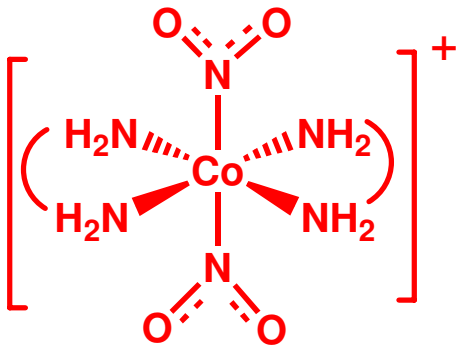
Esempi tipici di isomeria conformazionale si realizzano tra :

- **strutture tetraedrica e planare quadrata.**
- **strutture bipiramide trigonale (A) e piramidale quadrata (B) [PCl_5]**
- **strutture ottaedrica e prismatica trigonale.**

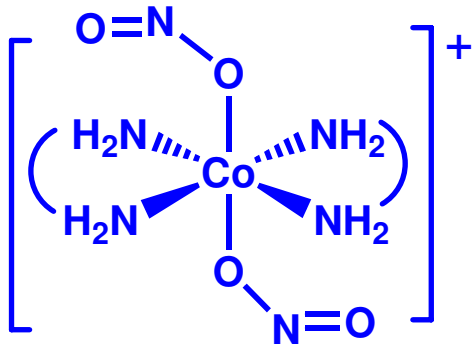


Isomeria di Legame

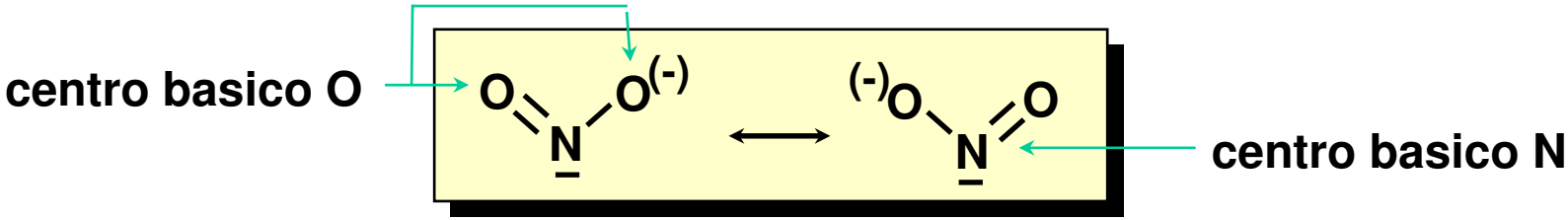
L'isomeria di legante si riscontra in complessi in cui i leganti presentano due o più centri basici non equivalenti (come in anioni risonanti nitro NO_2 e nitrito O-NO, S-tiocianato ^-SCN e N-tiocianato ^-NCS, ecc.); il metallo nei complessi isomeri risulta così direttamente legato a due atomi diversi.



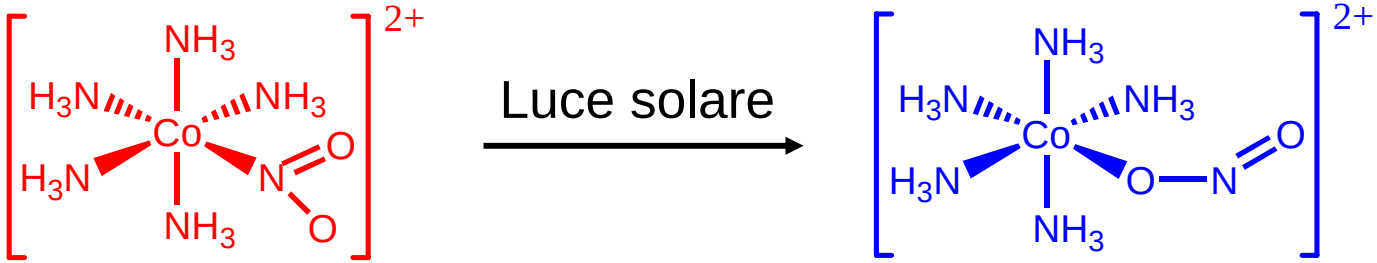
trans-$[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ (N legato)



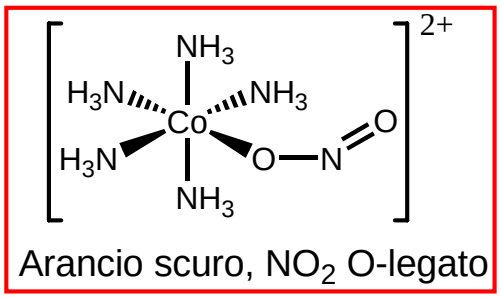
trans-$[Co(en)_2(ONO)_2]^+$ (O legato)



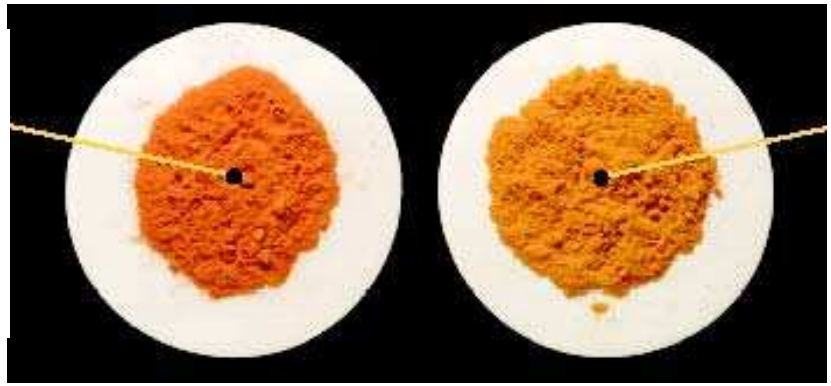
Isomeria di Legante in Complessi di Co

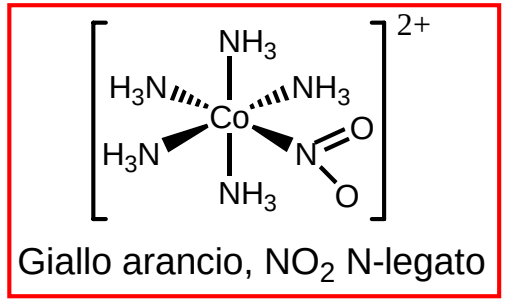


Questa trasformazione si può usare come dispositivo per lo stoccaggio di energia.



Arancio scuro, NO_2 O-legato

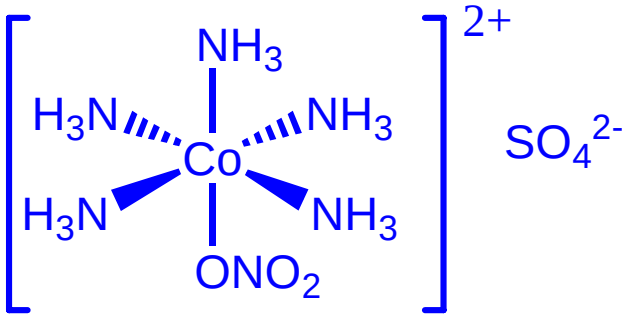




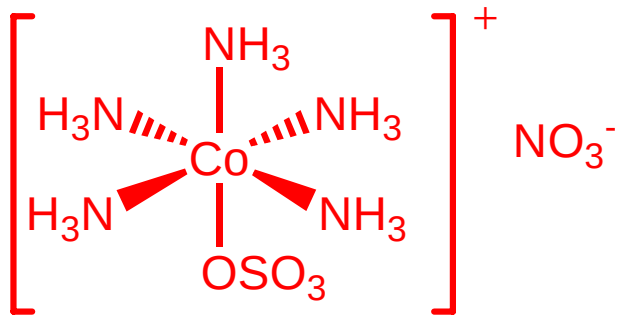
Giallo arancio, NO_2 N-legato

Isomeria di Ionizzazione

L'isomeria di ionizzazione è dovuta alla possibile sostituzione di un legante con un controione del complesso.
Per esempio esistono due complessi del cobalto pentaammino con un legante nitrato e controione solfato e viceversa : $[Co(NH_3)_5NO_3]^+ SO_4^-$ (A) e $[Co(NH_3)_5SO_4]^+ NO_3^-$ (B).
Anche l'acqua può mostrare un comportamento simile differenziandosi tra acqua legata ed acqua di cristallizzazione : $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ha tre isomeri $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (verde), $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (viola), e $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (verde scuro)



(A)



(B)

Isomeria di Coordinazione e Polimerizzazione

L'isomeria di coordinazione

si riscontra in composti contenenti anioni complessi e cationi complessi in cui i due atomi metallici risultano scambiati tra l'anione ed il catione (eventualmente modificando il N_{ox}), mentre i numero complessivo dei leganti rimane immutato.

Esempi: $[Co(en)_3][Cr(CN)_6]$ e $[Cr(en)_3][Co(CN)_6]$

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ e $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$

$[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ e $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$

L'isomeria di polimerizzazione

si riscontra in composti di stechiometria molecolare multipla di una stechiometria semplice (telomeri o polimeri). In tali complessi spesso i leganti sono a ponte tra vari metalli.

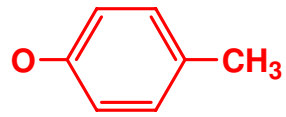
Per es. si conoscono 7 composti con formula minima $Co(NH_3)_3(NO_3)_3$.

Isomeria di Legante

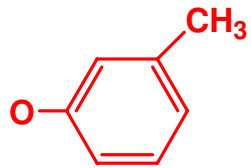
I leganti possono a loro volta esistere in forme isomere distinte di vario tipo (posizionale, geometrica (cis-trans e equatoriale-assiale), ottica, ecc.) pur presentando formula molecolare identica.

$Ti(O\text{-}C_3H_7^{i})_4$, i-Pr = $O\text{-}CH(CH_3)_2$; $Ti(O\text{-}C_3H_7^{n})_4$, n-Pr = $OCH_2CH_2CH_3$

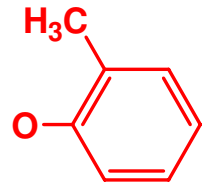
$W(OPhMe)_6$, OPhMe =



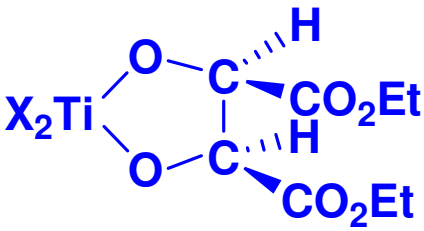
para



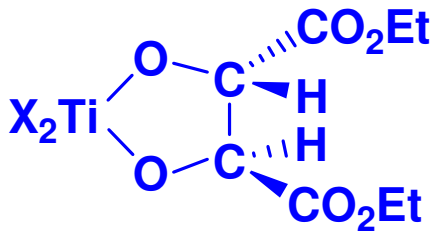
meta



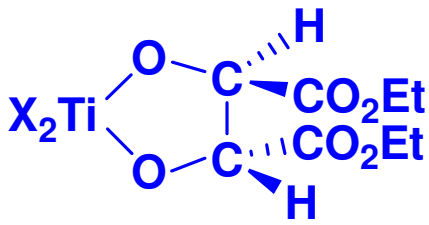
orto



meso- tartrato



D- tartrato



L- tartrato

POLITECNICO DI MILANO

Acidi e Basi Molli/Duri nei Complessi

Interazioni Acido-Base nei Complessi

I complessi metallici possiedono un certo grado di covalenza e la teoria del campo cristallino tende a sopravalutare gli effetti dell'interazione elettrostatica tra le cariche dei cationi metallici e dei leganti anionici. Ciò è confermato da buone correlazioni termodinamiche tra dati di entalpia di formazione dei complessi e parametri tipici di leganti e ioni metallici.

Una reazione tra un acido di Lewis (accettore, A, elettrofilo) ed una base di Lewis (o donatore o legante, B:, nucleofilo) è esotermica perché forma un legame dativo (cioè forma un addotto o complesso B-A).

$$B: + A \rightleftarrows B:\rightarrow A \qquad \Delta H^\circ < O$$

Ogni atomo di una base di Lewis dotato di una coppia cedibile di elettroni non condivisi (orbitale vuoto a bassa energia) è un potenziale centro basico o nucleofilo della molecola.

Sono state condotte misure sistematiche in fase gas ed in soluzione dell'energetica di questi sistemi per evidenziare eventuali correlazioni.

Energetica delle Reazioni AB di Lewis

Esistono interazioni AB poco esotermiche, mentre altre lo sono molto :

$$I_2 + CH_3COOEt \rightleftarrows CH_3C(OEt)=O\rightarrow I_2 \qquad \Delta H = -11.4 \text{ kJ/mol}$$

$$SbCl_5 + (CH_3)_3N \rightleftarrows (CH_3)_3N\rightarrow SbCl_5 \qquad \Delta H = -272.4 \text{ kJ/mol}$$

L'entità dell'interazione non è linearmente dipendente dalle proprietà atomiche semplici (elettronegatività, dimensioni, polarizzabilità, ecc.) ma risente della coesistenza nell'addotto di legami elettrostatici e covalenti. Risulta che i ΔH sperimentali tra specie neutre correlano con una equazione a quattro parametri (due tipici della base, C_b e E_b , e due tipici dell'acido, C_a e E_a) (Drago e Vyland):

$$\Delta H \text{ (kJ/mol)} = -4.18\,(C_aC_b + E_aE_b)$$

I due parametri dell'acido e della base misurano forze di tipo diverso:

- **E valutano le interazioni elettrostatiche (separazione di carica),**
- **C valutano le interazioni covalenti.**

I confronti sono omogenei solo all'interno di una singola classe. Lo iodio per convenzione è stato assunto avere E e C = 1.00.
Le predizioni sono accurate, con l'esclusione delle basi molto ingombrate.

Parametri C_A C_B in Acidi e Basi di Lewis

Acido	At. accet.	E_A	C_A	C/E
Iodio	I	1.00	1.00	1.00
Iodio monocloruro	I	2.41	1.56	0.65
Anidride solforosa	S	0.92	0.81	0.88
Boro trifluoruro	B	9.88	1.62	0.16
Acqua	H	1.64	0.57	0.35
Etanolo	H	3.88	0.45	0.12
Porfirinato Zinco (II)	Zn	5.15	0.62	0.12
Trimetilalluminio	Al	16.9	1.43	0.08
Clorotrimetilstannano	Sn	5.76	0.03	0.01
Base	At. donat.	E_B	C_B	C/E
Dimetil solfuro	S	0.343	7.46	38.4
Dietil etere	O	0.936	3.25	3.5
Acetone	O	0.937	2.33	2.5
trifenilfosfina	P	0.838	6.55	7.8
Piridina	N	1.17	6.40	5.5
Ammoniaca.	N	1.15	4.75	4.1
Benzene	C	0.28	0.59	2.1

E misura la forza dei legami elettro-statici.

C misura la forza dei legami cova-lenti.

I_2 forma legami per lo più covalenti, mentre composti contenenti metalli danno legami più ionici (C/E basso). Parallelamente i solfuri sono più polarizzabili degli ossidi ed hanno parametri $C_B >> E_B$.

Solventi Aprotici

Le proprietà acido-base di Lewis di alcune sostanze liquide (anche organiche) giustificano il loro impiego quali solventi di composti ionici o polari. Esse vengono distinte in :

solventi protici : dotati di atomi di idrogeno ionizzabili (H_2O)

solventi aprotici : non dotati di atomi di idrogeno ionizzabili

non polari : solventi debolmente solvatanti, idrofobi [(idrocarburi alifatici e aromatici, esano e benzene, alogenoderivati]

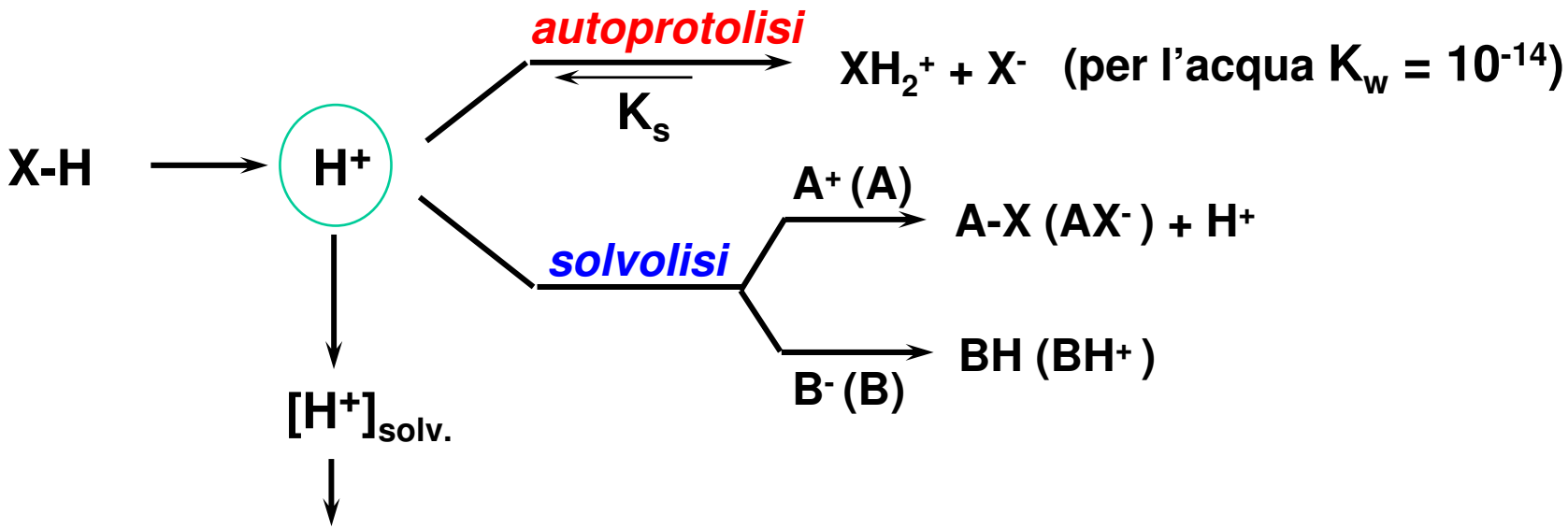
polari : fortemente solvatanti ma non ionizzanti (eteri, chetoni, nitrili, ammidi, polieteri, ecc.). Sono Basi di Lewis per la presenza di atomi di O e N, $SO_{2\,(l)}$. Possono indurre la ionizzazione di un composto polare.

autoionizzanti : solventi dotati di proprietà sia di acido che di base di Lewis. Possono autoionizzarsi o comportasi da anfoteri.

$$BrF_3 \rightleftarrows BrF_4^- + BrF_2^+$$

Solventi Protici

La presenza di atomi di idrogeno ionizzabili provoca in questi solventi il rilascio di ioni H^+ ; si originano così equilibri protici ed è misurabile il pH. Presentano fenomeni di solvolisi con acidi e basi neutre o cariche.

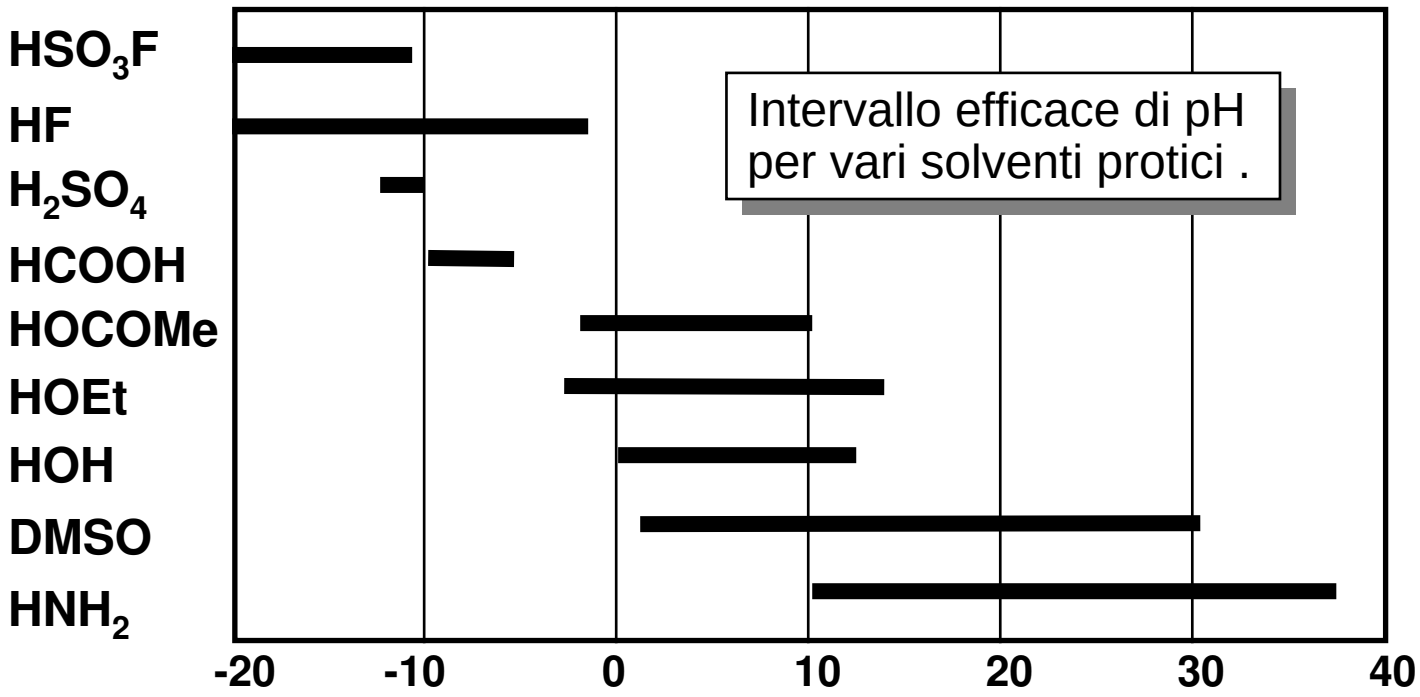


Nel solvente puro $[H^+]_{solv.} = [X^-]_{solv.} = \sqrt{K_s}$ in acqua $[H^+]_{id} = 10^{-7}$

pH Efficace di un Solvente Protico

Per pH efficace di un solvente protico si intende il pH di una ipotetica soluzione acquosa in grado di produrre lo stesso rapporto di equilibrio tra cationi ed anioni generato nella soluzione non acquosa.

$NH_3(l)$ ($K_a = 10^{-27}$) presenta un $pNH_4^+ = 13.5$ ($[NH_4^+] = [NH_2^-]$). In H_2O la base molto forte NH_2^- reagisce a dare NH_3; si può tuttavia calcolare che l'uguaglianza tra gli ioni si realizzerebbe se si riuscisse a raggiungere pH = 23.5.



Acidi e Basi Duri e Molli

Una analisi sistematica delle interazioni acido-base più forti, comprendente la formazione di complessi metallici, ha evidenziato che le associazioni più facili si realizzano per specie chimiche con proprietà simili in termini di :

- **capacità di modificare i propri elettroni adattandoli alle cariche elettriche del partner (polarizzabilità elevata, cariche disperse = acidi/basi molli (soft))**
- **capacità di localizzare la carica elettrica per bassa o alta elettronegatività (bassa polarizzabilità ed alta carica elettrica = acidi e basi duri (hard)).**

Talvolta tale suddivisione si indica anche con i termini : classe A e classe B. Le specie con proprietà intermedie sono dette "borderline".

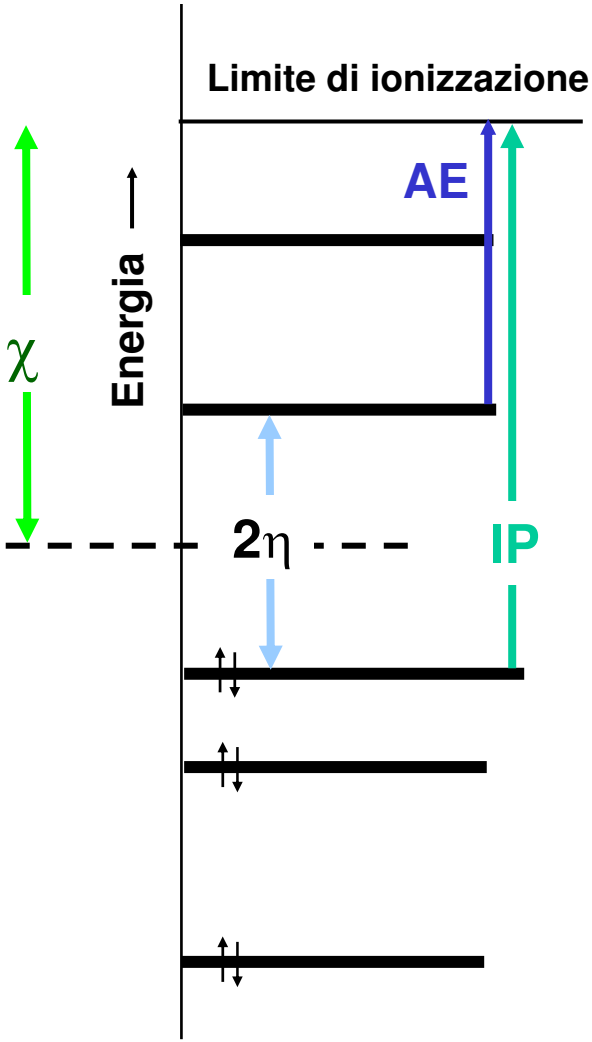
Acidi duri + Basi dure → Addotti molto stabili

Acidi molli + Basi molli → Addotti molto stabili

Alle reazioni tra "sali" di acidi e basi si applica il principio HSAB: gli acidi duri si combinano con le basi dure e gli acidi molli con quelle molli.

[acido duro (:base molle)] + [acido molle (:base dura)] ⟶
[acido duro (:base dura)] + [acido molle (:base molle)]

Durezza Assoluta di un Atomo

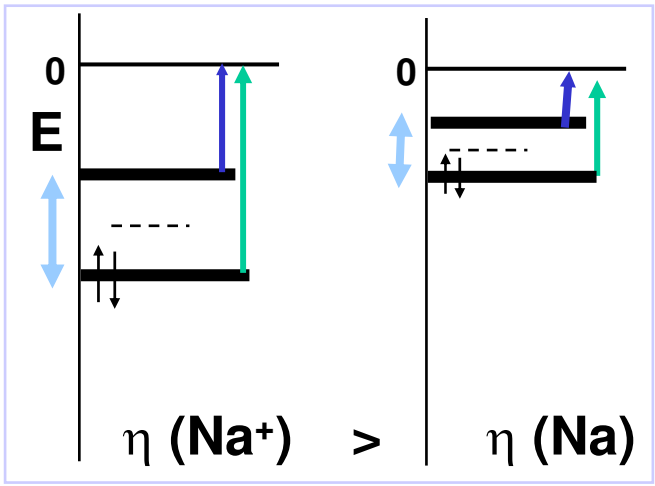


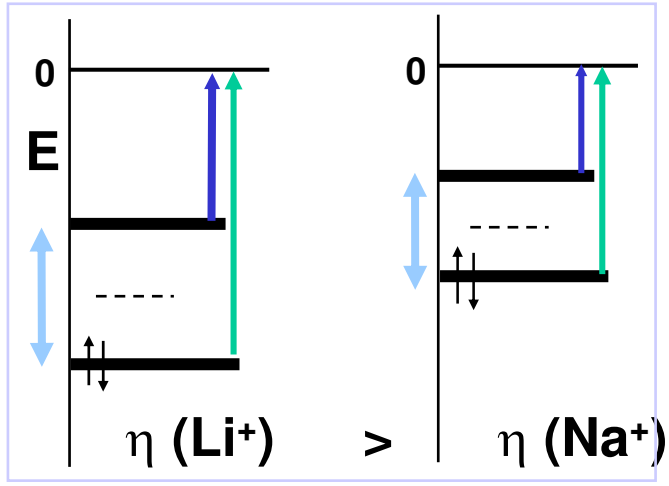
In termini di livelli energetici atomici, la durezza assoluta di un atomo è la metà della differenza tra il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica. Essa misura la facilità di acquisto (all'orbitale vuoto a più bassa energia LUMO) o la perdita di elettroni (dall'orbitale pieno a più alta energia).

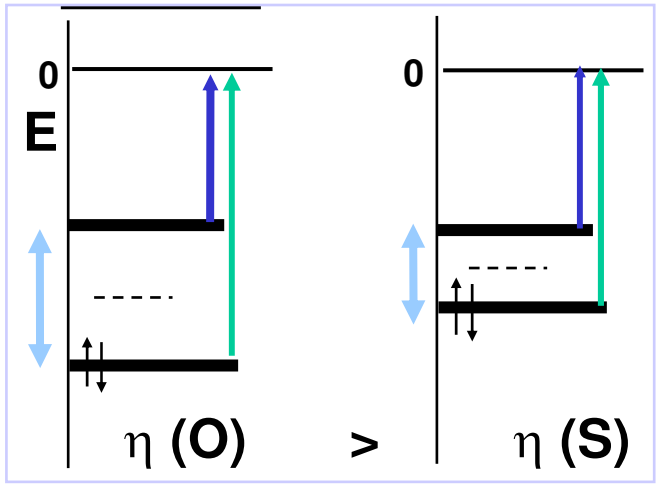
$$\eta = \frac{IP - AE}{2}$$

IP = Potenziale i ionizzazione
AE = Affinità elettronica
χ = Elettronegatività assoluta
η = Durezza assoluta

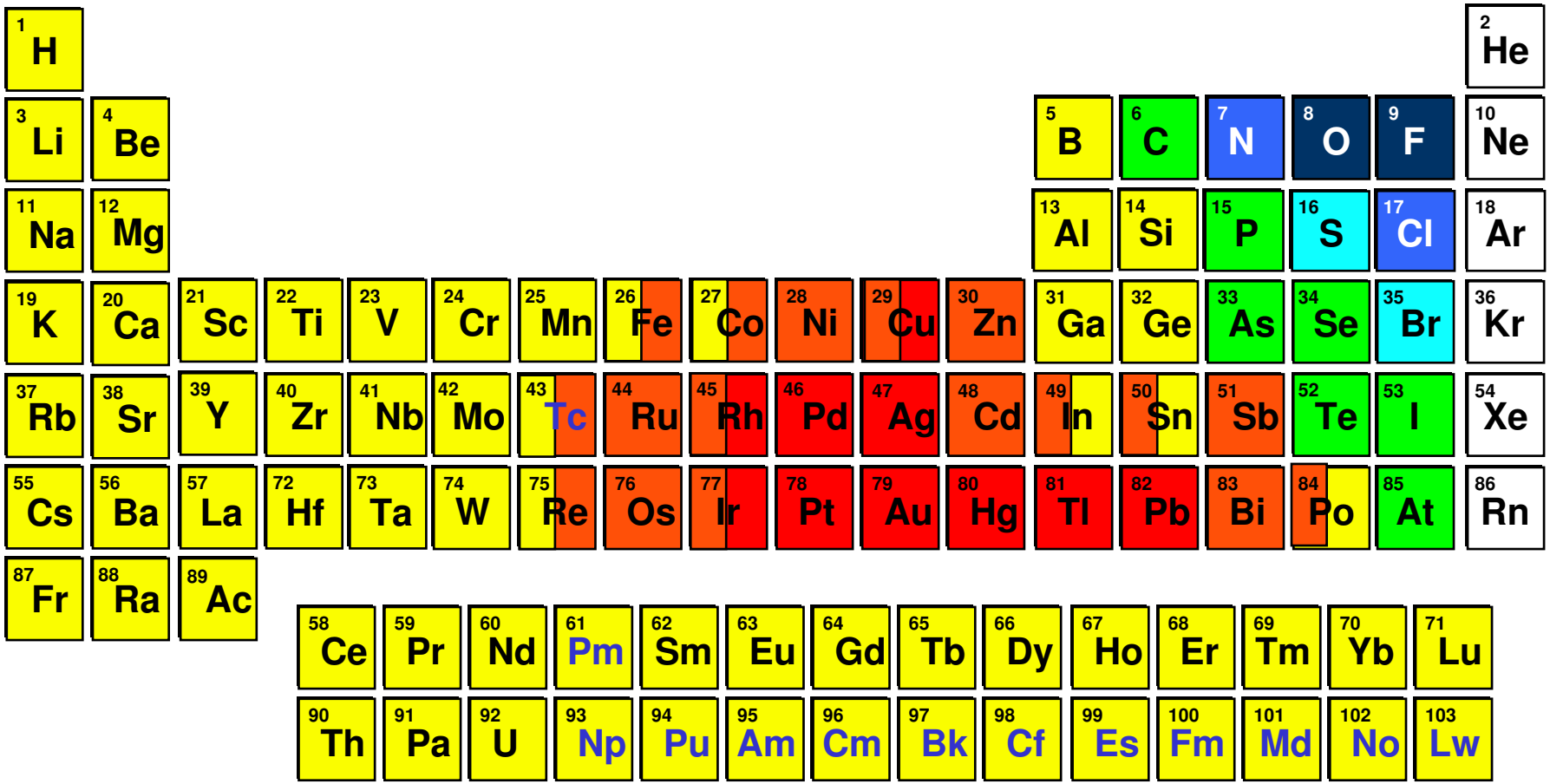
Confronti di Durezza di Atomi e Ioni







Elementi: Classificazione Acidi/basi Molli e Duri



A. duri A. intermedi A. molli

B. dure B. intermedie B. molli B. più molli

Ioni Metallici Acidi Molli e Duri (classe B e A)

IONI METALLICI ACIDI SOFT (Classe B) Sono *ioni di metalli pesanti* chimicamente molto simili pur appartenendo a gruppi diversi della tabella periodica. Hanno cloruri insolubili (I gruppo dell'analisi qualitativa). In natura si trovano allo stato elementare (E° alto) o come cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, seleniuri, arseniuri, etc. Non si trovano come ossidi, fluoruri o come sali di vari ossoanioni. In organismi viventi si fissano a zolfo e selenio in proteine ed enzimi, ma non all'ossigeno e azoto. Hanno alta χ (da 1.9 a 2.6 *metalli elettronegativi*) e dimensioni (> 90 pm) ma bassa carica (+1 o +2).

IONI METALLICI ACIDI HARD (Classe A) Ai due soli atomi hard, O e F, si trovano associati gran parte degli ioni metallici della tabella periodica. Questi acidi duri hanno bassa χ (da 0.7 a 1.6, *metalli elettropositivi*) e, spesso (ma non sempre), raggio cationico piccolo (< 90 pm) ed alte cariche (+3 o maggiori). Le variabili carica e dimensione talvolta prevalgono sull'elettronegatività . Così, nonostante l'alta elettronegatività, si classificano come un acidi hard: H^+ per le dimensioni ridottissime (0.01 pm) e B^{3+} o C^{4+} per l'effetto combinato delle piccole dimensioni ed alta carica.

In generale le proprietà hard di un elemento crescono all'aumentare del numero di ossidazione e quelle soft al diminuire del numero di ossidazione.

Leganti Basici Molli e Duri (o di classe B e A)

LEGANTI BASICI SOFT (Classe B)

Secondo il principio HSAB, il gruppo di leganti che gli ioni metallici molli tendono ad associare si indicano con il termine di leganti basici molli o di classe B. I seguenti atomi donatori sono caratteristici delle basi soft: C, P, As, S, Te, Br, I (anche H in H^-). Sono atomi di non-metalli elettronegativi (χ = 2.1 – 2.96) i cui anioni hanno dimensioni notevoli (r. an. > 170 pm).

LEGANTI BASICI HARD (Classe A)

Ossigeno e fluoro emergono tra gli atomi datori di tipo duro. Essi posseggono un'alta elettronegatività (3.5 e 4.0) e sono i più piccoli atomi non-metallici (raggi anionici di circa 120 pm).
Sebbene sembri un gruppo di atomi ristretto, i relativi leganti sono molto diffusi, In particolare, l'Ossigeno si trova in una infinità di leganti dagli ossoanioni, quali il solfato, il carbonato, il silicato, ecc., agli anioni di acidi organici come l'acetato, a diverse classi di molecole organiche quali alcoli, eteri, chetoni, ammidi, solfossidi, spesso in più unità per una stessa molecola (leganti polidentati quali eteri corona, EDTA, ecc.).

Proprietà di Acidi e Basi Molli e Duri

Proprietà	Acidi Hard	Basi Hard	Acidi Soft	Base Soft
Elettronegatività	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
Raggio Ionico	Piccolo	Piccolo	Grande	Grande
Carica Ionica	Alta	--	Bassa	--

I parametri E e C di Drago, recuperati dalla fase gas, trattano in modo diverso ma equivalente lo stesso fenomeno. La forza di un acido (base) duro è definita tramite E e quella di un acido (base) molle tramite C.

Così il rapporto C/E è più alto per Se che per S e O in relazione alla diminuita proprietà di base molle ed aumento delle proprietà di base dura.

Le correlazioni non risultano complete perché il principio HSAB è valutato in soluzione (in particolare in solventi protici) e tiene perciò conto delle solvatazioni che i parametri E e C non valutano. Perciò questi ultimi si applicano bene solo a solventi apolari.

Origine delle Reazioni HSAB

Le reazioni HSAB sono dovute alla formazione del prodotto stabile ionico HA:HB

Elettronegatività secondo Pauling :

$\Delta H(E\text{-}X) = 1/2\,[\Delta H(X\text{-}X) + \Delta H(E\text{-}E) + k\,(\text{carica par. pos.}) \times (\text{carica par. neg.})$

ipotesi : Carica par. pos. = - Carica par. neg. = $k'\,[\chi_p(X) - \chi_p(E)]$

se $-k \times k' = 96.5$ kJ/mol; $\Delta H(E\text{-}X) = 1/2\,[\Delta H(X\text{-}X) + \Delta H(E\text{-}E)] + 96.5\,[\chi_p(X) - \chi_p(E)]^2$

Per una generica reazione HSAB in fase gas si avrà :

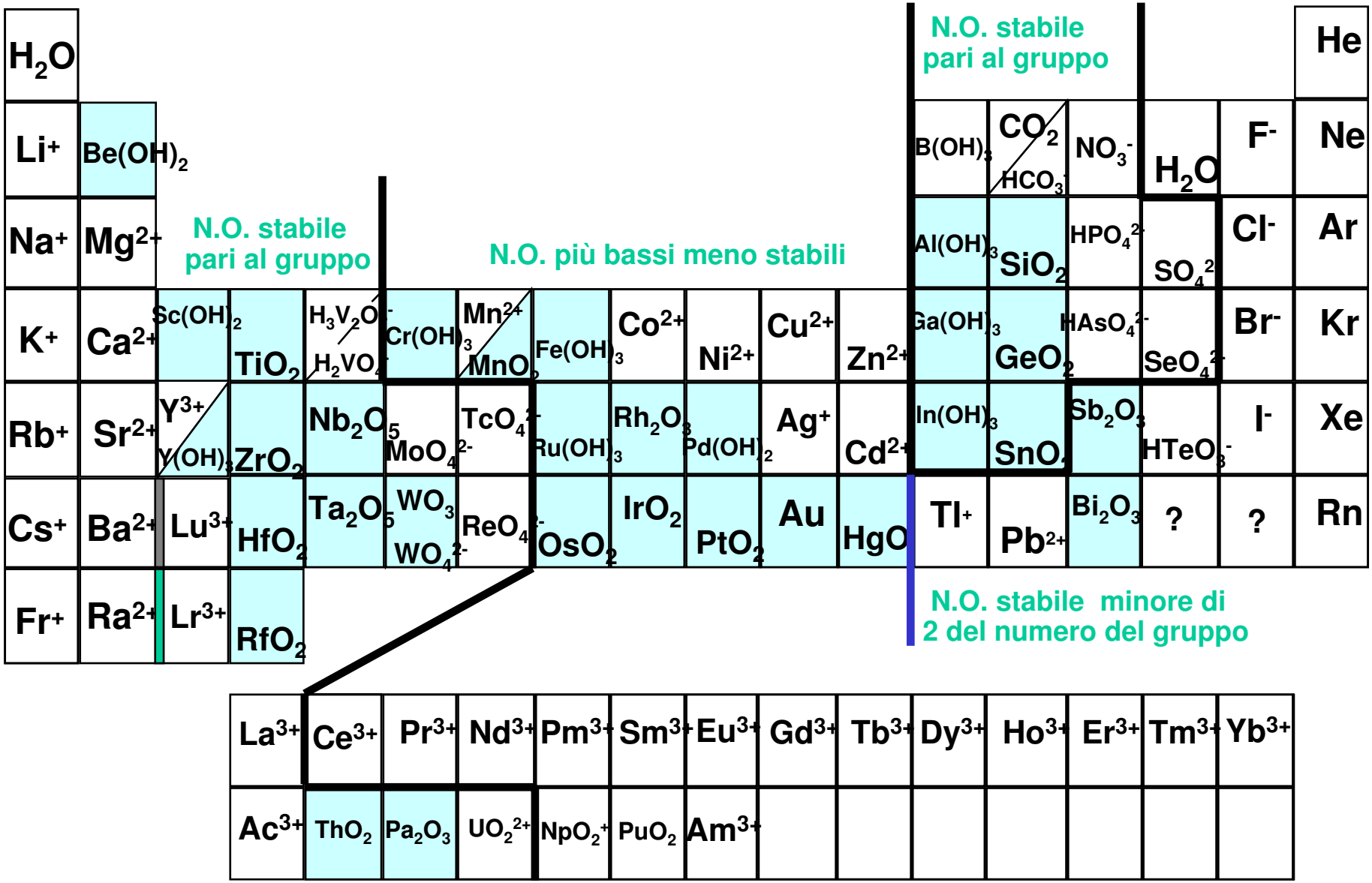
$$HA{:}SB + SA{:}HB \rightarrow HA{:}HB + SA{:}SB$$

$$\Delta H = 96.5 \times \Delta\chi$$

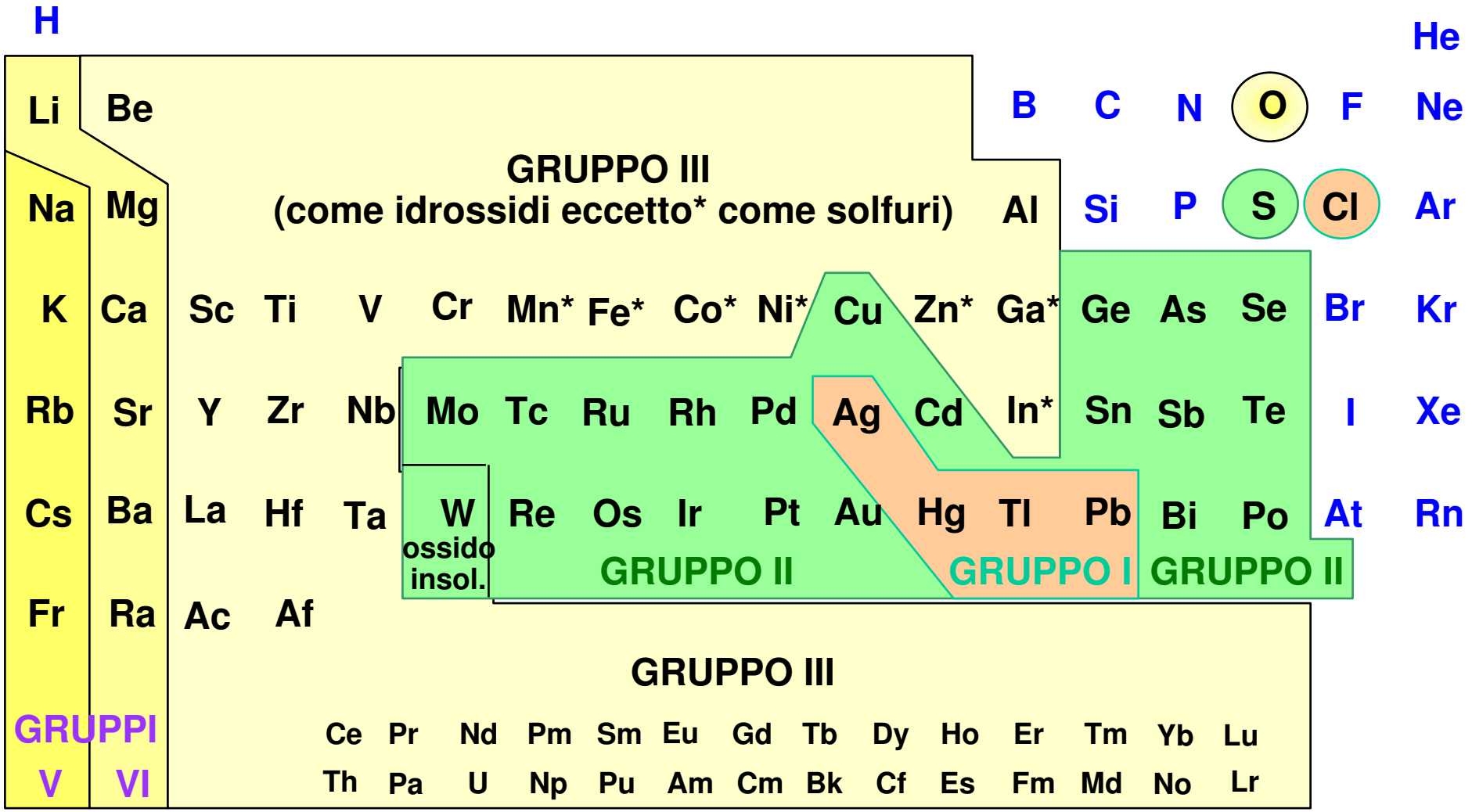
$$\Delta\chi = ([\chi_p(HA) - \chi_p(SB)]^2 + [\chi_p(SA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(HA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(SA) - \chi_p(SB)]^2)$$

Es. : per atomi con $\chi_p(HA) = 1.6$; $\chi_p(HB) = 3.4$; $\chi_p(SA) = \chi_p(SB) = 2.5$
l'esotermicità sarà $\Delta H = 96.5\,(+0.81 + 0.81 - 3.24 - 0) = -156$ kJ/mol

Forme degli Elementi in Acqua a pH tra 5.5 e 7



Schema dell'Analisi Qualitativa dei Cationi



Precipitazioni in Acqua di Sali di Acidi e Basi Molli - Idrolisi di Sali

$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftarrows AgCl\ (s)$ $\quad K_{ps} = 10^{-9.7}$

A molle *B interm.*

Sale con alta percentuale di covalenza
Poco solubile in acqua (solvente molto polare)
legante molto duro (per la presenza di O)

$Pb^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftarrows PbS\ (s)$ $\quad K_{ps} = 10^{-27.9}$

A molle *B molle*

Sale con alta percentuale di covalenza
Pochissimo solubile in acqua (solvente molto polare)

$Al_2S_3(s) + 6\ H_2O \rightleftarrows 2\ Al^{3+}(aq) + 3\ H_2S + 6\ OH^-(aq)$ $\quad K_s = 10^{21}$

A duro *B dura* *A duro* *molle* *duro*
B molle *B dura*

Cationi duro solvatato per effetto elettrostatico dal legante base dura H_2O meglio della base molle S^{2-}

CLASSIFICAZIONE DEI METALLI (in Base alla Struttura Elettronica)

I. Ioni metallici "tipo" gas nobili

Li	Be	B	
Na	Mg	Al	
K	Ca	Sc	Zr
Rb	Sr	Y	Hf
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th

II. Ioni metallici con orbitali *d* od *f* incompleti

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	
Terre rare e attinidi							

III. Ioni metallici con orbitali *d* completi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Cationi *Ossofili* e *Tiofili* (Duri e Molli)

Li	Be*	B*					
Na	Mg	Al*					
K	Ca	Sc		Zr*			
Rb	Sr	Y		Hf*			
Cs	Ba	La, Ce, Lu		Th			

Ti*	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb*	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta*	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Terre rare e attinidi

Proprietà intermedie

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

*Fluoruri insolubili o fluoro complessi poco dissociati.
Elementi con scarsa tendenza a complessarsi con I^- e Cl^-.
Forte tendenza a legarsi ad O.

Elementi con maggior tendenza a legarsi con con S che non con O.
In acqua formano solfuri poco solubili o tiocomplessi anionici.

Metalli Complessanti dell'*Ammoniaca*

Li	Be	B		
Na	Mg	Al		
K	Ca	Sc	Zr	
Rb	Sr	Y	Hf	
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th	

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Terre rare e attinidi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po

Metalli che formano complessi stabili con l'ammoniaca.

Metalli che formano complessi poco stabili con l'ammoniaca

Metalli che Formano *Ciano-* e *Iodo-* Complessi

Li	Be	B		
Na	Mg	Al		
K	Ca	Sc	Zr	
Rb	Sr	Y	Hf	
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th	

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Terre rare e attinidi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po

Metalli che formano complessi stabili con CN^- e I^-. Gli stessi, escluso Zn, formano complessi più stabili con I^- che non con F^-.

Metalli che formano complessi poco stabili con CN^-.

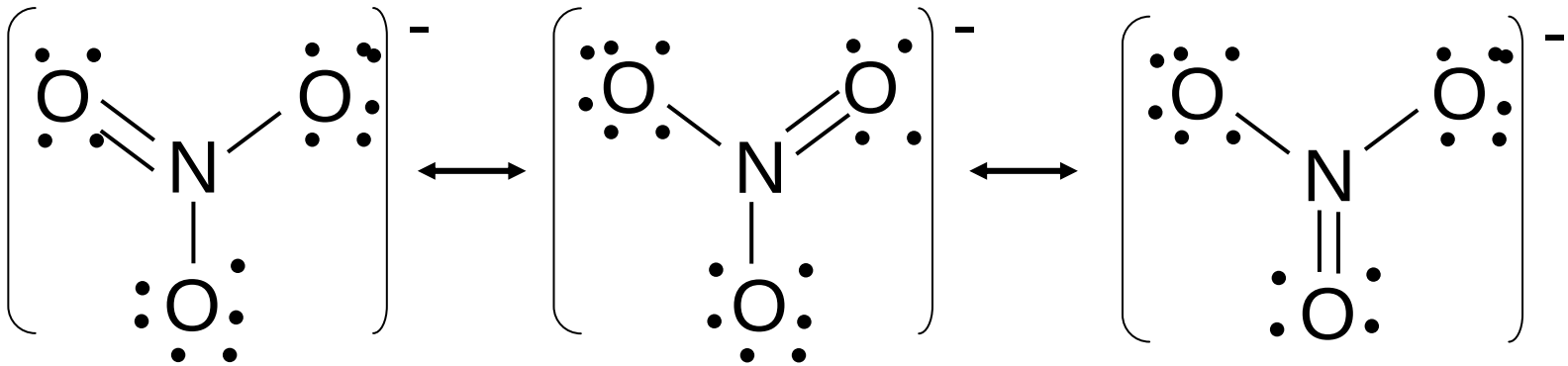
POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

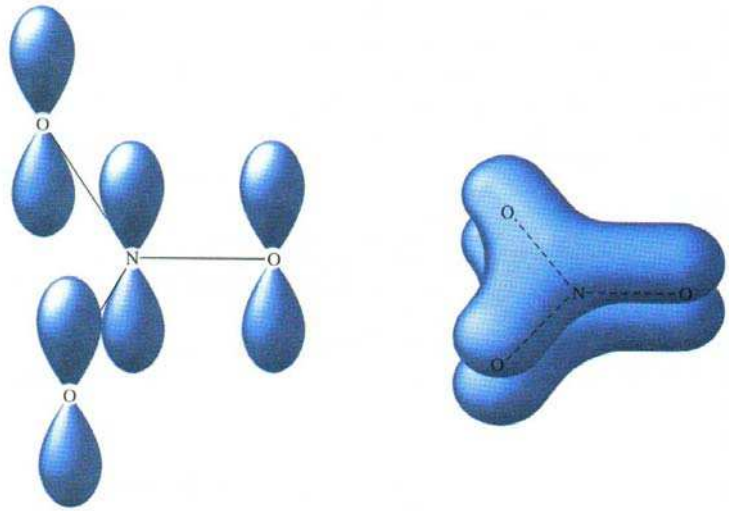
Molecole: Risonanza Orbitali *d* in Complessi

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

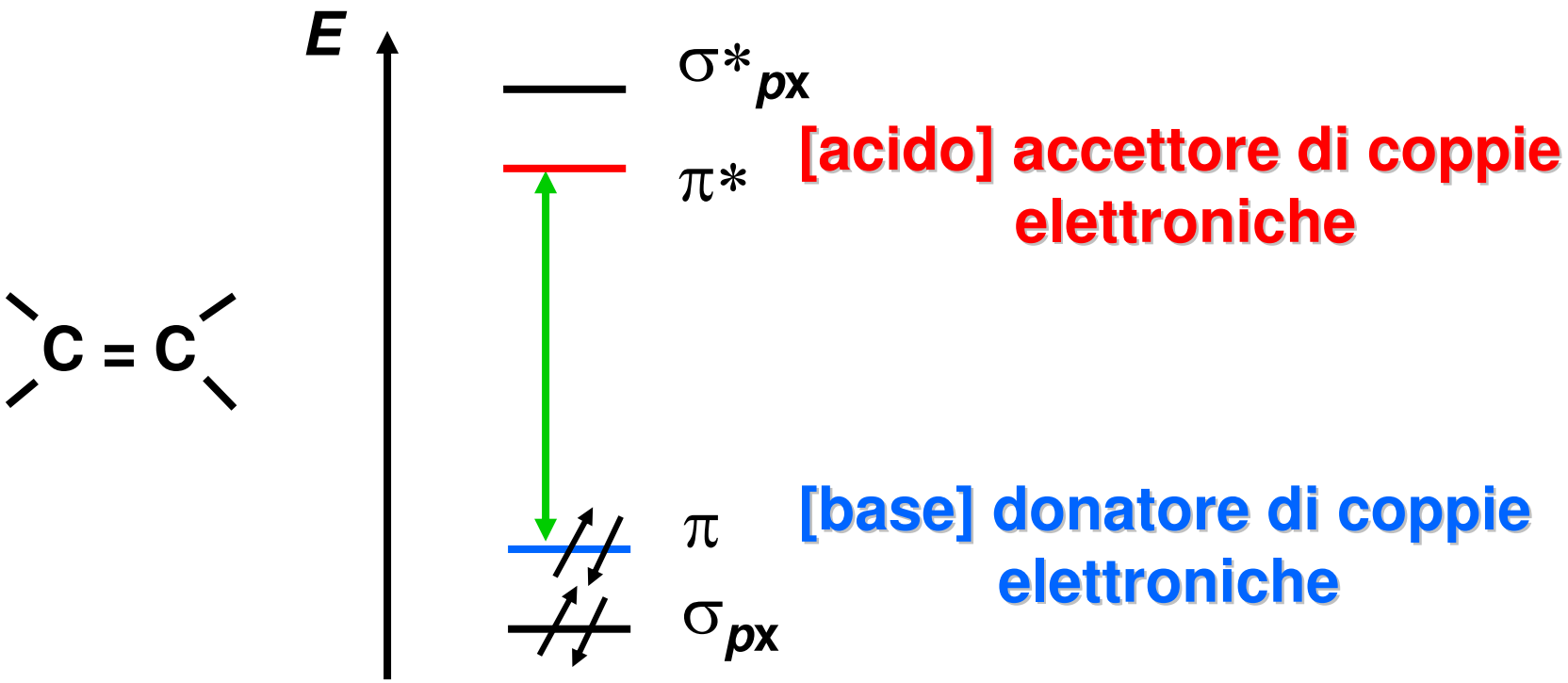
Esempio di Risonanza - Ione Nitrato



Ibridizzare tutti gli atomi ad sp^2 e combinare gli orbitali p non usati per ottenere gli orbitali molecolari.



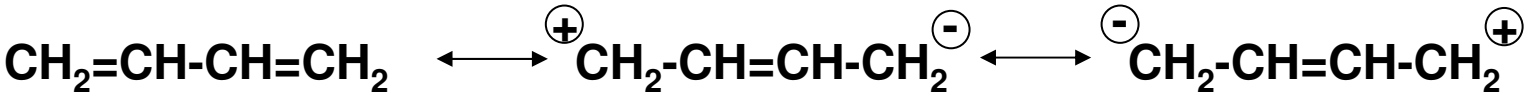
Acidità e Basicità π di Alcheni



Poliolefine Coniugate

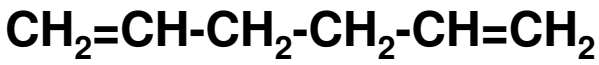
In un composto organico dei doppi legami coniugati (cioè non intervallati da carboni *sp*^{3}) provocano profonde modifiche nelle energie degli orbitali π. a seguito di fenomeni di delocalizzazione degli elettroni π degli atomi di carbonio *sp*^{2}.

Butadiene (forme di risonanza) :

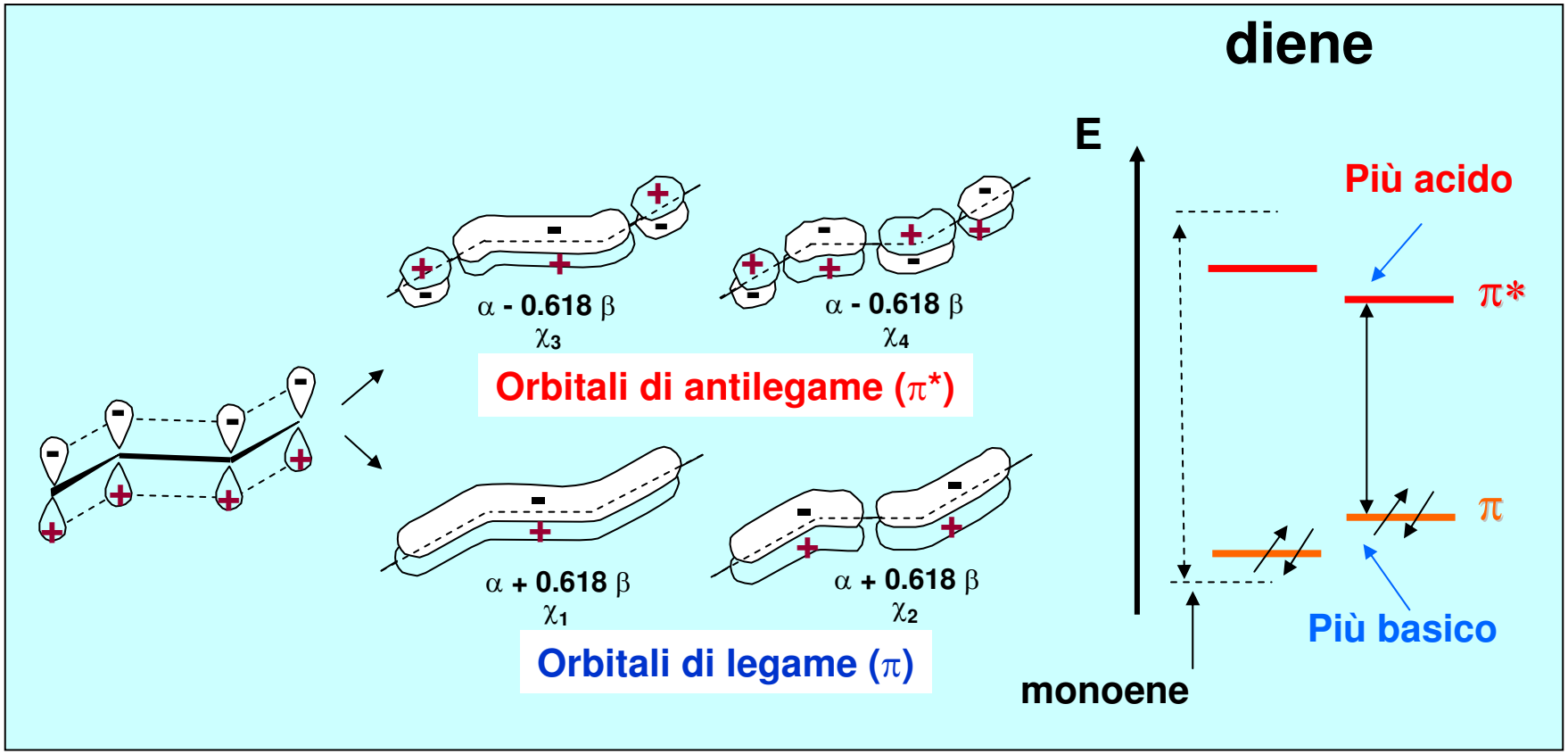


Composti con doppi legami non coniugati si comportano come le semplici olefine

1,5-Esadiene (assenza di forme di risonanza) :

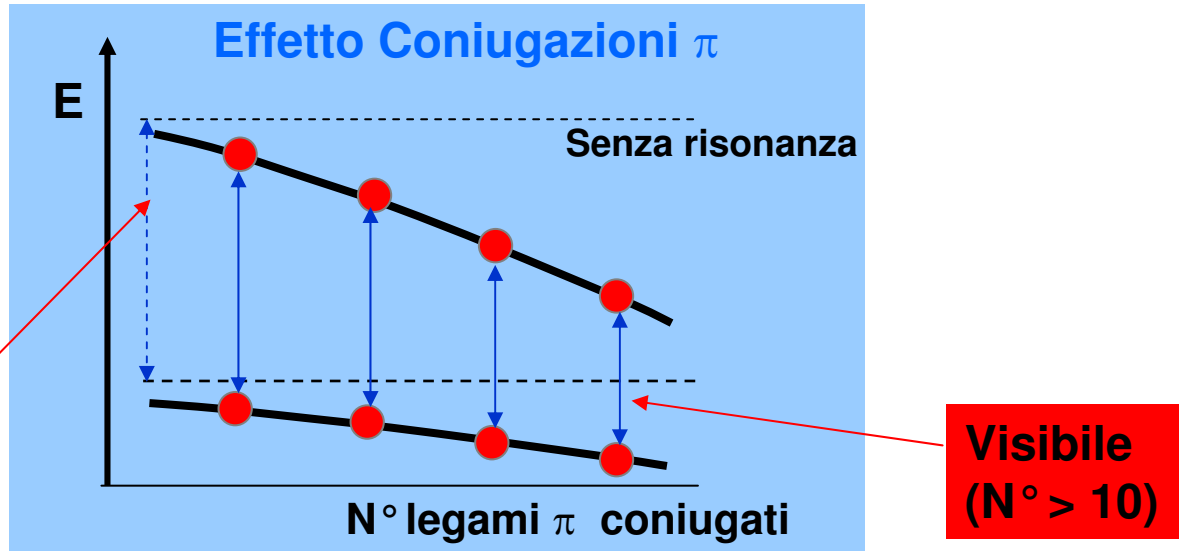


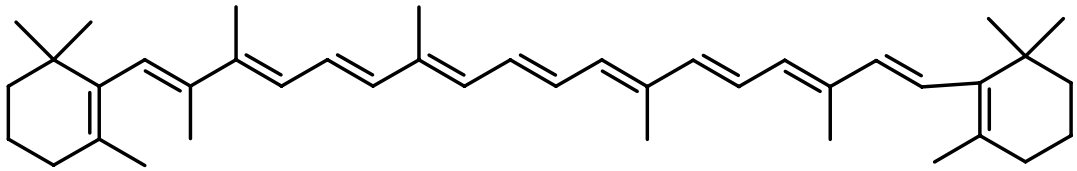
Orbitali nel Butadiene (C_4H_6)



Coniugazione e Assorbimento nel Visibile

L'aumento del numero di doppi legami coniugati provoca una progressiva diminuzione del salto energetico tra gli orbitali π, che al di sopra di 10 coniugazioni finisce per cadere nel visibile.

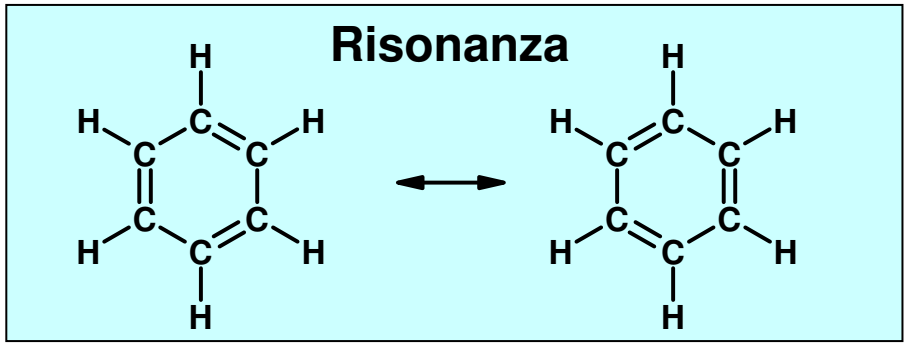


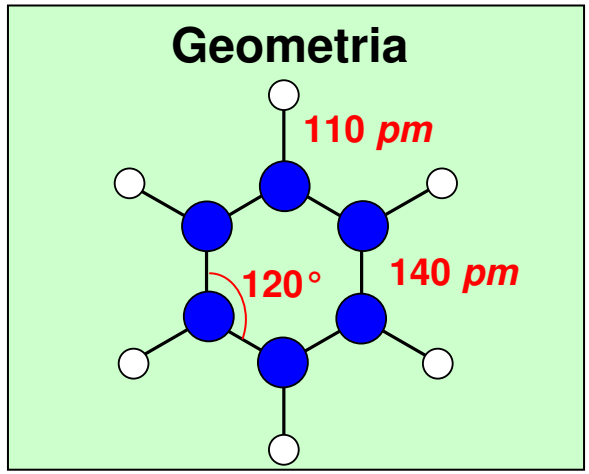


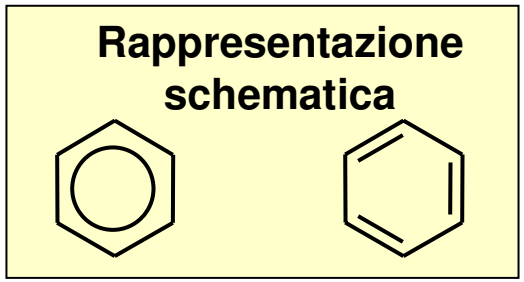
β-carotene
(λ_{max} 4500 Å, ε 140000)

Benzene (Struttura)

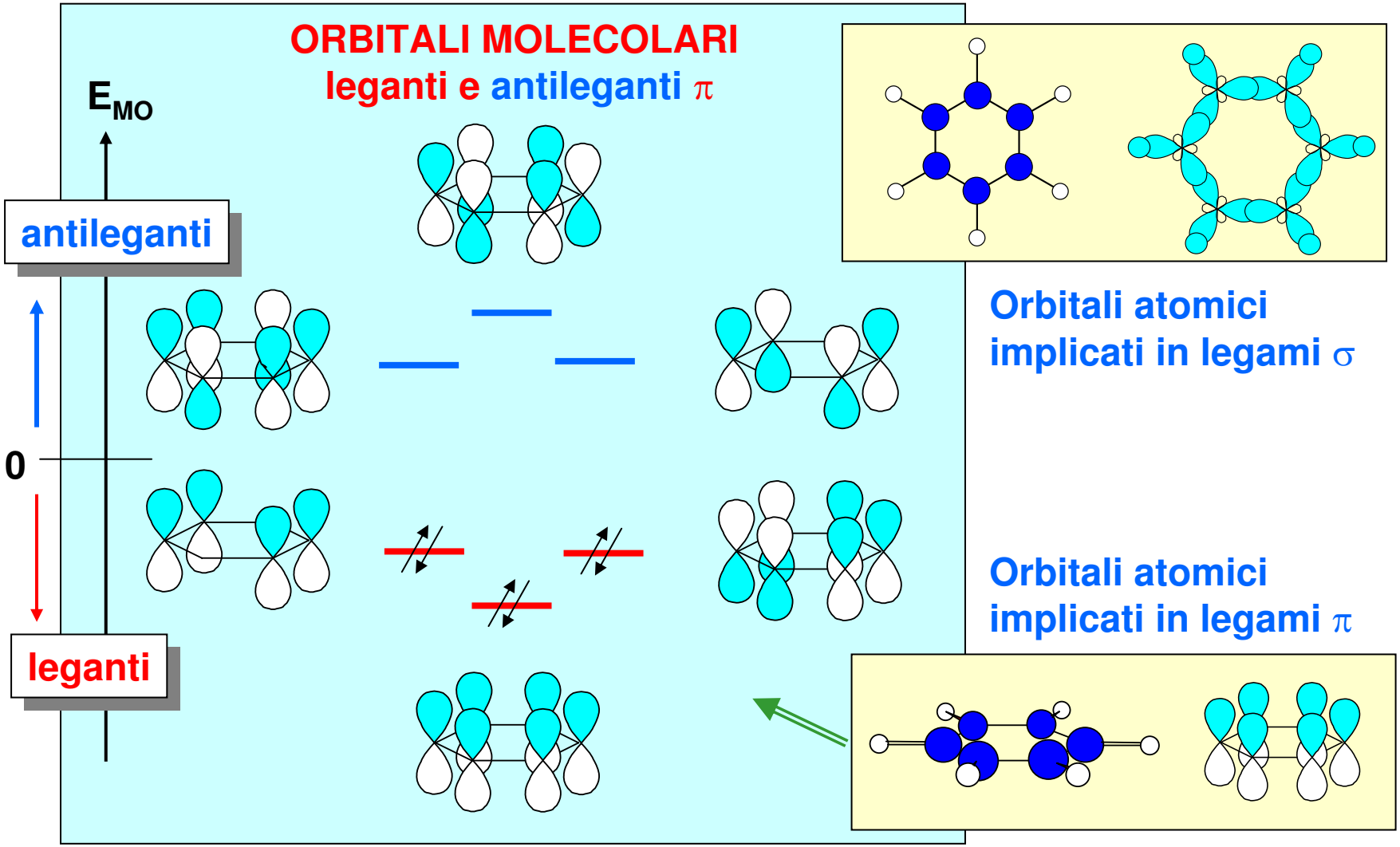
Il benzene è il capostipite della classe dei composti organici aromatici. Si tratta di un esatriene ciclico (C_6H_6) le cui proprietà sono dominate dalla estesa risonanza degli elettroni π. La molecola è planare con tutti gli atomi C ibridizzati *sp*^{2} e tutti i legami C-C e C-H uguali.



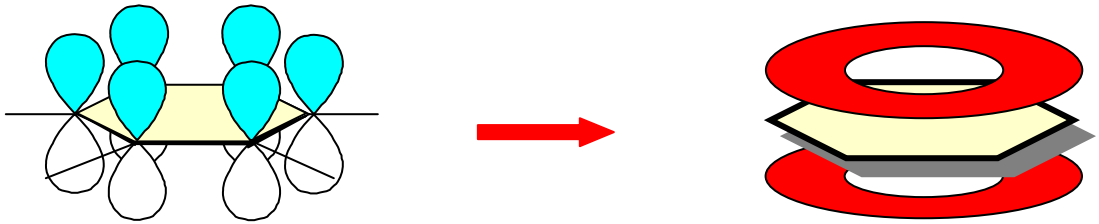




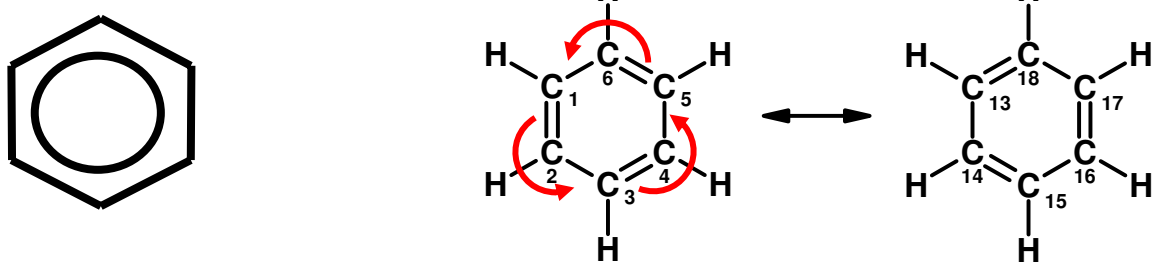
Benzene (Struttura Elettronica)



Delocalizzazione Elettronica



L'orbitale π ad energia più bassa prevede l'interazione positiva di tutti i sei orbitali atomici p dei sei atomi di carbonio con formazione di una nube π sopra e sotto il piano dell'anello. Da ciò la notazione semplificata caratterizzante il sistema coniugato e il concetto di risonanza:

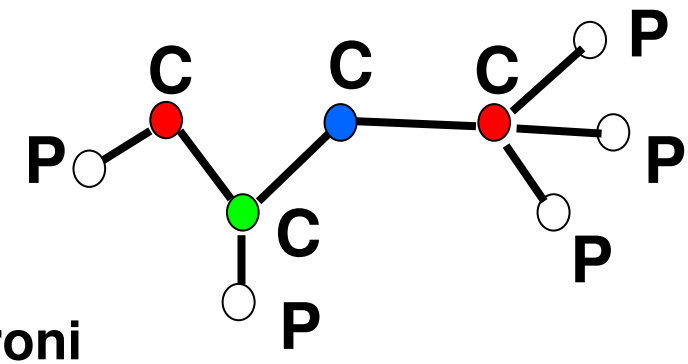


Composti di Coordinazione

Tutte le molecole e gli ioni con un minimo di complessità strutturale hanno atomi legaati periferici (P) e centrali (C).

Atomi C "semplici" (H, C, N, O):

- atomi del primo periodo
- numero limitato di legami
- la geometria segue il modello VSEPR (ibridizzazione s/p)
- rispettano la regola degli 8 elettroni



Atomi C più "complessi":

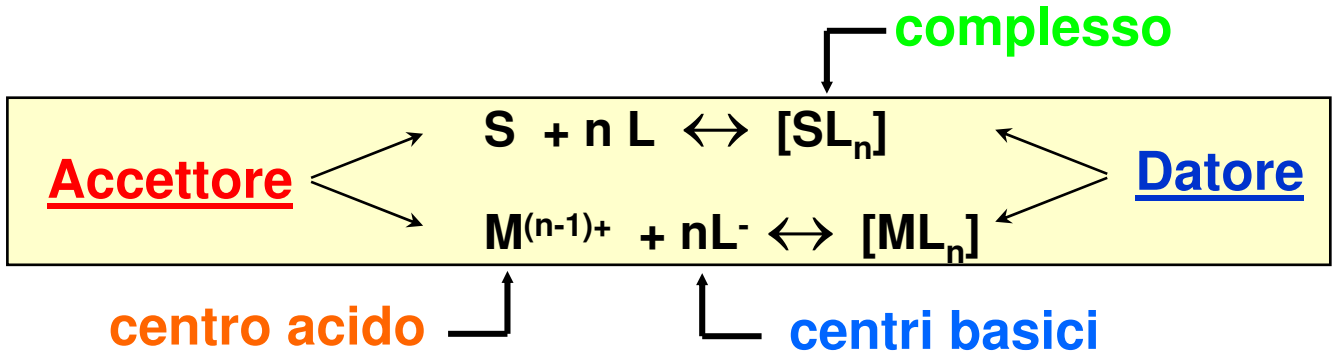
- atomi dei periodi successivi (di transizione in particolare)
- numero anche molto alto di legami (da 2 a 12)
- geometrie "complesse" con fenomeni di isomeria (ancora utile il modello VSEPR)
- rispettano talvolta la regola dei 18 elettroni

Legami nei Composti di Coordinazione

La natura dei legami chimici è sempre la stessa (interazione tra atomi a seguito della condivisione di elettroni tra più nuclei).

Nel caso dei composti di coordinazione il legame è visto come derivato da una interazione acido-base di Lewis tra un centro acido di un substrato (S) e centri basici di anioni o molecole neutre (*leganti* (L)). Il legame è cioè di tipo dativo (coppia di elettroni forniti dalla base all'acido) e lo stesso centro acido è interessato da più legami (2-12). La formazione del complesso è una sequenza di tipici equilibri acido-base (reazioni di scambio di legante).

Nel caso in cui il centro acido sia un metallo si parla di complesso metallico (o *ione complesso* se possiede cariche).



Numero e Geometria di Coordinazione

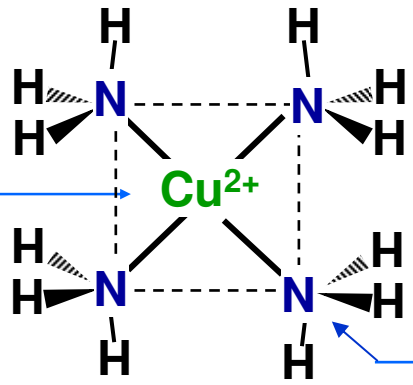
Per descrivere i composti di coordinazione si analizza ogni atomo centrale "complesso" o "semplice" separatamente, valutandone il numero di atomi a distanza di legame (isolati o, a loro volta, legati con altri atomi) e la loro disposizione spaziale.

Parametri descrittivi importanti sono:

- ⇒ **Numero di coordinazione (numero degli atomi direttamente legati all'atomo centrale)**
- ⇒ **Geometria di coordinazione (disposizione spaziale degli atomi direttamente legati all'atomo centrale e simmetria dell'intorno)**

N° coord. = 4
(4 atomi N)

Geometria coord.:
Planare quadrata

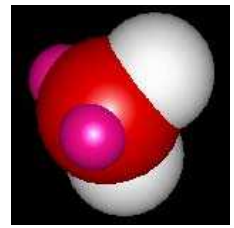
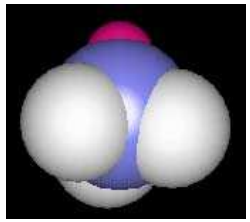
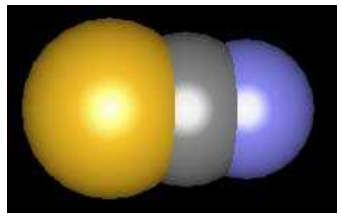
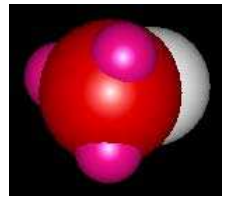


N° coord. = 4
(3 atomi H, 1 atomo Cu)

Geometria coord.:
Tetraedrica

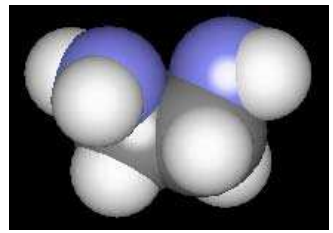
Complesso cationico $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

Leganti Monodentati Comuni

Molecola o ione	Legante	Nome nel complesso	Atomo datore	Struttura
Monodentati				
Acqua	H_2O	Acquo	O	
Ammoniaca	NH_3	Ammino	N	
Ione Bromuro	Br^-	Bromo	Br	
Ione Cianuro	SCN^-	Tiociano	S	
Ione Idrossido	OH^-	Idrosso	O	

Dentatura di un Legante

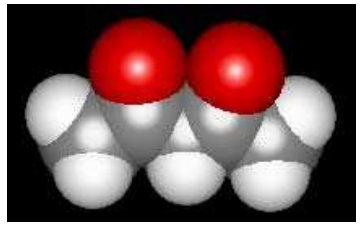
E’ il numero di centri basici (atomi con coppie elettroniche non condivise in grado di dare legami sigma) che un legante è in grado di condividere con uno o più centri acidi.



- **Leganti Bidentati**

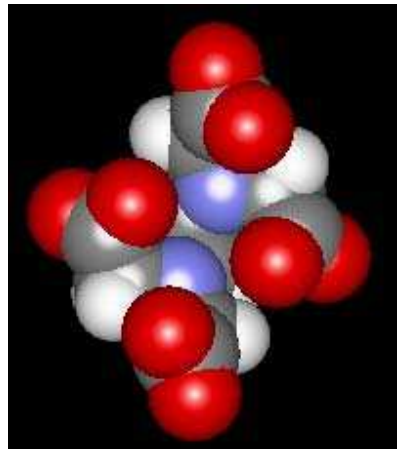
  Etilendiammina [Etilendiammino(en)] (2 N)

  $NH_2CH_2CH_2NH_2$



  Acetilacetonato [Acetilacetonato (acac)] **(2 O)**

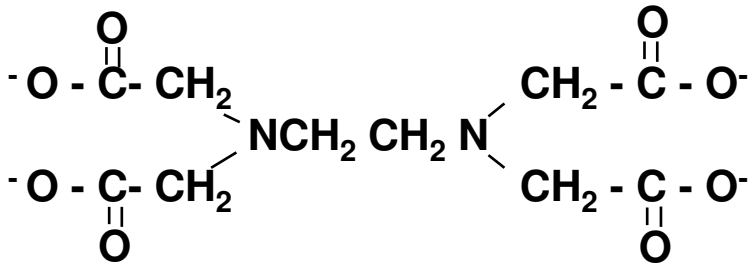
  $CH_3COC^{-}HCOCH_3$



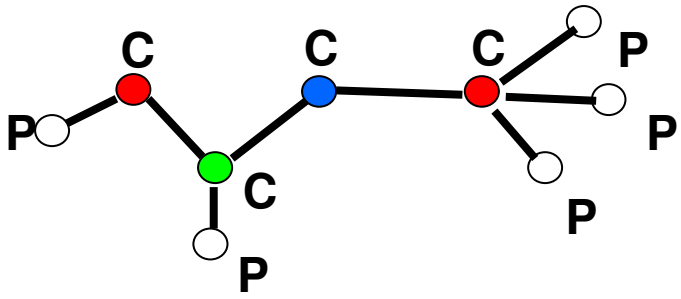
- **Esadentati**

  EDTA

  (2 N e 4 O)

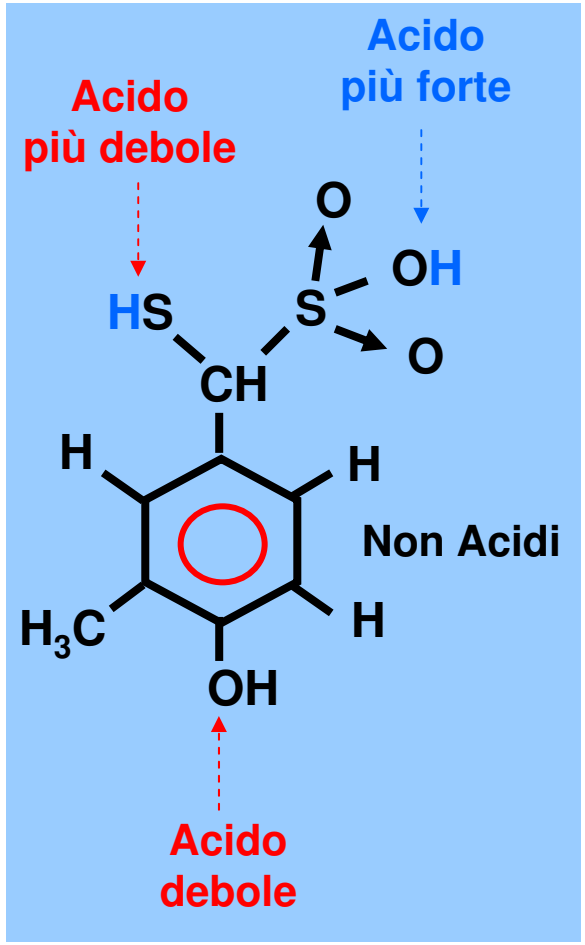


Identificazione dei Centri Acidi e Basici in Molecole



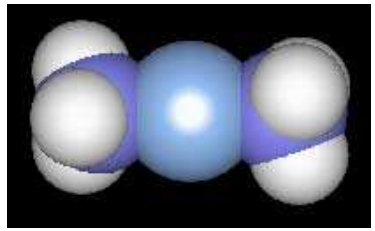
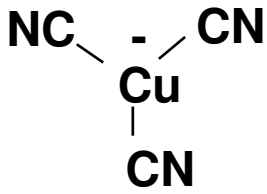
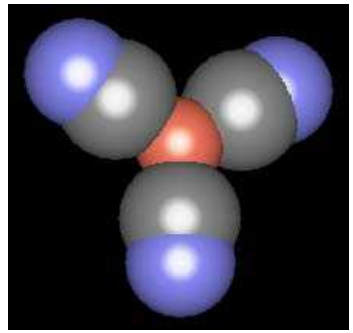
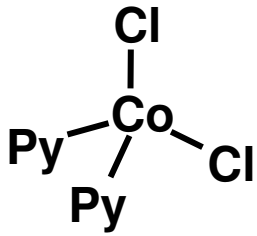
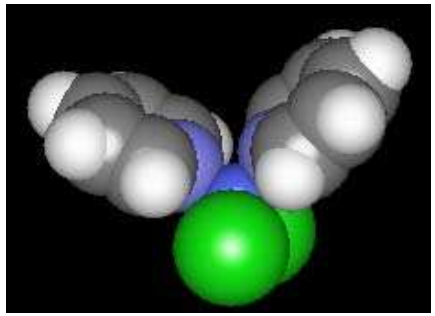
Una volta nota la formula di struttura del composto, per quanto complesso, basta:

1) analizzare gli atomi periferici e scegliere gli H
2) analizzare gli atomi centrali direttamente legati a H
3) ordinarli in base all'elettronegatività dell'atomo centrale X (gli idrogeni legati agli atomi più elettronegativi sono più acidi)
4) se esistono più gruppi X-H con lo stesso X i più acidi sono quelli in cui X è legato al massimo numero di atomi elettronegativi.



3 Centri acidi diversi

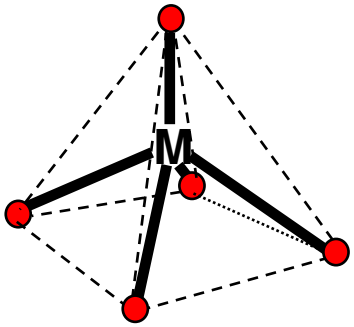
Geometrie in Ioni Complessi Metallici

Formula	geometria	schema legami	Struttura (CPK)
$[Ag(NH_3)_2]^+$	lineare (*sp*)	$H_3N-\overset{+}{Ag}-NH_3$	
$[Cu(CN)_3]^-$	trigonale planare (sp^2)		
$[Co(py)_2Cl_2]$	Tetraedrica (sp^3)		

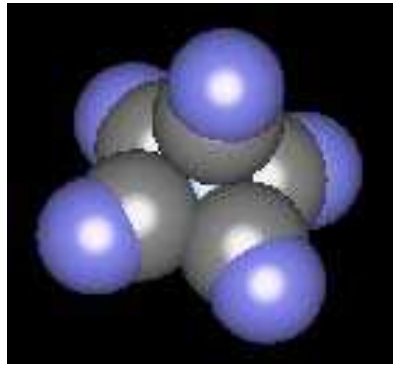
Numeri di Coordinazione 5

Due alternative:

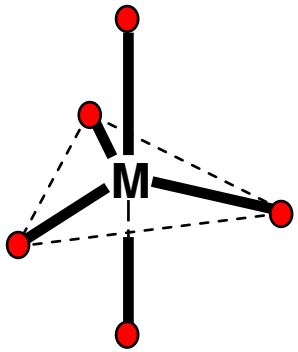
a) piramidale quadrata (C_{4v}):



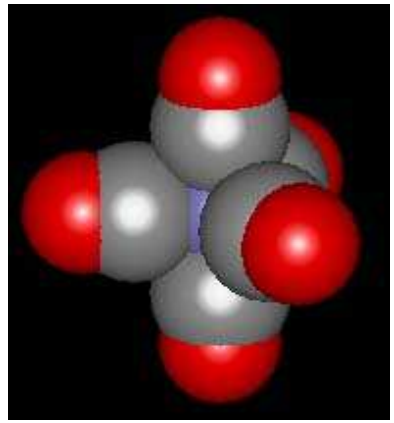
$[Ni(CN)_5]^{3-}$



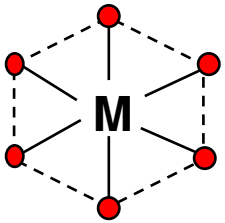
b) bipiramide trigonale (D_{3h}; sp^3d)



$Fe(CO)_5$



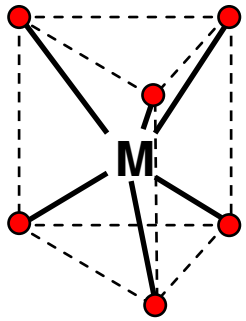
Numero di Coordinazione 6



a) Planare

3 isomeri
(orto, meta, para)

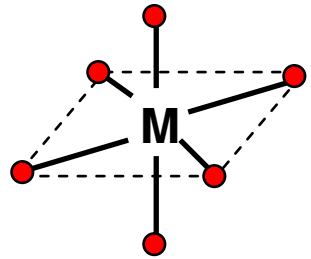
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



trigonale prismatica

3 isomeri
(orto, meta, para)

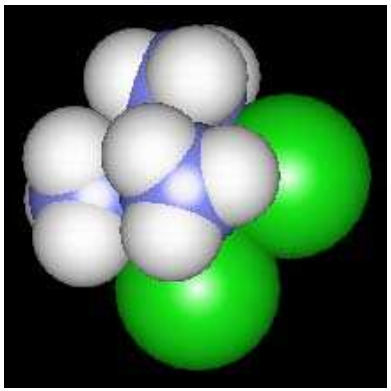
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



Ottaedrica
sp^3d^2

2 isomeri
cis* e *trans

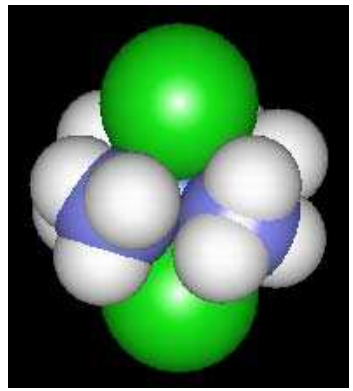
Ma_4b_2 e Ma_3b_3



cis
viola

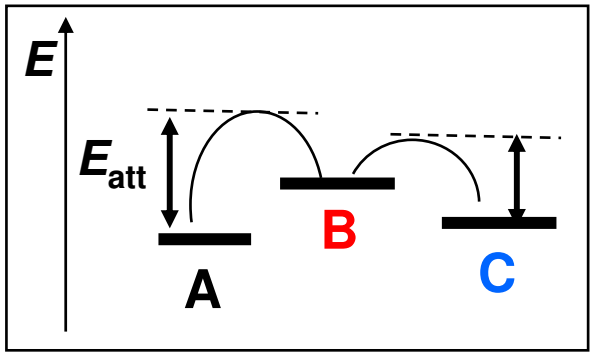
$[Co(NH_3)_4Cl]_2^+$

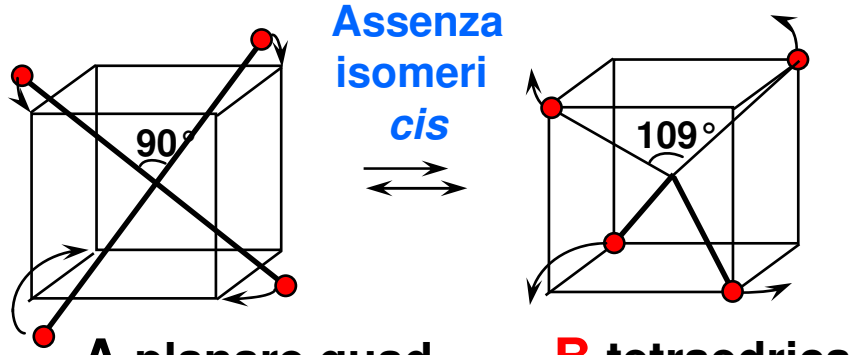
trans
verde

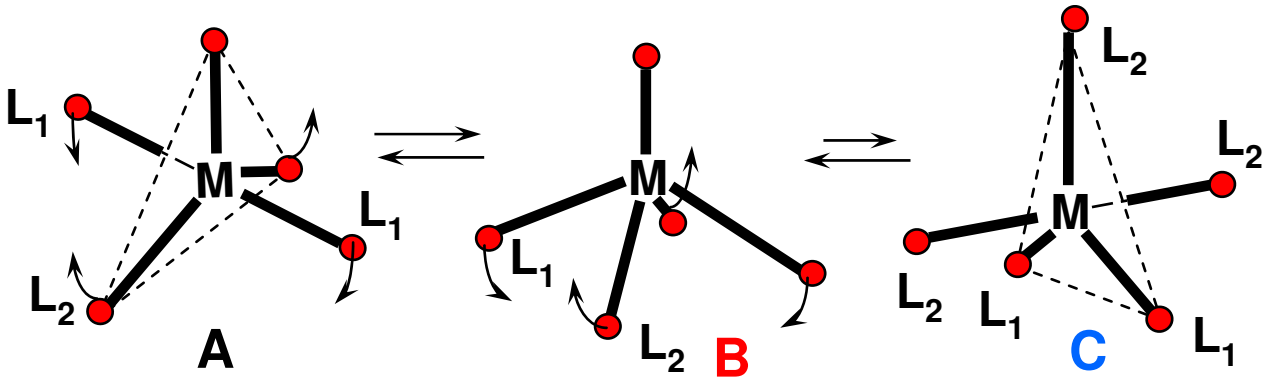


Flussionalità ed Interconversione

In complessi dello stesso N.C. si può osservare il fenomeno della non rigidità stereochimica (flussionalità) consistente nell'interconversione veloce (E_{att} bassa) tra geometrie diverse.





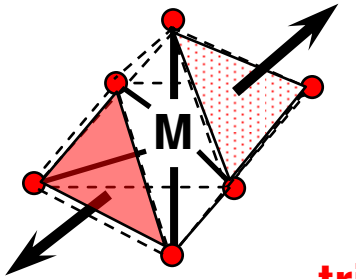


Interscambio leganti assiali-equatoriali in complessi 5-coordinati

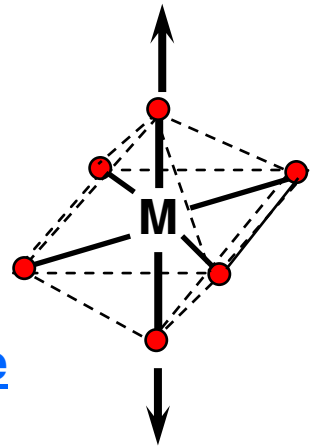
Distorsioni in Composti di Coordinazione

Molti complessi presentano una geometria più o meno distorta rispetto ad una esatta (cioè corrispondente ad un poliedro regolare). Il fenomeno è associato alle dimensioni dei leganti o a repulsioni elettroniche.

Nei complessi ottaedrici si hanno distorsioni trigonale (lungo l'asse centrato sulle facce opposte) o tetragonale (lungo l'asse z). In quest'ultimo caso i leganti assiali si possono allontanare tanto da far assumere al complesso una geometria planare quadrata.



trigonale

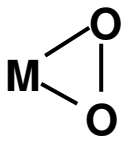


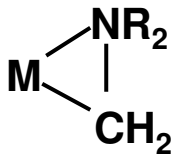
tetragonale

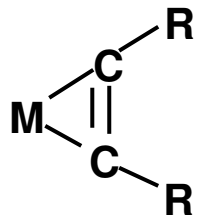
Classificazione dei Leganti

<u>Leganti Bidentati</u> (secondo la dimensione dell'anello formato con il Metallo)

A tre termini :

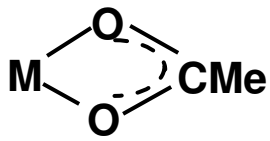


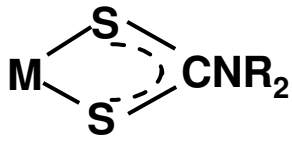




perosso, metilenammino, etileno

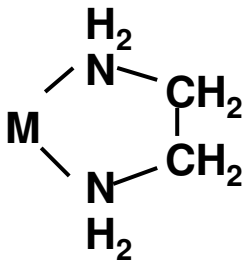
A quattro termini :

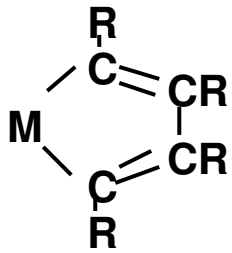




acetato, xantato

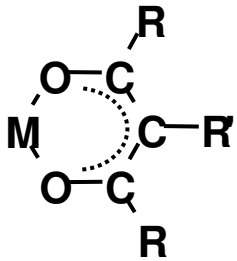
A cinque termini :

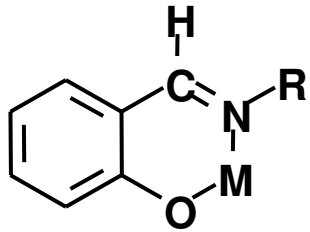




etilendiammino, diene

A sei termini

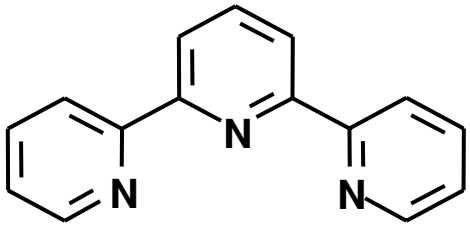




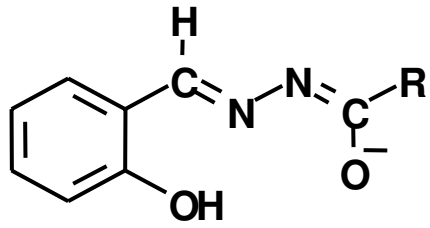
acetilacetonato, base di Schiff

Leganti Tridentati Rigidi e Flessibili

Leganti rigidi sono quelle molecole dotate di tre centri basici in posizioni opportune su sistemi aromatici coniugati e planari (geometrie A e B):

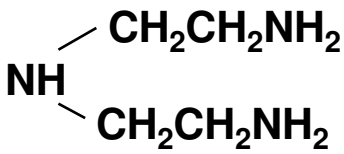


Terpiridina (terpi)

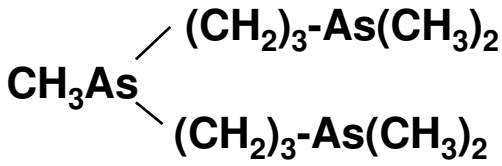


Acilidrazoni della salicilaldeide

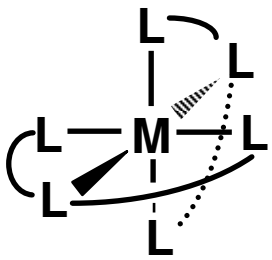
Altri leganti sono flessibili tridentati con tre centri basici in posizioni adatte su sistemi alifatici ad ampia mobilità (geometrie A-C)



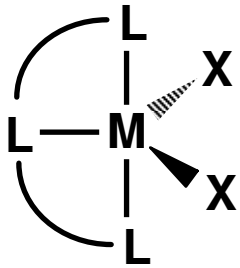
Dietilentriammina (dien)



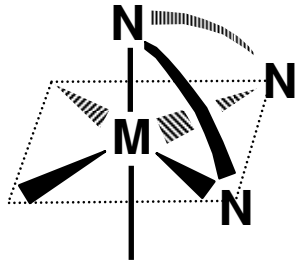
Bis(3-dimetilarsinilpropil)metilarsina (trias)



A



B

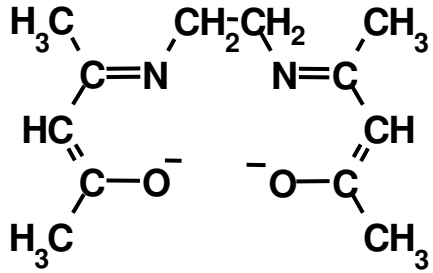


C

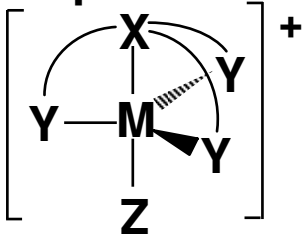
Leganti Quadridentati

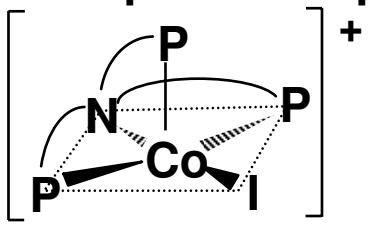
1) **A catena aperta** non ramificati : $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$

2) **Basi di Schiff** derivati dall'acetilacetone :

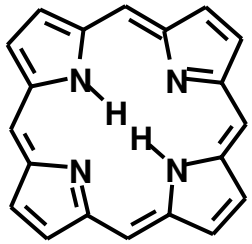


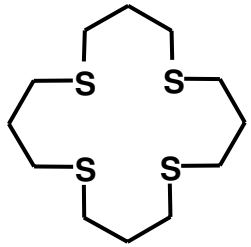
3) **Leganti a tripode** del tipo $X(-Y)_3$ [dove X = N, P, As e Y = NR_2, PR_2, AsR_2, RS e RSe]. Le connessioni sono catene CH_2CH_2 , $(CH_2)_3$ o $(o\text{-}Ph\text{-}CH_2)CH_2$. Favoriscono spesso la formazione di complessi a bipiramide trigonale.

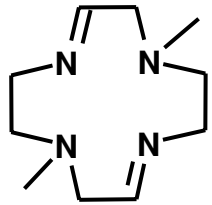




4) **Macrocicli** : molecole cicliche con 4 centri basici planari (aromatici) o flessibili nucleo della corriina e tetraeteri, tetrasolfuri e tetrammine







Effetto Chelante e Macrociclo

In presenza di più leganti la conoscenza del tipo e distribuzione dei complessi tra cui si ripartisce un sistema contenente ioni metallici è difficile e dipende dai valori di tutte le costanti di equilibrio β di ogni complesso e dagli eventuali equilibri acido-base, di precipitazione e redox coinvolti.

Si può semplificare l'analisi considerando che :

1) I leganti chelanti formano complessi più stabili degli analoghi leganti monodentati (effetto chelante));

$$[Ni(NH_3)_6]^{3+} + 3\ H_2NCH_2CH_2NH_2 \leftrightarrow [Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{3+} + 6\ NH_3$$

$\Delta G° = -67$ *kJ/mol* ($\Delta H° = -13$ *kJ/mol*, $-T\Delta S° = -54$ *kJ/mol*)

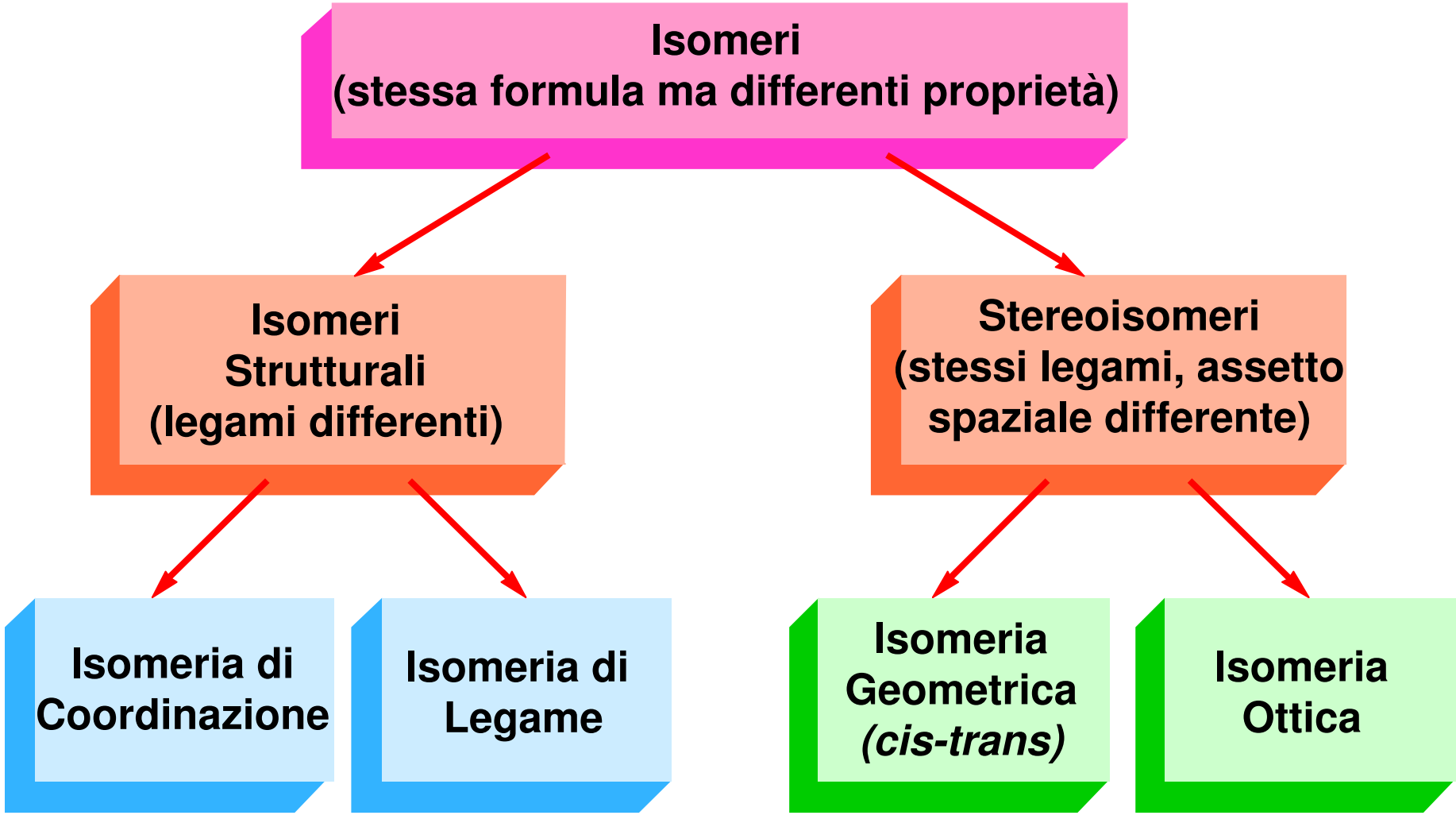
2) I leganti macrociclici formano complessi più stabili dei leganti chelanti (effetto macrociclo)

$$[K(CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3)]^{+} + \text{ciclo-}(CH_2CH_2O)_6 \leftrightarrow [K(CH_2CH_2O)_6]^{+} + CH_3O(CH_2CH_2O)_5CH_3$$

K

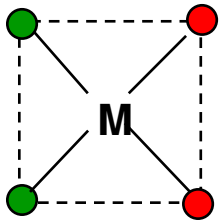
$K = 10^4$

Isomeria nei Complessi

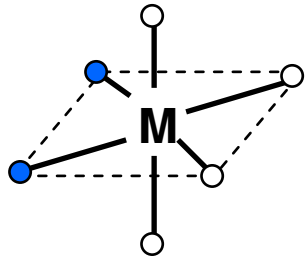


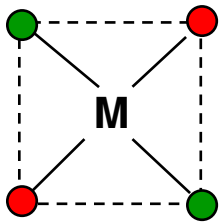
Isomeria Geometrica

L'isomeria geometrica è dovuta alla diversa disposizione di leganti in posizioni non equivalenti del complesso. Esempi : isomeria *cis-trans* in complessi planari quadrati (A) ed ottaedrici (B), ma anche facciale e meridianale in complessi ottaedrici (C).

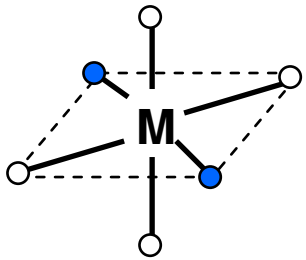


cis



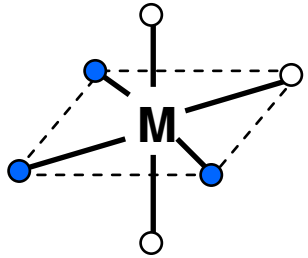


trans

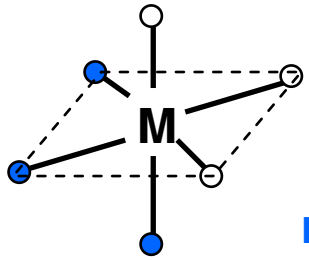


(A)

(B)



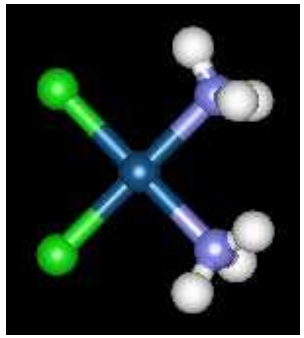
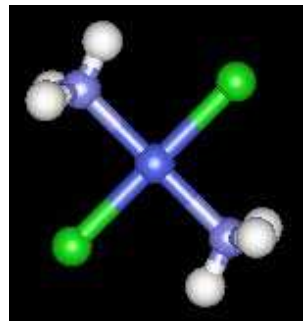
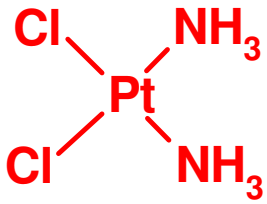
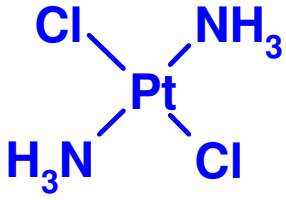
facciale



meridianale

(C)

Isomeri Geometrici della Specie Planare Quadrata $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$*

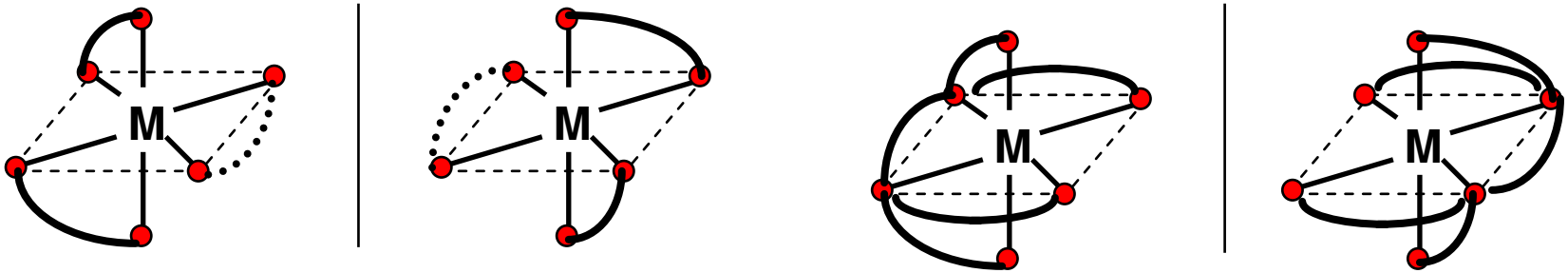
	Cis-platino	
Modello		
Formula di struttura		
Colore	**giallo-arancio**	**giallo chiaro**
Solubilità	**0.252*g*/100 *ml* H_2O**	**0.037*g*/100 *ml* H_2O**

*La geometria tetraedrica non darebbe isomeri.

Isomeria Ottica

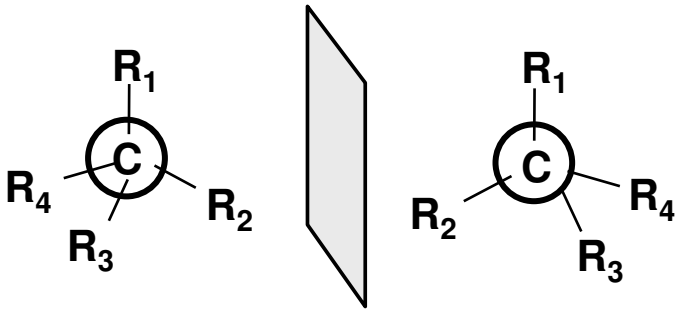
L'isomeria ottica si trova in composti che non risultano sovrapponibili alle loro immagini speculari. Gli isomeri ottici (*enantiomeri*) sono per il resto (leganti, distanze, angoli) identici. Presentano reattività diversa solo verso reagenti otticamente attivi (*chirali*). Il termine *ottico* deriva dalla capacità di tali composti di deviare il piano della luce polarizzata. Esistono solidi covalenti e ionici in cui l'intero reticolo cristallino è asimmetrico, acentrico (SiO_2, HgS).

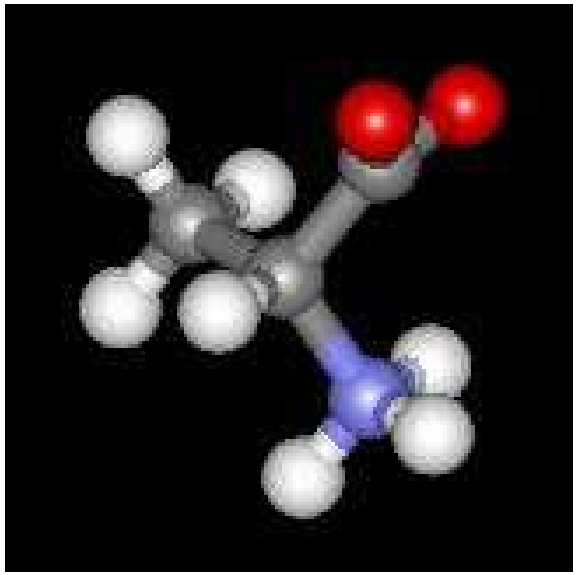
Tipici isomeri ottici sono i complessi ottaedrici con 3 leganti bidentati (A), o con 1 legante esadentato (B), quali $[Cr(ox)_3]^{3-}$ e $[Co(EDTA)]^-$ o 2 leganti bidentati e 2 leganti monodentati cis (A') [cis-diacquodiossalatocromo], nonché i complessi tetraedrici con 4 leganti diversi (vedi chimica organica)

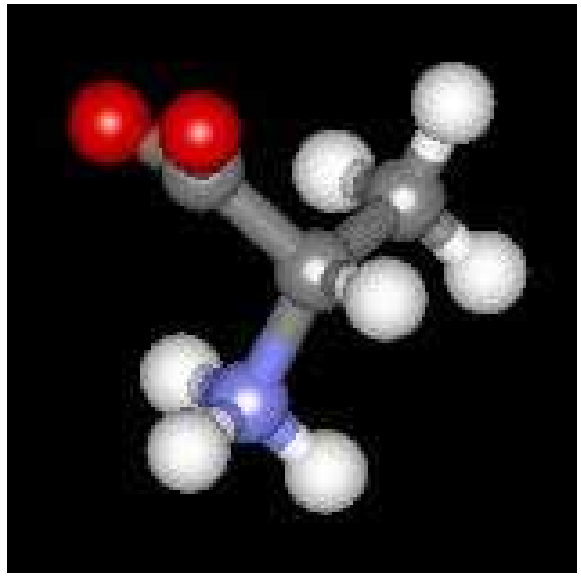


A, A' (cis) **B**

Isomeria ottica (Geometria Tetraedrica)



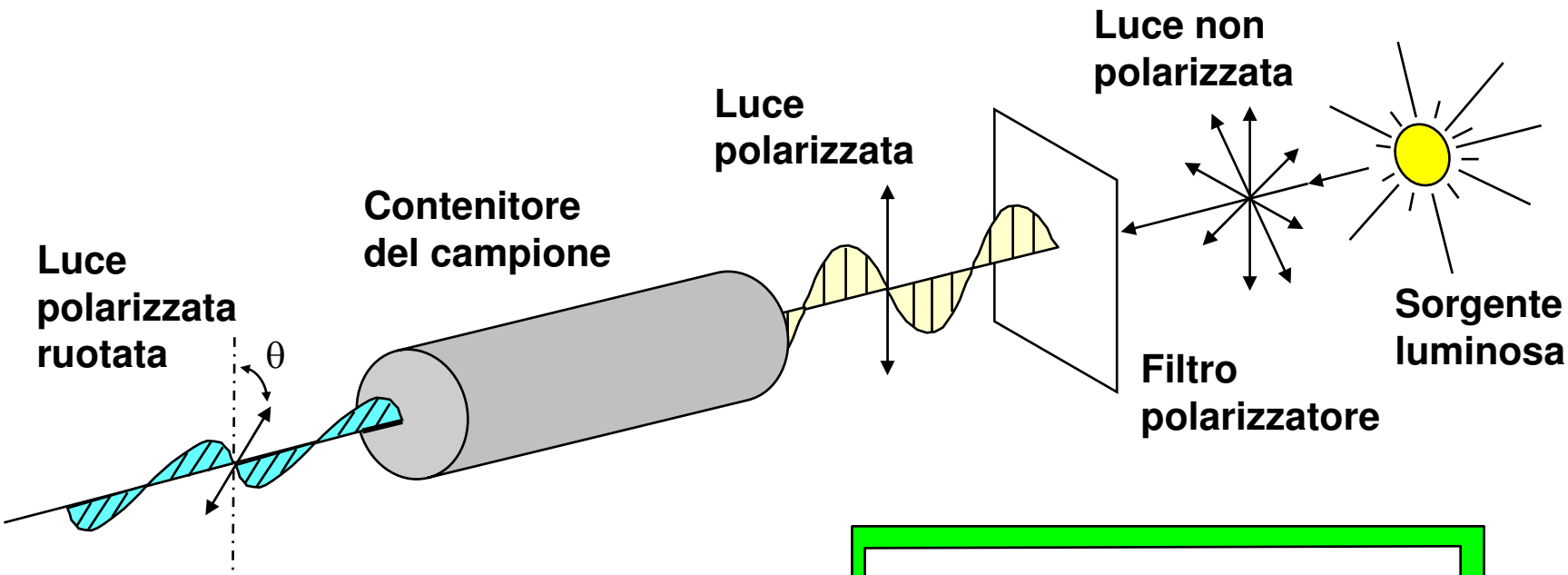




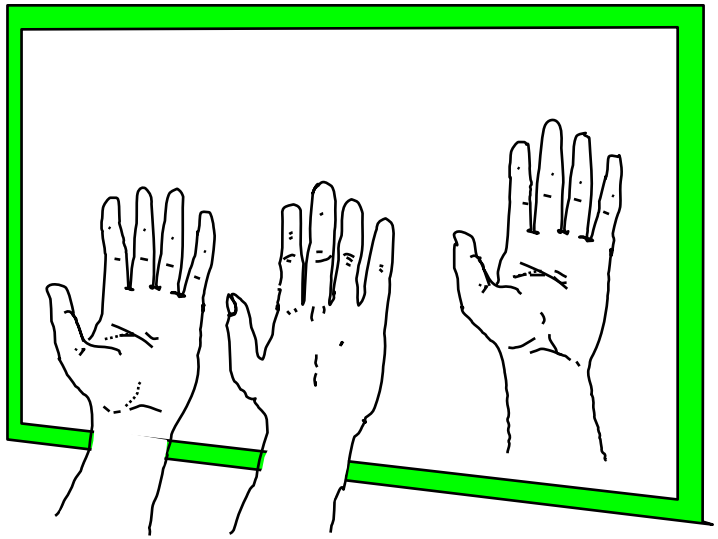
(R)-alanina (o D)

(S)-alanina (o L)

Luce Polarizzata e Dissimmetria Ottica



Antipodi ottici dissimmetrici come le mani di una persona

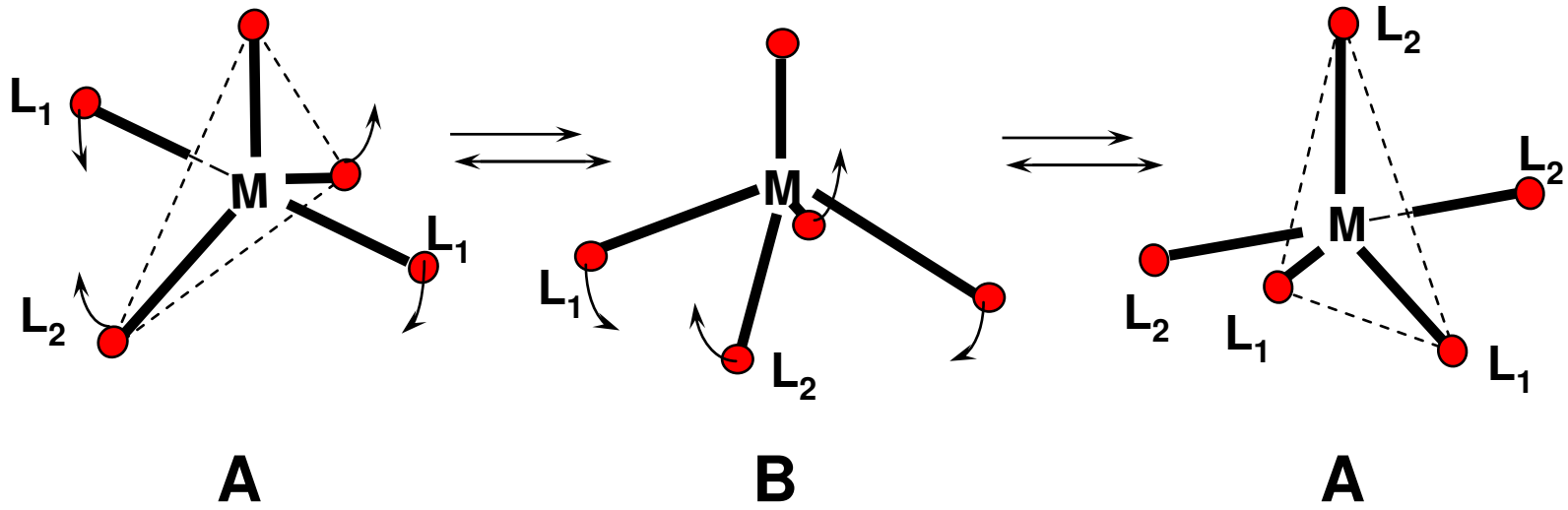


Isomeria Conformazionale

<u>L'isomeria conformazionale</u> è tipica di complessi con stereochimiche diverse, non rigide. Spesso l'interconversione tra gli isomeri è veloce a causa della bassa barriera energetica (vedi flussionalità dei leganti e non rigidità stereochimica).

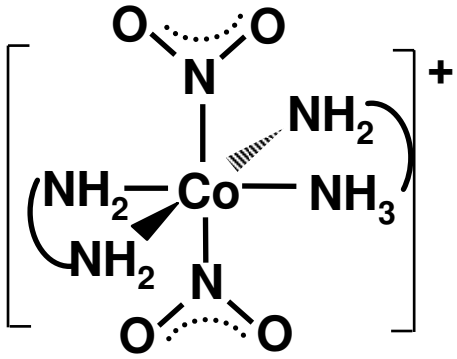
Esempi tipici di isomeria conformazionale si realizzano tra :

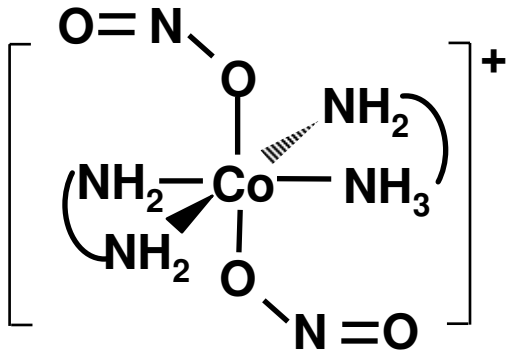
- **strutture tetraedrica e planare quadrata.**
- **strutture bipiramide trigonale (A) e piramidale quadrata (B) [PCl_5]**
- **strutture ottaedrica e prismatica trigonale.**



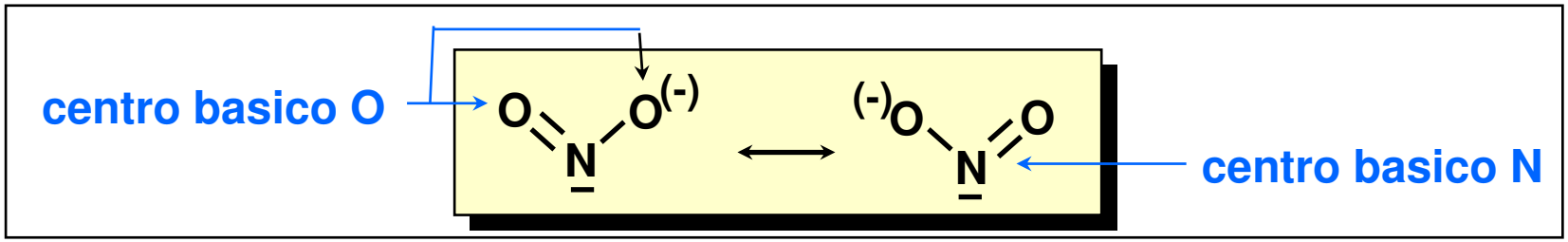
Isomeria di Legame

L'isomeria di legante si riscontra in complessi in cui i leganti presentano due o più centri basici non equivalenti (come in anioni risonanti nitro NO_2 e nitrito O-NO, S-tiocianato ^-SCN e N-tiocianato ^-NCS, ecc.); il metallo nei complessi isomeri risulta così direttamente legato a due atomi diversi.



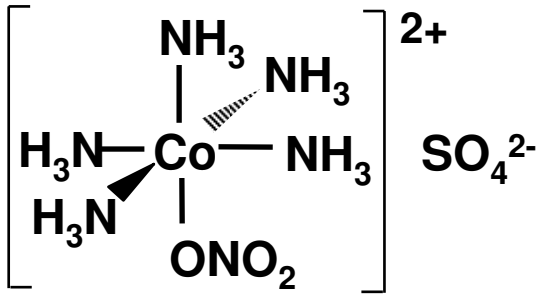


trans-$[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$ (N legato) **trans-$[Co(en)_2(ONO)_2]^+$ (O legato)**

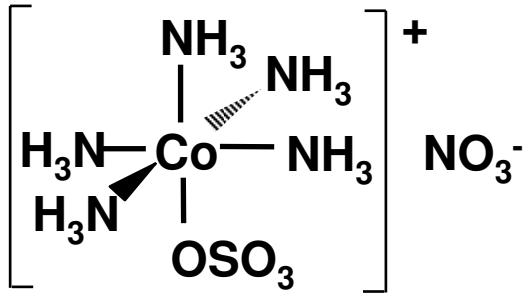


Isomeria di Ionizzazione

L'isomeria di ionizzazione è dovuta alla possibile sostituzione di un legante con un controione del complesso.
Per esempio esistono due complessi del cobalto pentaammino con un legante nitrato e controione solfato e viceversa : $[Co(NH_3)_5NO_3]^+ SO_4^-$ (A) e $[Co(NH_3)_5SO_4]^+ NO_3^-$ (B).
Anche l'acqua può mostrare un comportamento simile differenziandosi tra acqua legata ed acqua di cristallizzazione : $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ha tre isomeri $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (verde), $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (viola), e $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (verde scuro)



(A)



(B)

Isomeria di Coordinazione e Polimerizzazione

L'isomeria di coordinazione

si riscontra in composti contenenti anioni complessi e cationi complessi in cui i due atomi metallici risultano scambiati tra l'anione ed il catione (eventualmente modificando il N_{ox}), mentre i numero complessivo dei leganti rimane immutato.

Esempi: $[Co(en)_3][Cr(CN)_6]$ e $[Cr(en)_3][Co(CN)_6]$

$[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ e $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$

$[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ e $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$

L'isomeria di polimerizzazione

si riscontra in composti di stechiometria molecolare multipla di una stechiometria semplice (telomeri o polimeri). In tali complessi spesso i leganti sono a ponte tra vari metalli.

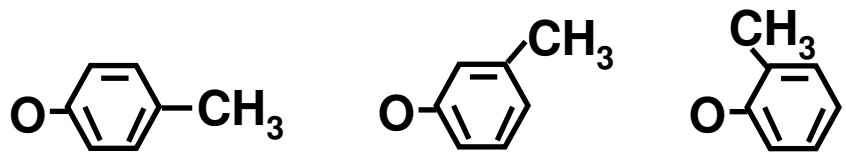
Per esempio si conoscono 7 composti con formula minima $Co(NH_3)_3(NO_3)_3$.

Isomeria di Legante

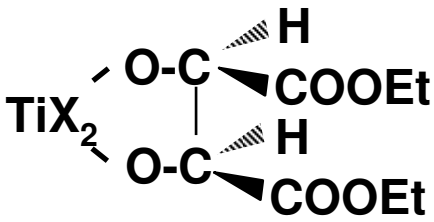
I leganti possono a loro volta esistere in forme isomere distinte di vario tipo (posizionale, geometrica (cis-trans e equatoriale-assiale), ottica, ecc.) pur presentando formula molecolare identica.

$Ti(O\text{-}C_3H_7{}^{i})_4$, i-Pr = $O\text{-}CH(CH_3)_2$; $Ti(O\text{-}C_3H_7{}^{n})_4$, n-Pr = $OCH_2CH_2CH_3$

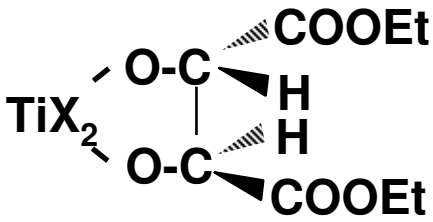
$W(OPhMe)_6$, OPhMe =



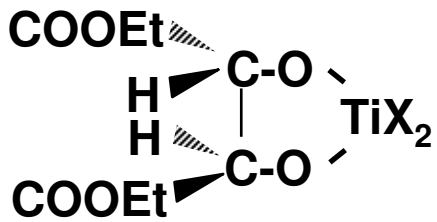
para *meta* *orto*



meso- tartrato



D- tartrato



L- tartrato

POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

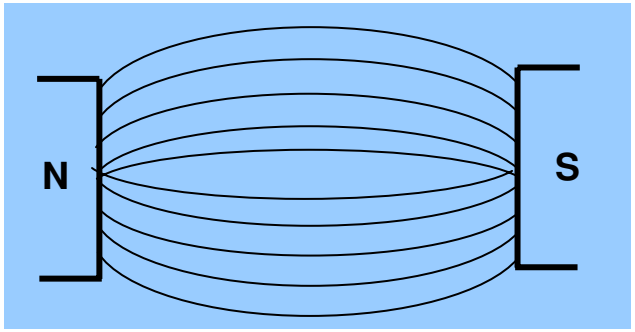
"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Complessi di Metalli di Transizione Proprietà Magnetiche e Ottiche

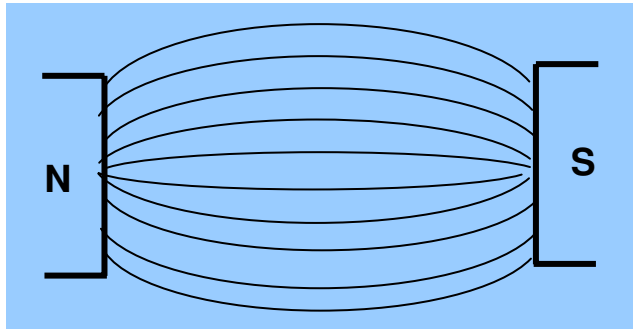
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Campi Magnetici

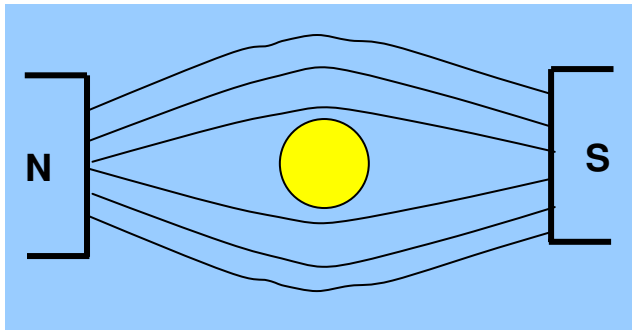
Linee di campo magnetico nel vuoto



sostanza paramagnetica



Sostanza Diamagnetica



$$\beta = \boldsymbol{H}_0 + 4\pi \boldsymbol{M}$$

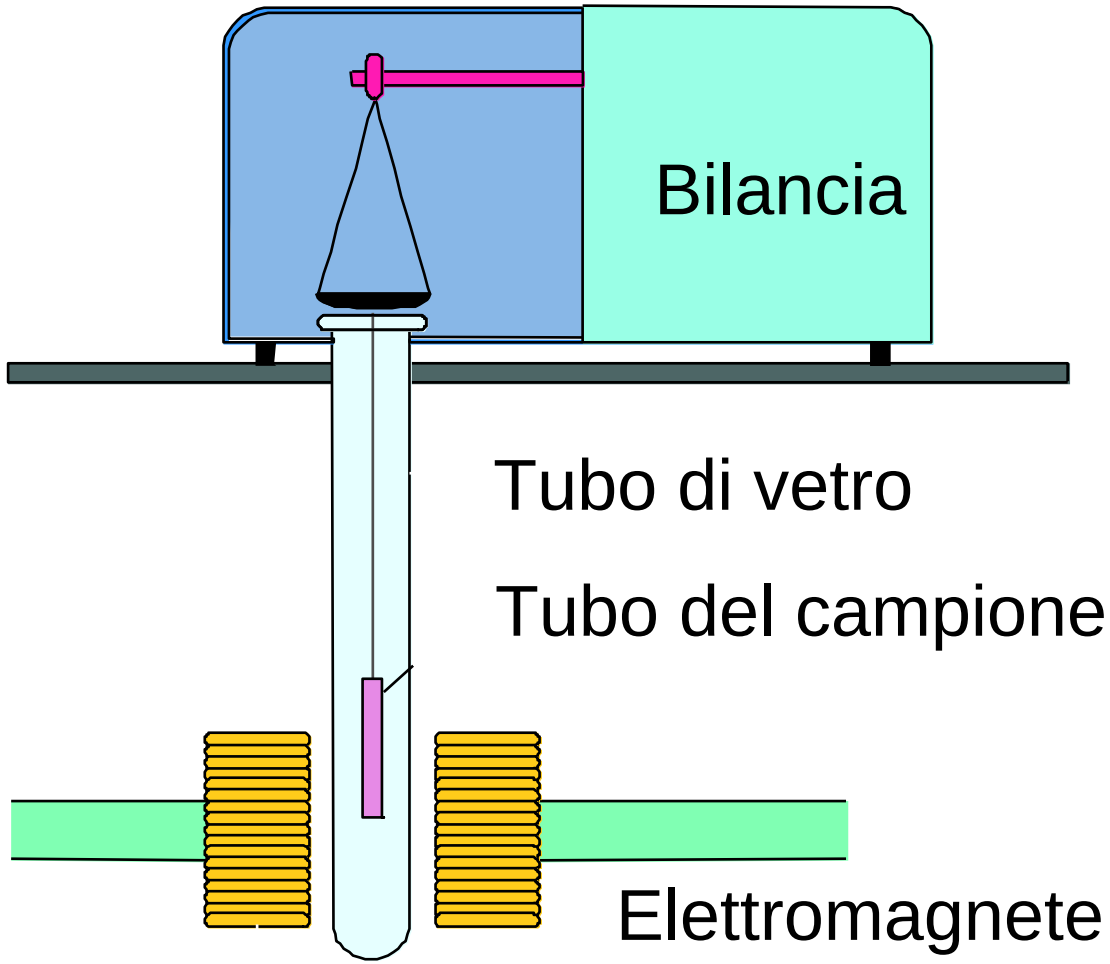
β = induzione magnetica (legata alla forza del campo agente sul campione)

H_0 = forza del campo applicato

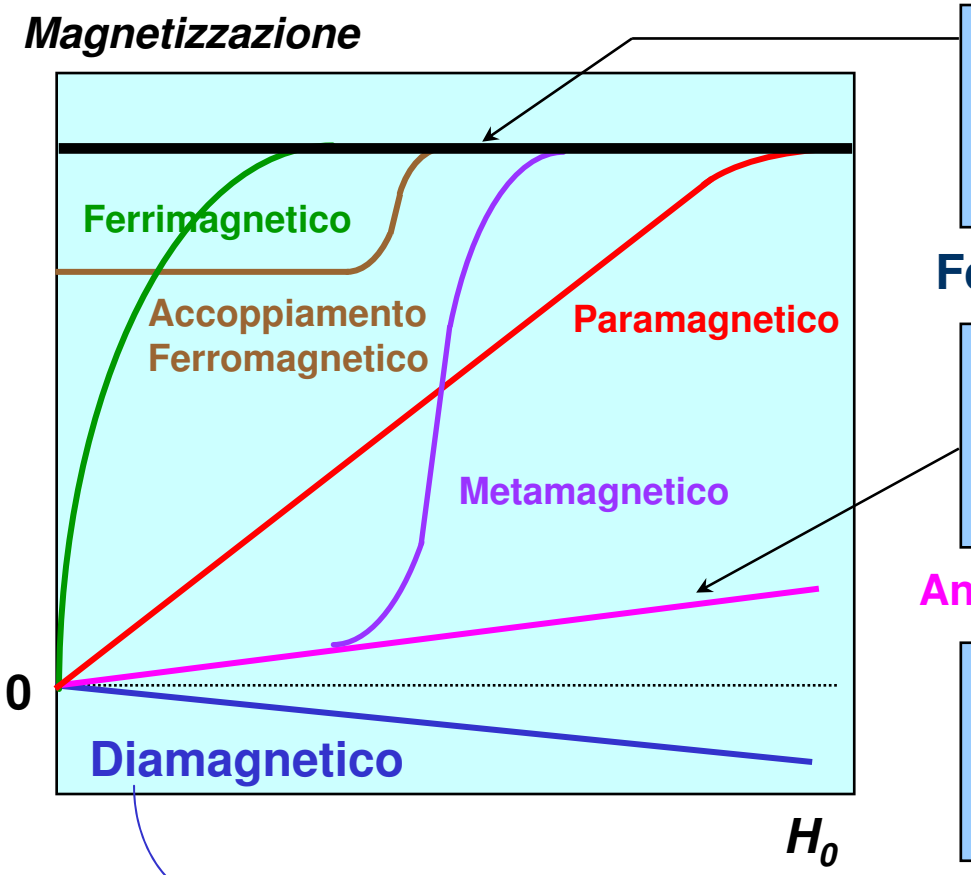
M = magnetizzazione (intensità del magnetismo indotta per unità di volume)

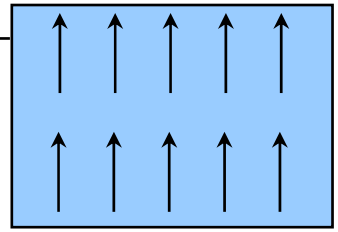
Misura delle Proprietà Magnetiche

Elettroni e particelle nucleari sono dotate di spin; si orientano cioè in un campo magnetico

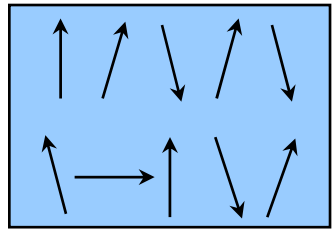


Materiali Magnetici (Risposta a H)

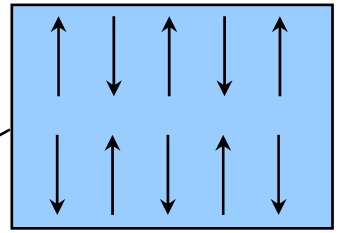




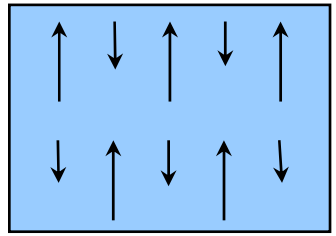
Ferromagnetico



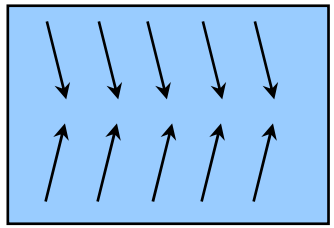
Paramagnetico



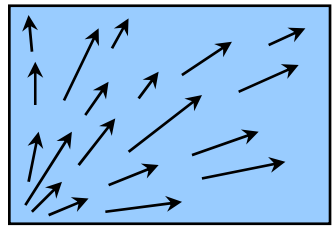
Antiferromagnetico



Ferrimagnetico



Ferromagnetico angolato



Vetro a spin correlati

$$\chi_{\text{Atomo}} = \frac{Ne^2}{6mc^2}\sum_1^n r_i^2 \qquad \chi = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_i \chi_{B_i}$$

Proprietà Magnetiche di Composti

Tipo	Suscettività Magn. segno	(cgs)	Dipendenza	Origine
Diamagnetismo	-	$1\text{-}500 \cdot 10^{-6}$	Quasi indipendente	Carica elettrone
Paramagnetismo	+	$0\text{-}10^{-2}$	Quasi indipendente	Elettroni spaiati in orbitali mol. o at.
Ferromagnetismo	+	$10^{-2}\text{-}10^{6}$	Dipendente	Interazioni cooperative fra momenti magnetici di atomi
Antiferromagnetismo	+	$0\text{-}10^{-2}$	Dipendente	

- respinto dal campo magnetico ***+ attratto dal campo magnetico***

Suscettività Molare : $\chi_M = PM \cdot \chi = PM \cdot k/d$

$B/H = 1 + 4\pi k$

Suscettività per grammo (cm^3/g) Suscettività per volume (cm^3/mol)

Tipiche Suscettività Magnetiche*

Composto	Stato	χ_M x 10^6	Composto	Stato	χ_M x 10^6
H_2	g	- 4.0	CCl_4	l	- 66.8
He	g	- 1.9	CBr_4	l	- 93.7
N_2	g	- 12.0	C_6H_6	l	- 54.85
NO	g	1,492 (292 *K*)	C_6H_{12}	l	- 66.1
	g	2,324 (147 *K*)	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	s	5,950
O_2	g	3,450	$MnCl_2{\cdot}4H_2O$	-	14,600
H_2O	g	- 13.1 (373 *K*)	$FeCl_3{\cdot}6H_2O$	s	15,250
	l	-12.97	$K_3Fe(CN)_6$	s	2,290
	l	- 12.93 (273 *K*)	$FeCl_2{\cdot}4H_2O$	s	12,900
	s	- 12.65 (273 *K*)	$K_4Fe(CN)_6$	s	- 130
KCl	s	- 39.0	$CuSO_4{\cdot}5\ H_2O$	s	1,460
	soln	- 39.4	$ZnSO_4{\cdot}7\ H_2O$	s	- 143
KBr	s	- 49.1	$Ce(NO_3)_3{\cdot}4H_2O$	s	2,310
KI	s	- 63.8	$Ce(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$	s	- 97
Hg	l	- 33.4	$Gd(EtSO_4)_3{\cdot}9H_2O$	s	24,100
Na	s	+16.1	$U(C_2O_4)_2{\cdot}5H_2O$	s	3,760

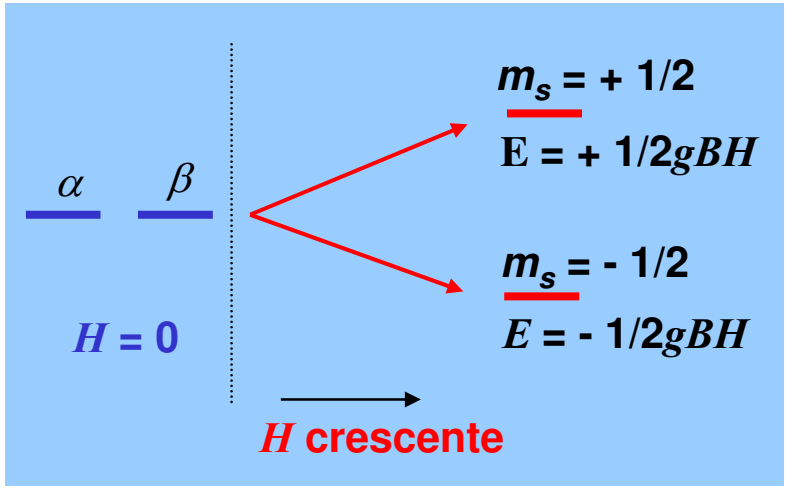
*unità 10^{-6} cm^3 mol^{-1}

Costanti di Pascal (Diamagnetici)

Atomi, χ_A				Legami, χ_B	
Atomo	χ_A (x10^4 cm^3 mol^{-1})	Atomo	χ_A (x10^4 cm^3 mol^{-1})	Legame	χ_A (x10^4 cm^3 mol^{-1})
H	-2.93	F	-6.3	C=C	+5.5
C	-6.00	Cl	-20.1	C≡C	+0.8
C (aromatico)	-6.24	Br	-30.6	C=N	+8.2
N	-5.57	I	-44.6	C≡N	+0.8
N (aromatico)	-4.61	Mg^{2+}	-5	N=N	+1.8
N (monoammidi)	-1.54	Zn^{2+}	-15	N=O	+1.7
N (diammidi)	-2.11	Pb^{2+}	-32.0	C=O	+6.3
O	-4.61	Ca^{2+}	10.4		
O_2 (COO)	-7.95	Fe_{2+}	12.8		
S	-15.0	Cu^{2+}	-12.8		
P	-26.3	Co^{2+}	-12.8		

Paramagnetismo e Effetto Zeeman

- Il paramagnetismo deriva dai momenti di spin e di orbita degli elettroni interagenti con il campo.
- Il campo magnetico ha l'effetto di stabilizzare l'elettrone con spin β (m_s = -1/2) e destabilizzare gli spin con allineamento α (m_s = +1/2).
- L'applicazione di un campo magnetico ha l'effetto di orientare preferenzialmente gli spin scelti nella distribuzione tipo Boltzmann.
- Come la temperatura sale, la distribuzione degli spin diventa più popolata, e così la magnetizzazione diminuisce.



Momenti Magnetici (spin 1/2)

I Momenti Magnetici di ioni, atomi, e molecole sono espressi in termini di "magnetoni di Bohr". Questa unità si definisce in termini di costanti fondamentali come:

$$1\,\boldsymbol{B.M.} = \frac{\boldsymbol{eh}}{4\pi \boldsymbol{mc}}$$

dove

e = carica dell'elettrone *h* = costante di Plank

m = massa dell'elettrone *c* = velocità della luce

Il momento magnetico associato ad un singolo elettrone in un campo sferico con nessun momento angolare orbitale vale:

$$\vec{\mu} = -\boldsymbol{g}\beta\vec{\boldsymbol{s}}$$

con $\vec{s}$ - momento angolare di spin

β - magnetone di Bohr (9.27 x 10^{-21} *erg/gauss*)

g - fattore elettronico "g"

Differenze Energetiche tra gli Stati

L'Hamiltoniano che descrive l'interazione di $\vec{\mu}$ col campo applicato è:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g \cdot \beta \cdot \vec{s} \cdot \vec{H}$$

Questo Hamiltoniano ha due autovalori con energie di

$$E = m_s \cdot g \cdot \beta \cdot H \qquad \text{dove} \quad m_s = \pm 1/2$$

Perciò, la differenza energetica tra questi due stati è

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H$$

Si noti che: per H = 25 Kgauss, ΔE = 2.3 cm^{-1} a 298 K per g = 2.0023.

§ Questo valore è relativamente piccolo se confrontato con kT (205 cm^{-1}) a temperatura ambiente, per cui entrambi gli stati sono popolati a temperatura ambiente con un lieve eccesso nello stato fondamentale.

Paramagnetismo - Legge di Curie

L'entità del momento magnetico lungo la direzione del campo è:

$$\mu_n = \left(\frac{\delta E_n}{\delta H} \right) = -m_s g \beta$$

μ_n = **valore del momento magnetico proiettato sul campo H_0**

Il momento magnetico complessivo di un materiale si calcola prendendo i singoli momenti degli stati pesati per la loro popolazione di Boltzman.

$$M = N \sum_{m_s} \mu_n P_n$$

N: Numero di Avogadro
M: Momento macroscopico
P_n: Probabilità dello stato *n* di esser occupato

Dopo aver pesato i singoli momenti sulla distribuzione di Boltzman si ha:

$$\chi_m = \frac{M}{H}$$

$$\boxed{\chi_m = \frac{N g^2 \beta^2}{4K} \cdot \frac{1}{T} = \frac{C}{H}}$$

"Legge di Curie"

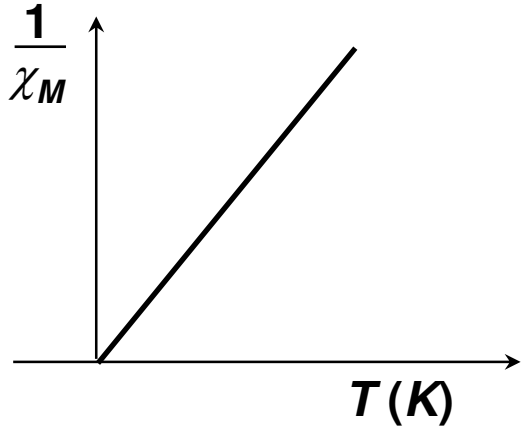
dove $C = Ng^2\beta^2/4K$

Dipendenza Magnetismo dalla Temperatura

Sostanze paramagnetiche:

$$\chi_M^{corr} = \frac{C}{T}$$ **(Legge di Curie)**

***C* = Costante di Curie**



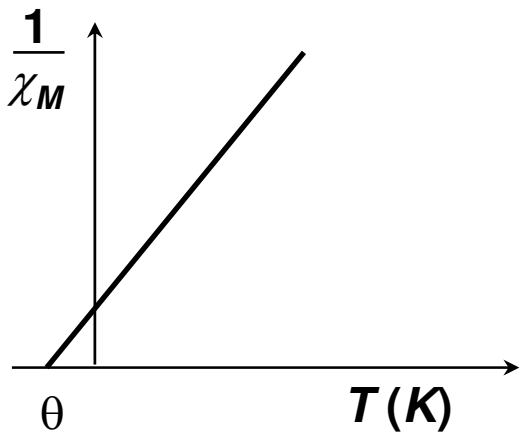
Per campi di 25 *kgauss*, un campione a spin 1/2:
ΔE=4.64x10^{-16} *erg*, $N_\alpha / N_\downarrow$=0.9888, μ_{eff}=1.73 *B.M.*

Temp.	N_α/N_β	N_α	N_β	χ_m (*cm*)
∞	1.000	0.5000	0.5000	0
298 *K*	0.9888	0.49718	0.50282	1.259x10^{-3}
77	0.9573	0.48909	0.51091	4.87x10^{-3}
4	0.4314	0.30138	0.69862	8.86x10^{-2}
1	0.0346	0.3344	0.96656	2.08x10^{-1}
0	0	0	1.000	2.23x10^{1}

Momento Magnetico Effettivo

Più spesso, le interazioni spin-spin portano ad intercette non zero:

$$\chi_M^{corr.} = \frac{C}{(T-\theta)}$$ **(Legge di Curie - Weiss)**



dove θ corregge la temperatura per l'intercetta non zero. Per molecole con $S \neq 1/2$:

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2 \cdot S(S+1)}{3kT}$$ (in unità di Magnetone di Bohr)

Sia χ_m che M sono proprietà macroscopiche. Per i metalli di transizione è conveniente usare una grandezza microscopica detta effettivo momento magnetico, μ_{eff}.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\left(\frac{3k}{N_\beta{}^2}\right)} \cdot \sqrt{(\chi_T)} = 2.828 \cdot \sqrt{(\chi_T)} \quad (BM)$$

Momenti Magnetici di Solo Spin

I risultati migliori si hanno se i valori di χ_m si correggono per gli effetti del paramagnetismo indipendente dalla temperatura e di quelli diamagnetici.

$$\chi_m = \chi_{media} - \chi_{dia} - \chi_{TIP}$$

Momenti magnetici di solo spin si possono calcolare da :

$$\mu_{eff\,(solo-spin)} = g[S(S+1)]^{1/2}(BM)$$

N. di e$^-$ Spaiati	S	μ_{eff}(solo spin) (BM)
1	1/2	1.73
2	1	2.83
3	3/2	3.87
4	2	4.90
5	5/2	5.92
6	3	6.93
7	7/2	7.94

Momenti di Solo-Spin e Sperimentali di Alcuni Complessi di Ioni 3*d*

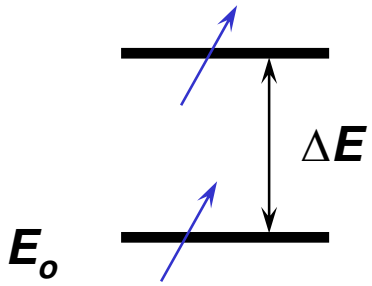
Complesso Metallico	n	$\mu_c(BM)$	$\mu_{obs}(BM)$
$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$	1	1.73	1.75
$[V(H_2O)_6]^{3+}$	2	2.83	2.88
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	3	3.87	3.88
$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	4	4.90	4.93
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	5	5.92	5.40
$[CoF_6]^{3}$	4	4.90	4.26
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	3	3.87	4.85
$[CoCl_4]^{2-}$	3	3.87	4.59
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	2	2.83	2.83
$[NiCl_4]^{2-}$	2	2.83	3.80
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	1	1.73	1.75

Seguendo le regole di Hund del riempimento degli orbitali con elettroni si deve tenere presente :

1) gli elettroni nello stesso orbitale si respingono (*P* = Energia di appaiamento degli elettroni nello stesso orbitale)

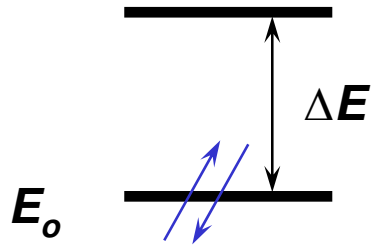
2) Gli elettroni preferiscono disporsi su orbitali diversi a spin parallelo

Con orbitali a diversa energia l'alternativa tra spin appaiati e spaiati dipenderà dai valori relativi delle due diverse situazioni energetiche.



$E = E_o + (E_o + \Delta E) = 2\ E_o + \Delta E$

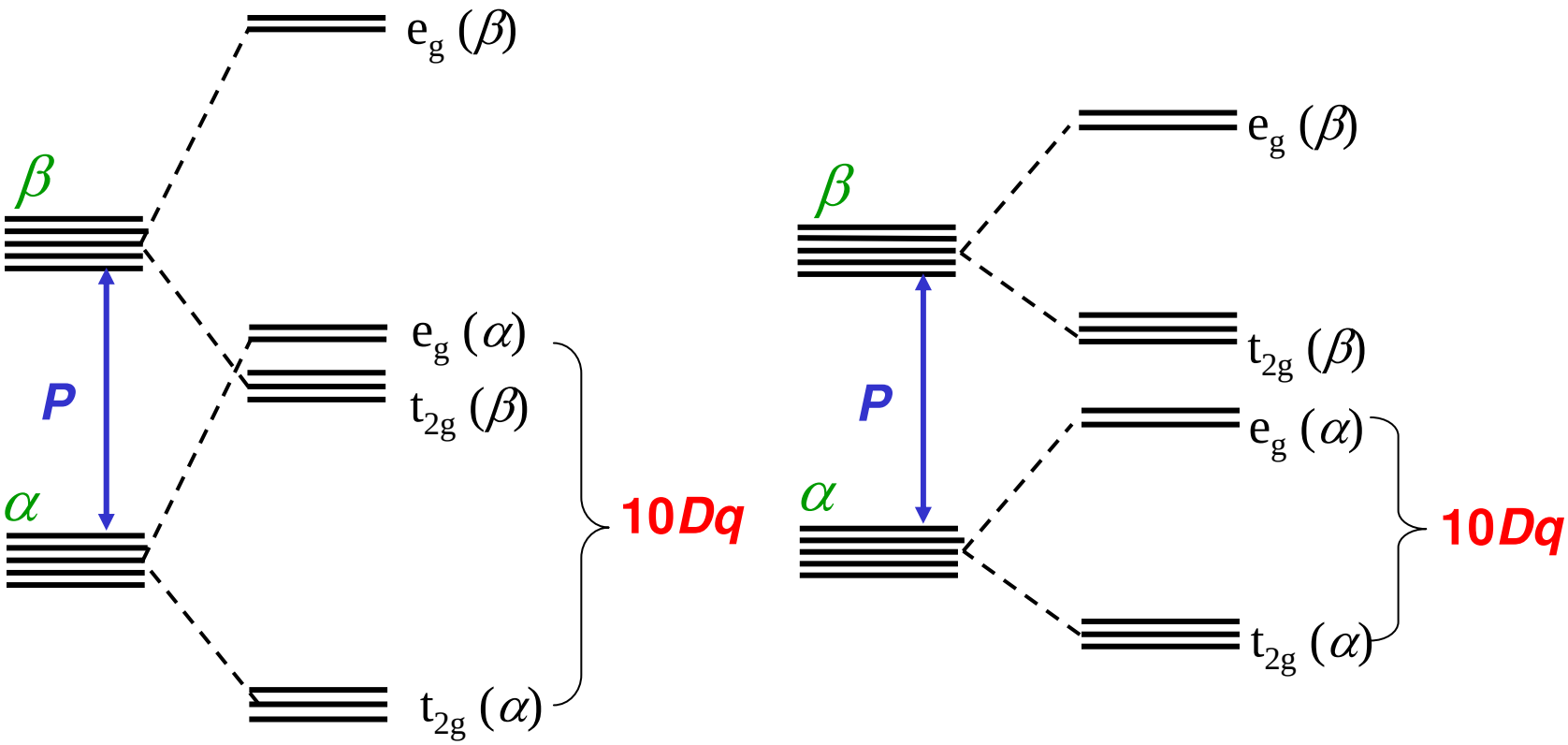
(ALTO SPIN)
favorito se $\Delta E < P$



$E = E_o + E_o + P = 2\ E_o + P$

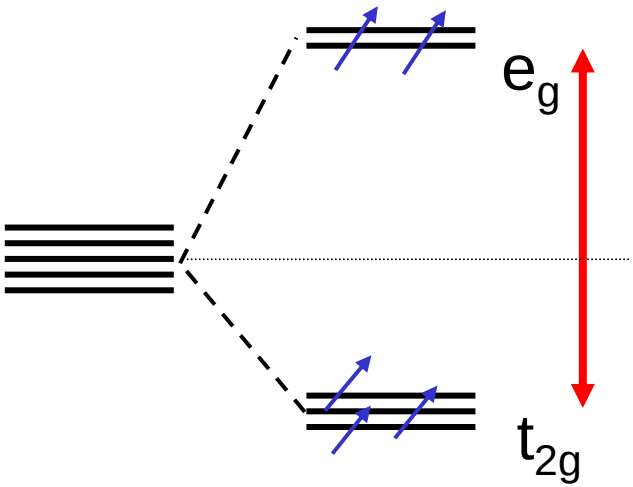
(BASSO SPIN)
favorito se $\Delta E > P$

Confronto tra le Separazioni Indotte da Campi Cristallini Forti (a) e Deboli (b)

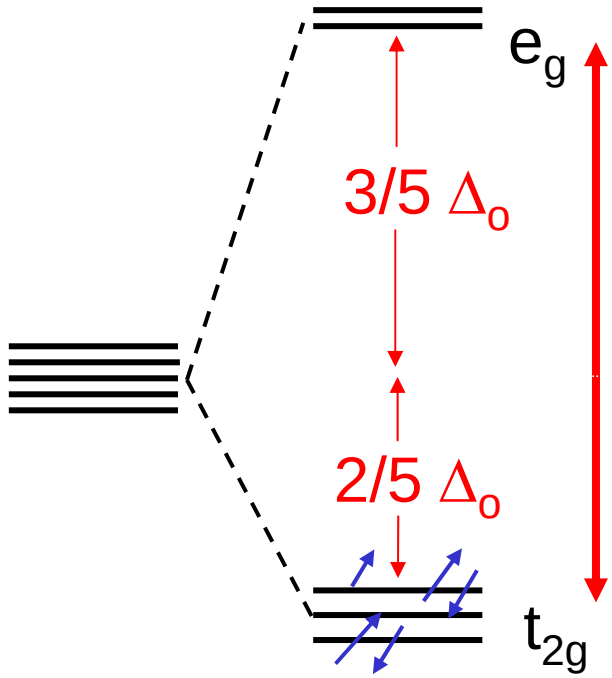


Ogni linea rappresenta la *funzione* d'onda *completa mono-elettronica* inclusi gli spin (α o β).

Configurazioni Elettroniche di Complessi d^5 in Alto e Basso-spin

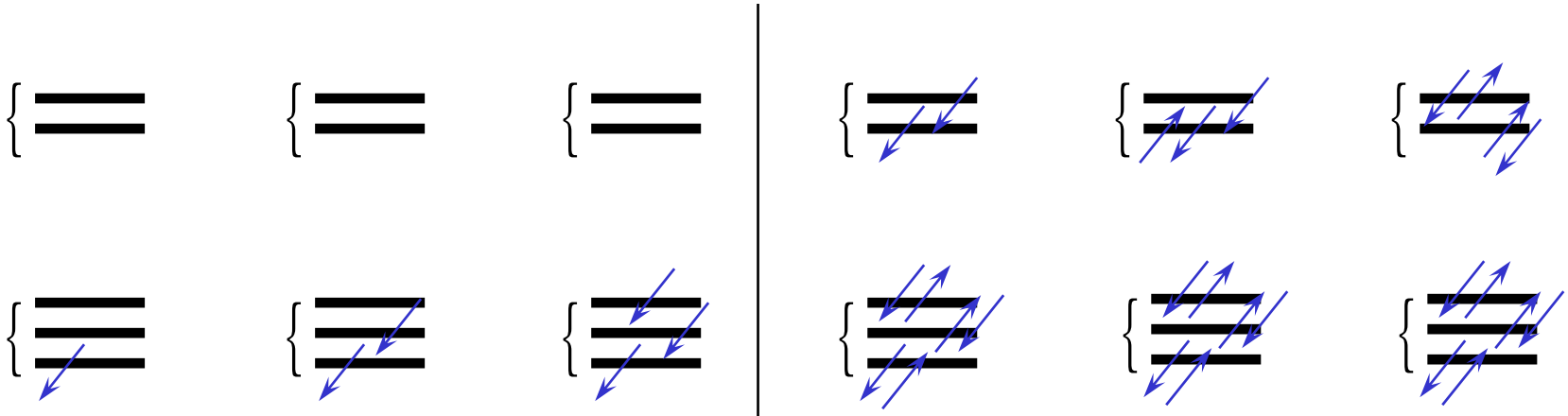


(a) ione d^5 in un debole campo ottaedrico (massimo N° elettroni spaiati (5) per un elemento *d* - alto paramagnetismo)



b) ione d^5 in un forte campo ottaedrico

Stati Fondamentali in Complessi Ottaedrici
(senza alternativa tra stati ad alto e basso spin)

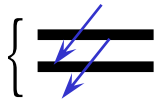
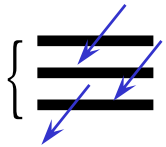
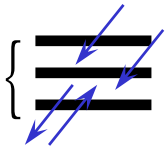
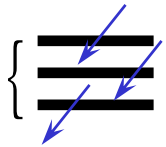
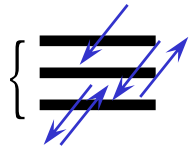


d^1	d^2	d^3	d^8	d^9	d^{10}
$E = 2/5\ \Delta$	$E = 4/5\ \Delta$	$E = 6/5\ \Delta$	$E = 6/5\ \Delta$	$E = 3/5\ \Delta$	$E = 0$
1	2	3	2	1	0

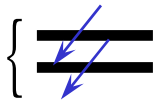
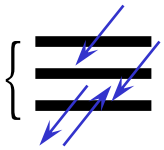
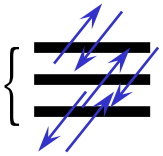
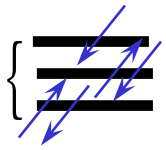
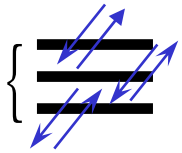
N° Elettroni spaiati

Specie paramagnetiche

Stati Fondamentali in Complessi O_h d^4 e d^5
(con alternativa tra stati ad alto e basso spin)

alto spin	basso spin	alto spin	basso spin
			
			
$d^4_{(hs)}$	$d^4_{(ls)}$	$d^5_{(hs)}$	$d^5_{(ls)}$
$E = -3/5\Delta_o$	$E = -8/5\Delta_o + P$	$E = 0$	$E = -2\Delta_o + 2P$
$t^3_{2g}e_g$	t^4_{2g}	$t^3_{2g}e^2_g$	t^5_{2g}
4	2	5	1

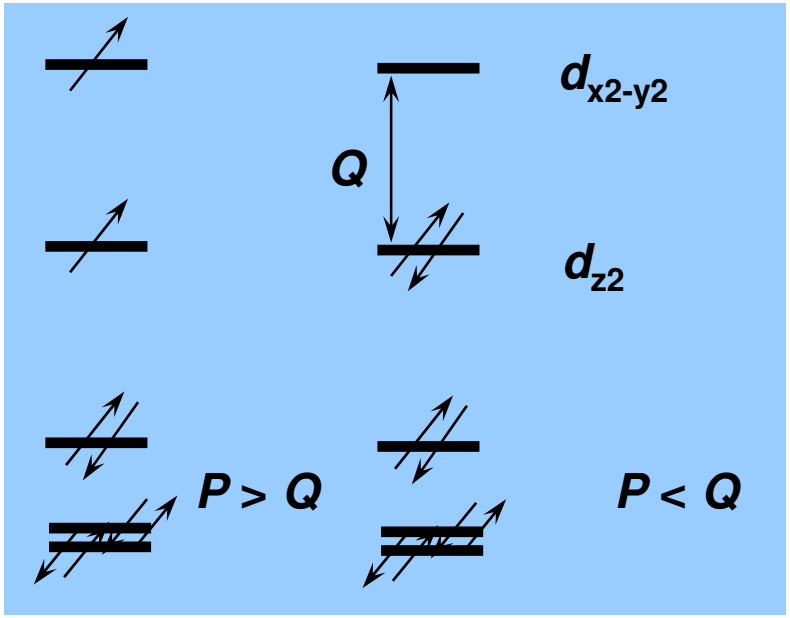
Stati Fondamentali in Complessi O_h d^6 e d^7
(con alternativa tra stati ad alto e basso spin)

alto spin	basso spin	alto spin	basso spin
			
			
$d^6_{(hs)}$	$d^6_{(ls)}$	$d^7_{(hs)}$	$d^7_{(ls)}$
$E = -2/5\Delta_o + P$	$E = -12/5\Delta_o + 3P$	$E = 0$	$E = -2\Delta_o + 2P$
$t^4_{2g}e^2_g$	t^6_{2g}	$t^5_{2g}e^2_g$	$t^7_{2g}e_g$
4	0	3	1

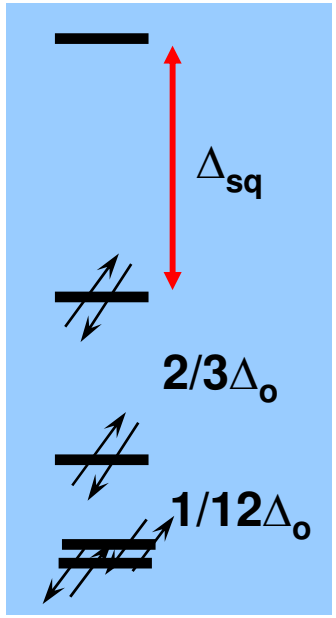
Situazioni di Spin in Altri Complessi

Complessi tretraedrici : nei casi d^1, d^2, d^7, d^8, d^9 sono possibili solo stati ad alto spin nelle configurazioni d^3, d^4, d^5, d^6 sono sempre ad alto spin in quanto $\Delta_t = 1/2\ \Delta_o$.

Complessi planari quadrati e complessi ottaedrici distorti tetragonalmente: Presentano stati ad alto e basso spin in dipendenza dell'entità della distorsione tetragonale.



ottaedrico a bassa distorsione MX_6

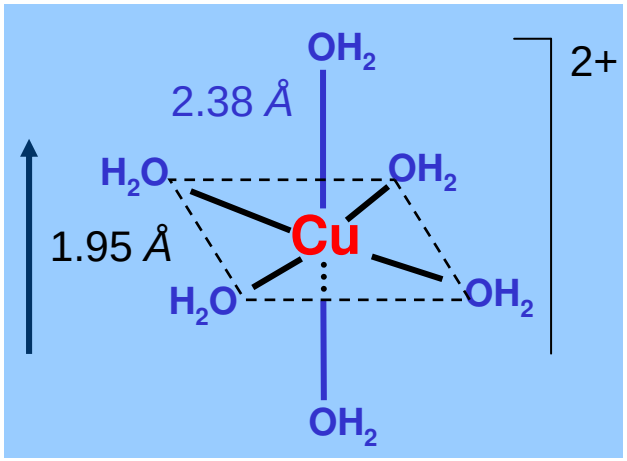


planare MX_4

Teorema di Jahn Teller

Se la configurazione elettronica dello stato fondamentale di una molecola non lineare è degenere, la molecola si distorcerà in modo da rimuovere la degenerazione e diventare più stabile

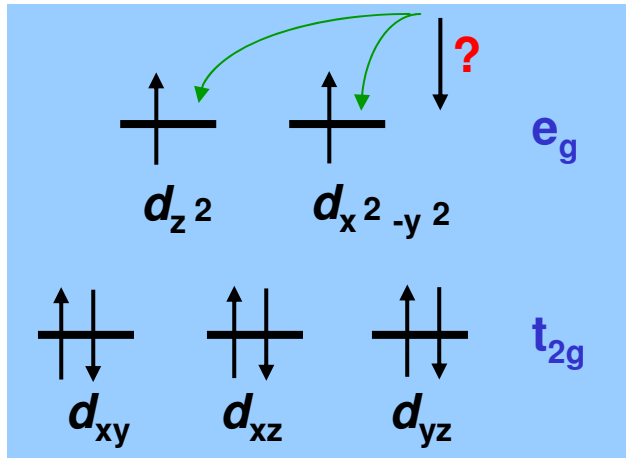
Esempio di Distorsione di Jahn-Teller



Complesso a geometria ottaedrica con leganti assiali a distanza superiore di quelli equatoriali (distorsione tetragonale)

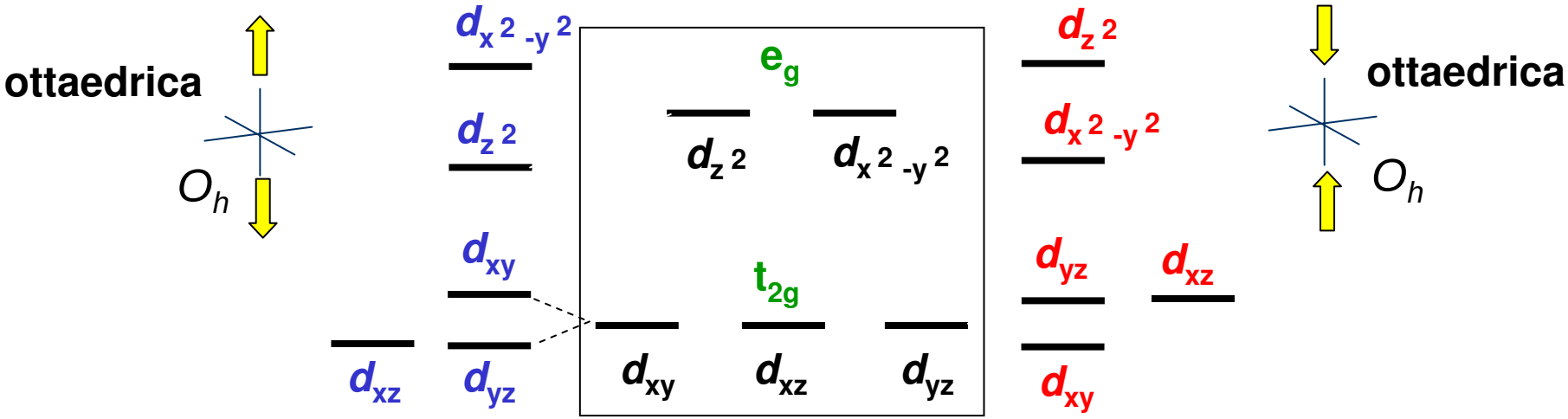
Cu^{2+} Configurazione: d^9

Il nono elettrone può finire sia nell'orbitale d_{z^2} che in quello $d_{x^2-y^2}$. Il complesso è perciò degenere, avendo due stati a uguale energia, e si distorcerà per eliminare la degenerazione con ulteriore separazione dei livelli t_{2g} e e_g. Nel caso di $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$ l'elettrone spaiato sta nell'orbitale d_{z^2}.



Esempio di Distorsione di Jahn-Teller

Aumentando infatti la densità di carica sull'asse *z*, i leganti assiali non possono più avvicinarsi troppo al centro metallico (repulsione con elongazione tetragonale). Inoltre, non puntando nella direzione dei leganti, gli orbitali t_{2g} verranno distorti meno di degli e_g. Nelle compressioni tetragonali il livello d_{z2} si innalzerà.



Elongazione tetragonale

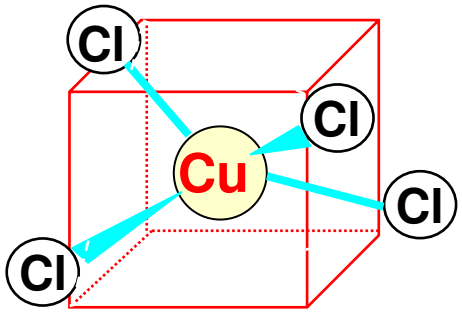
Compressione tetragonale

Configurazioni a Distorsione di Jahn-Teller Attesa in Complessi ML_6

Config.	Termine stato-fond.	Distors. J-Tr
d^1	$^2T_{2g}$	si
d^2	$^3T_{1g}$	si
d^3	$^4A_{2g}$	no
d^4	^5E_g (alto spin)	si
	$^3T_{1g}$ (basso spin)	si
d^5	$^6A_{1g}$ (alto spin)	no
	$^2T_{2g}$ (basso spin)	si
d^6	$^5T_{2g}$ (alto spin)	si
	$^1A_{1g}$ (basso spin)	no
d^7	$^4T_{1g}$ (alto spin)	si
	^2E_g (basso spin)	si
d^9	$^3A_{2g}$	no
d^9	^2E_g	si

E' talvolta difficile notare le distorsioni a causa del comportamento flussionale dei complessi, con la distorsione che alternativamente interessa gli assi X, Y e Z. Il fenomeno è detto effetto Jahn Teller dinamico ed è dipendente dalla temperatura. E' così spesso necessario operare a basse temperature per evidenziare le distorsioni.

Distorsione di Jahn-Teller in Complessi Tetraedrici (d^8 e d^9)

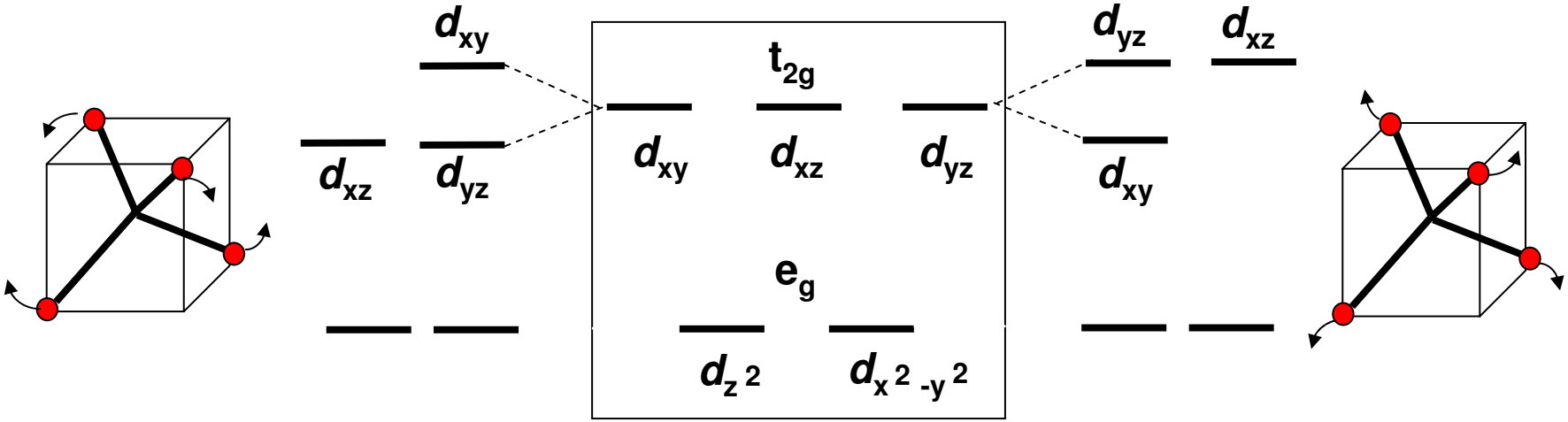


$[CuCl_4]^{2-}$

Complesso a geometria tetraedrica compressa (= distanze ma ≠ angoli)

Cu^{2+} Configurazione: d^9

Fenomeno assai meno importante di quello dei complessi ottaedrici.



Compressione angolare **Elongazione angolare**

Momenti Magnetici Sperimentali e Calcolati per Alcuni Sali di MT

n	Composto	Stato Fond.	μ Sperimentale	$[n(n+2)]^{1/2}$
1	$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$^2T_{2g}$	1.75	1,73
	$K_4Mn(CN)_6 \cdot 3H_2O$**	$^2T_{2g}$	2.88	1,73
	$K_2PbCo(NO_2)_6$**	^2E_g	3.88	1,73
	$[(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	^2E_g	4.93	1,73
2	$[(NH_4)V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$^3T_{1g}$	5.40	2.83
	$Cr(dipy)_2Br_2 \cdot 4H_2O$**	$^3T_{1g}$	4.26	2.83
	$[(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$^3A_{2g}$	4.85	2.83
3	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	$^4A_{2g}$	4.59	3.87
	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$^3T_{1g}$	2.83	3.87
4	$CrSO_4 \cdot 6H_2O$	^5E_g	3.80	4.90
	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2^+ \cdot 6H_2O$	$^5T_{2g}$	1.75	4.90
5	$K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$^6A_{1g}$	5.9	5.92

W.L. Jolly, “The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds” pp. 369-384, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1970. **complessi a basso-spin

Spegnimento del Momento Angolare

Nei MT *3d*, il momento angolare è ben spento dal campo cristallino.

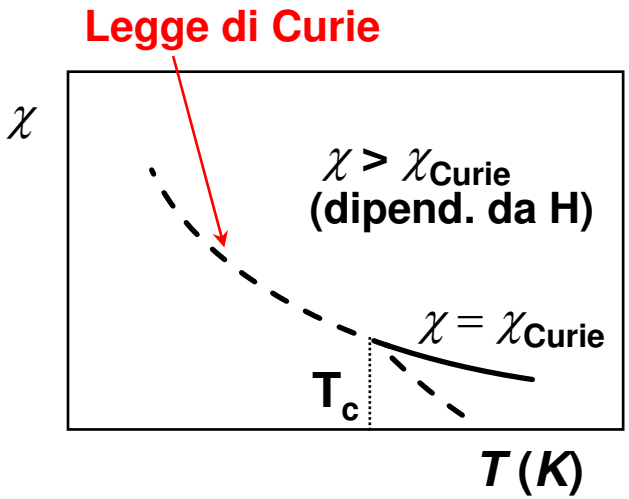
Semplice Modello:

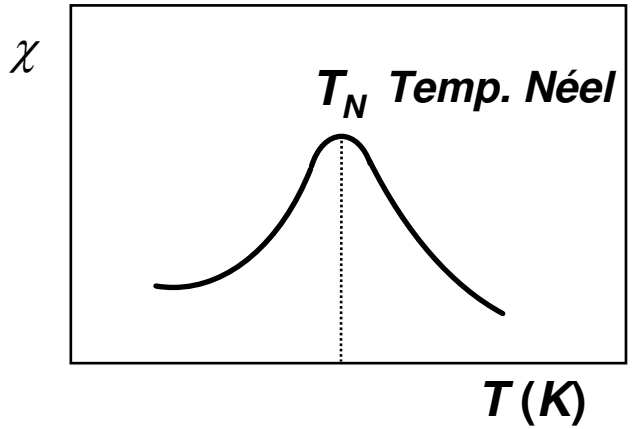
"Se un elettrone può occupare orbitali degeneri che permettono la rotazione dell'elettrone su un asse, il momento orbitale angolare può esistere. Ma, non deve esserci un elettrone con spin del campione nell'orbitale in cui l'elettrone deve muoversi." Es.: l'e^- d^1 in un campo ottaedrico ha momento a. perché può muoversi lungo z nei d_{xz} e d_{yz}.

Lantanide	$4f^n$	Stato Fon.	g	μ_J	μ_{exp}
Ce^{3+}	1	$^3F_{5/2}$	6/7	2.54	2.5
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	8/11	3.62	3.6
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	2/7	0.86	1.6
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	1	0.00	3.4
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	2	7.94	8.0
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	4/3	10.63	10.6
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	6/5	9.59	9.5
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	8/7	4.54	4.5

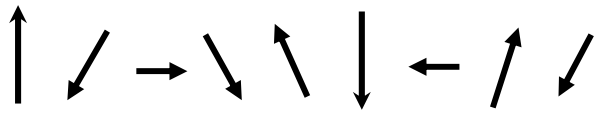
Sostanze Ferromagnetiche (T Néel)

Tutto quanto detto finora si riferisce a sistemi magnetici in cui le interazioni spin-spin sono piccole. Queste interazioni, di norma trascurate, possono portare a fenomeni magnetici cooperativi ben evidenziati dal non rispetto della legge di Curie di alcune sostanze solide ferromagnetiche, ferrimagnetiche, e antiferromagnetiche. Sotto una temperatura limite la magnetizzazione rimane molto alta, mentre al di sopra la legge ritorna a valere.

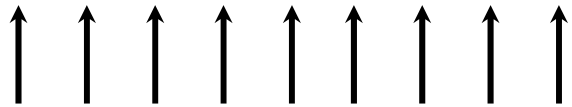




Interazioni Spin-Spin e Magnetismo

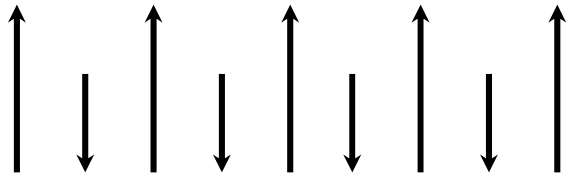


Paramagnetismo



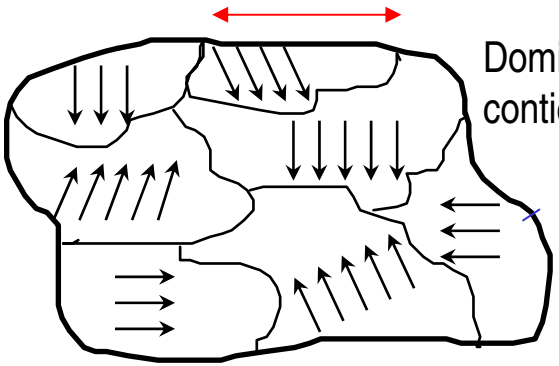
Ferromagnetismo

Antiferromagnetismo



Ferrimagnetismo

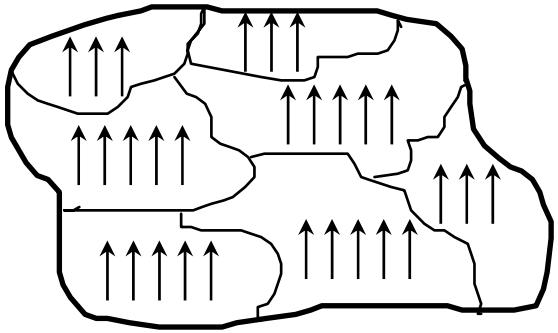
Domini in Materiali Ferromagnetici



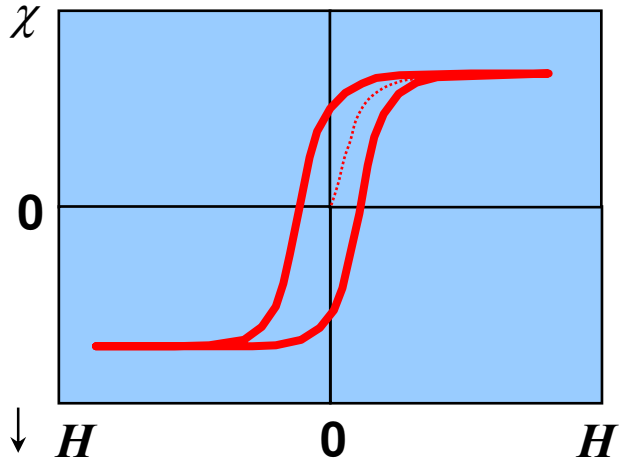
Dominio Magnetico: contiene 10^{15} atomi

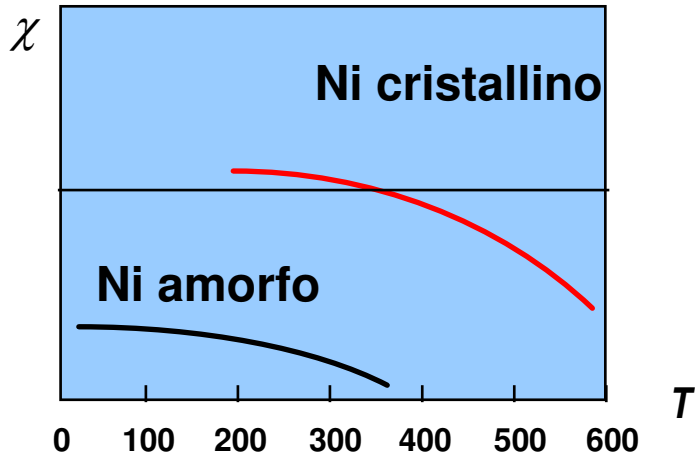
Spessore pareti: 100 atomi

Senza campo magnetico applicato



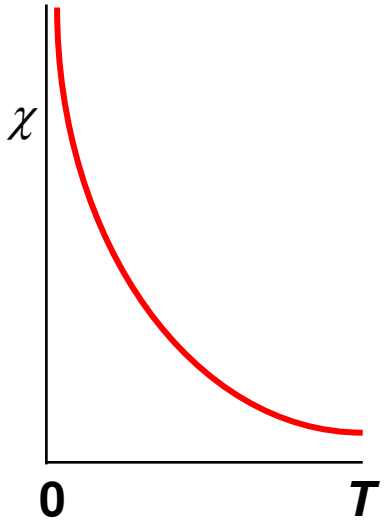
Con forte campo magnetico applicato





Dipendenza della Suscettività Magnetica per Vari Tipi di Magnetismo

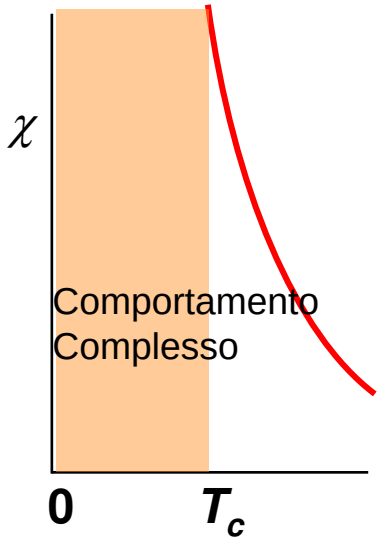
Paramagnetismo



$$\chi = \frac{C}{T}$$

Legge di Curie

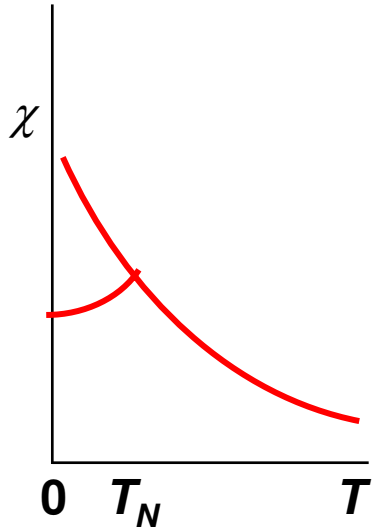
Ferromagnetismo e Ferrimagnetismo



$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

Legge di Curie-Weiss
($T > T_c$)

Antiferromagnetismo



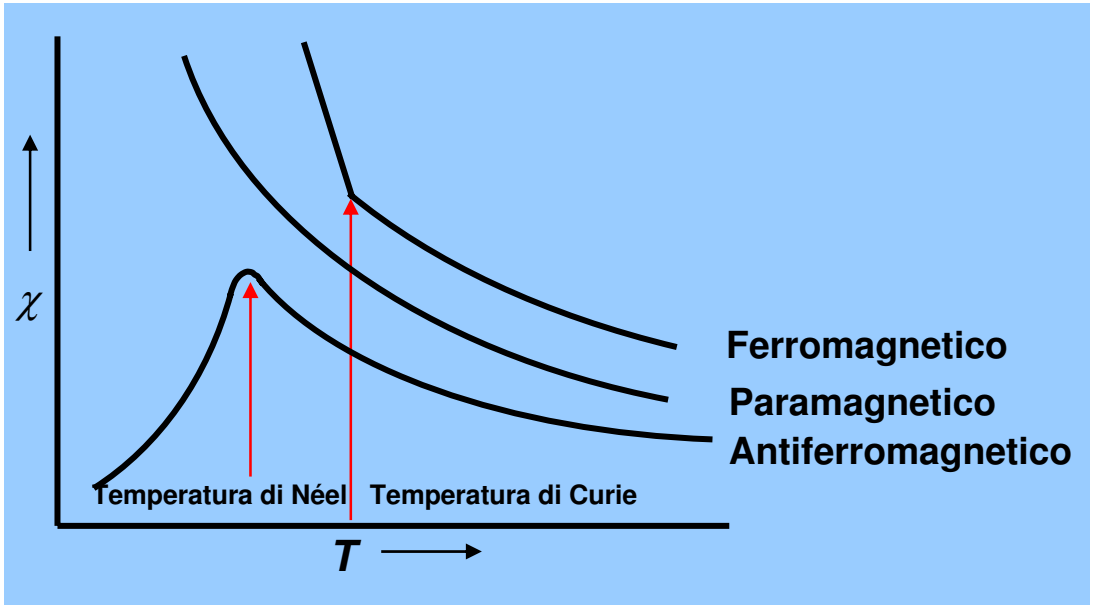
$$\chi = \frac{C}{(T - \theta)}$$

($T > T_N$)

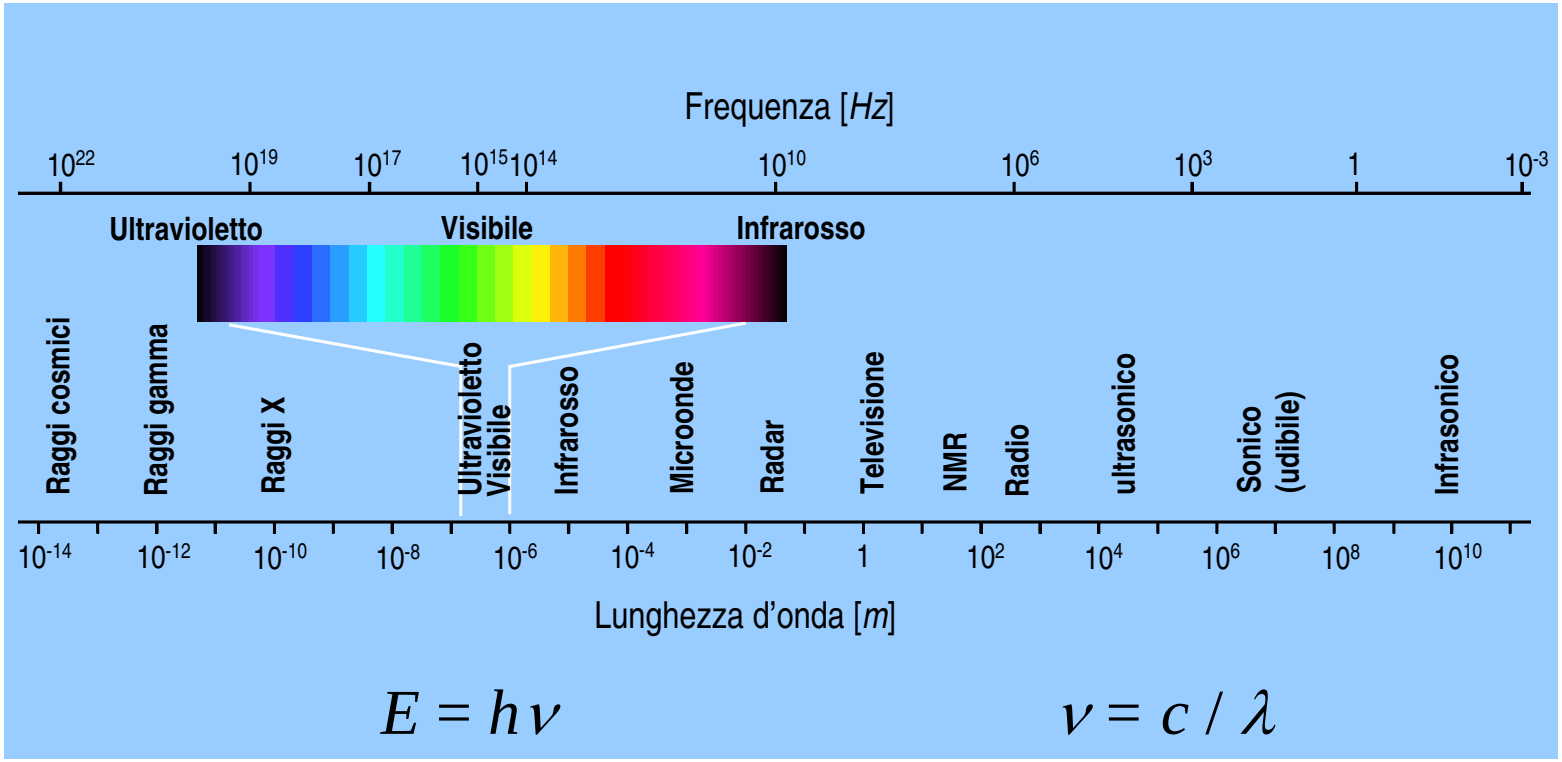
Proprietà Magnetiche ed Elettroniche di Ossidi Binari

Composto	Mn_3O_4	Fe_3O_4	Co_3O_4	TiO_2	VO_2	CrO_2	MnO_2
Struttura	S[a]	I	S	R	R	R	R
Prop. Elettr.	sem	met	sem	is	sem	met	sem
Prop. Magn.	A	F	A	D	A	F	A

[A] S = spinello; I = spinello inverso; R = rutilo; sem = semiconduttore; met = metallo; ins = isolante; A = antiferromagnetico; F = ferromagnetico; D = diamagnetico



Spettro Elettromagnetico

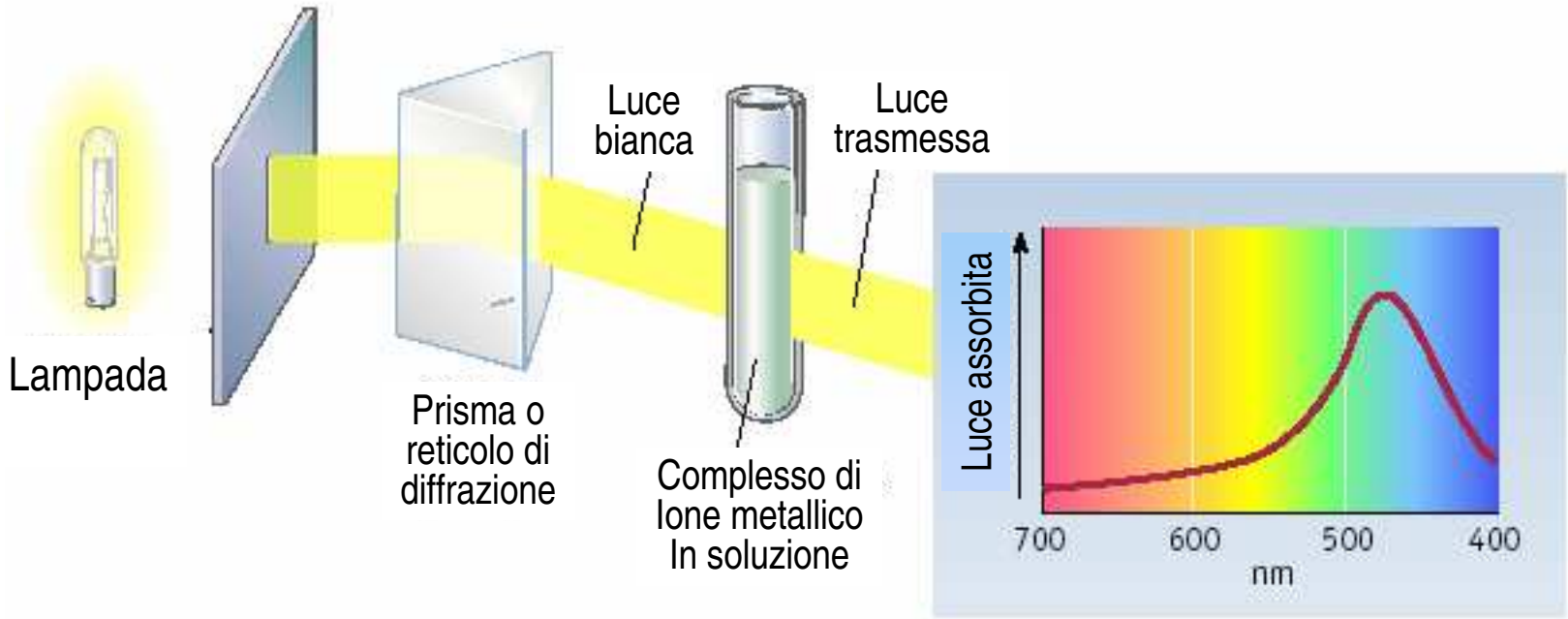


$$E = h\nu \qquad \nu = c / \lambda$$

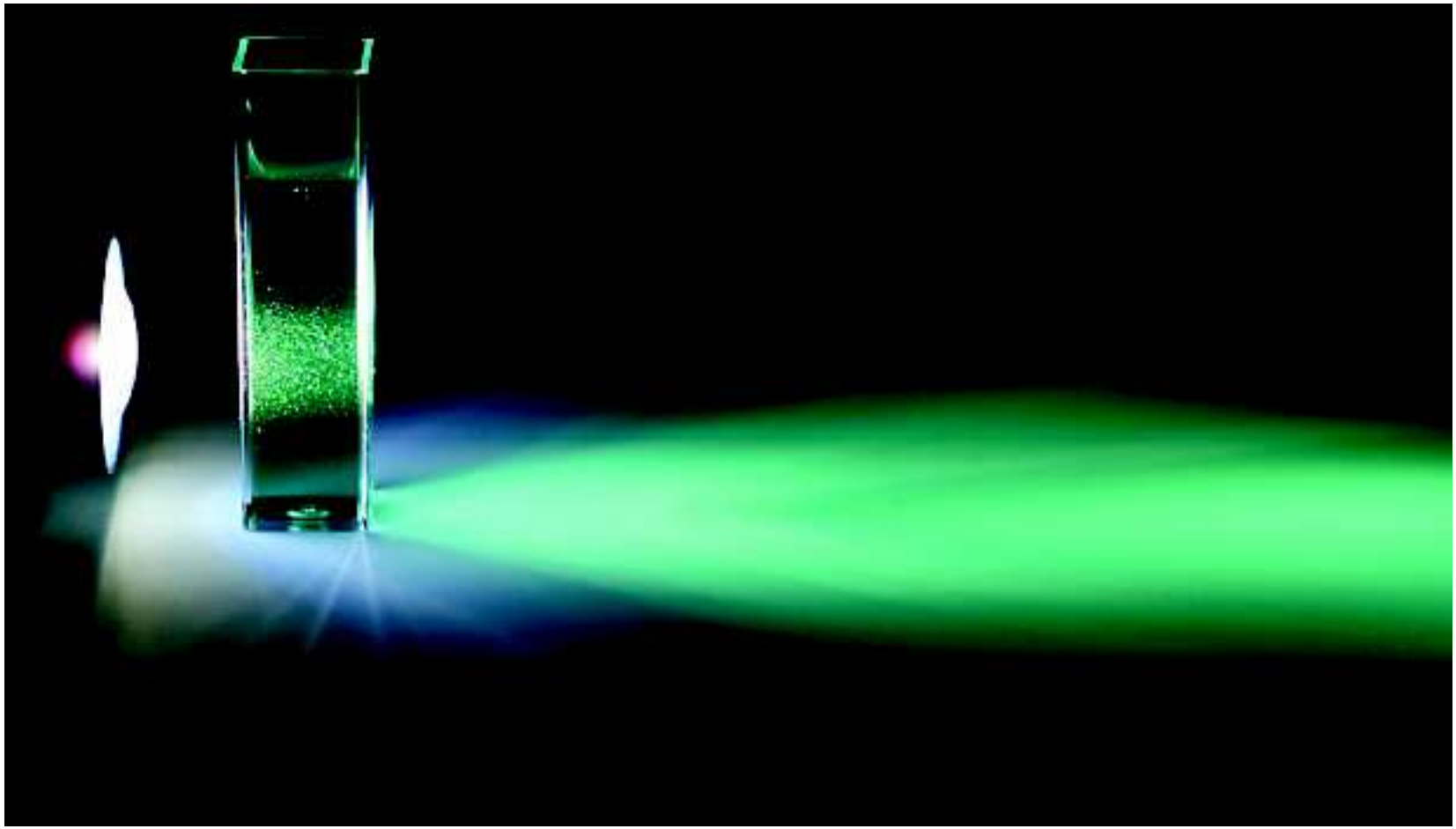
Colore e Assorbimento della Luce

Perché un complesso è colorato?

- Da notare che il colore osservato corrisponde alla luce trasmessa non a quella assorbita!



Il Colore Osservato Corrisponde alla Luce Trasmessa



Colori nei Complessi di Metalli di Transizione

I Colori dei complessi dei metalli di transizione sono comunemente attribuiti a transizioni elettroniche che implicano gli orbitali *d*.

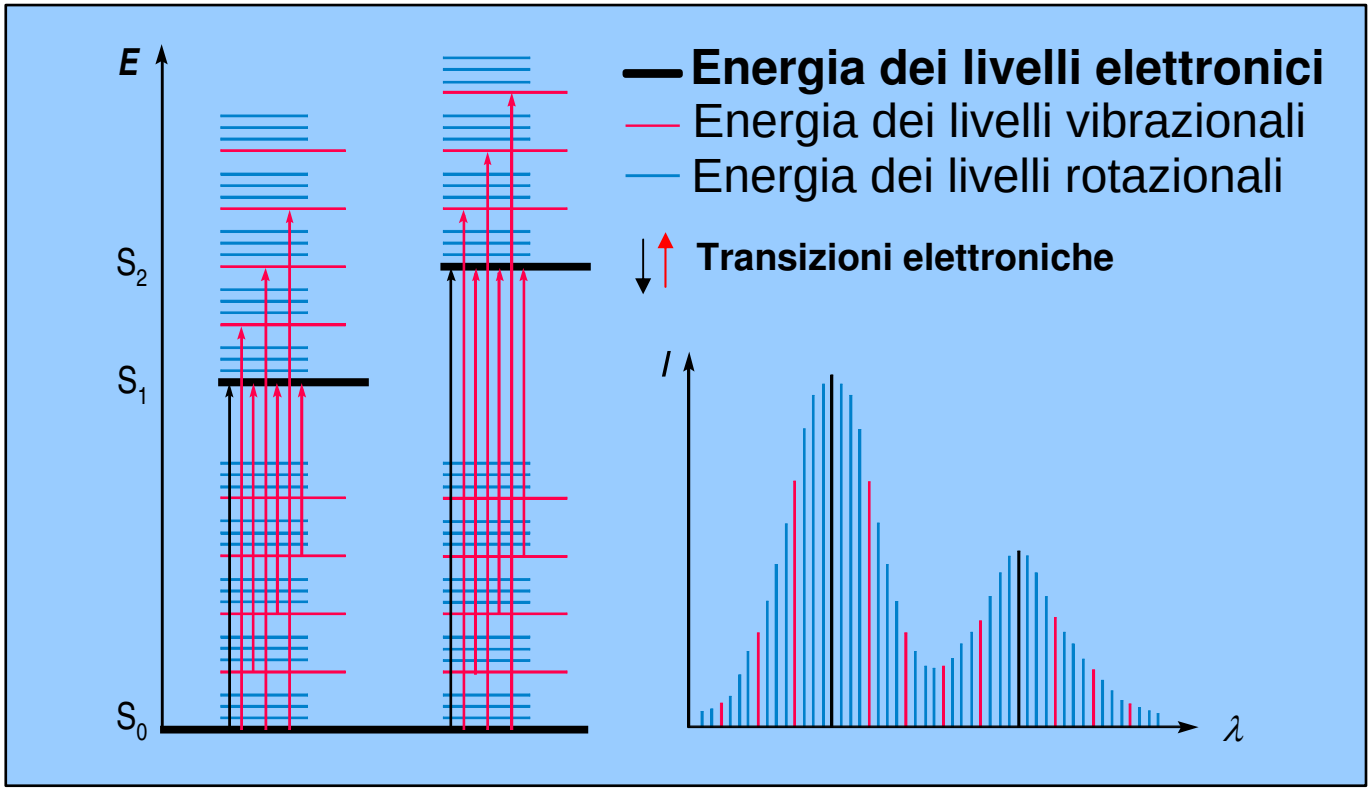
Esistono due tipi di transizioni:

(A) $d \rightarrow d$ (colori tenui)

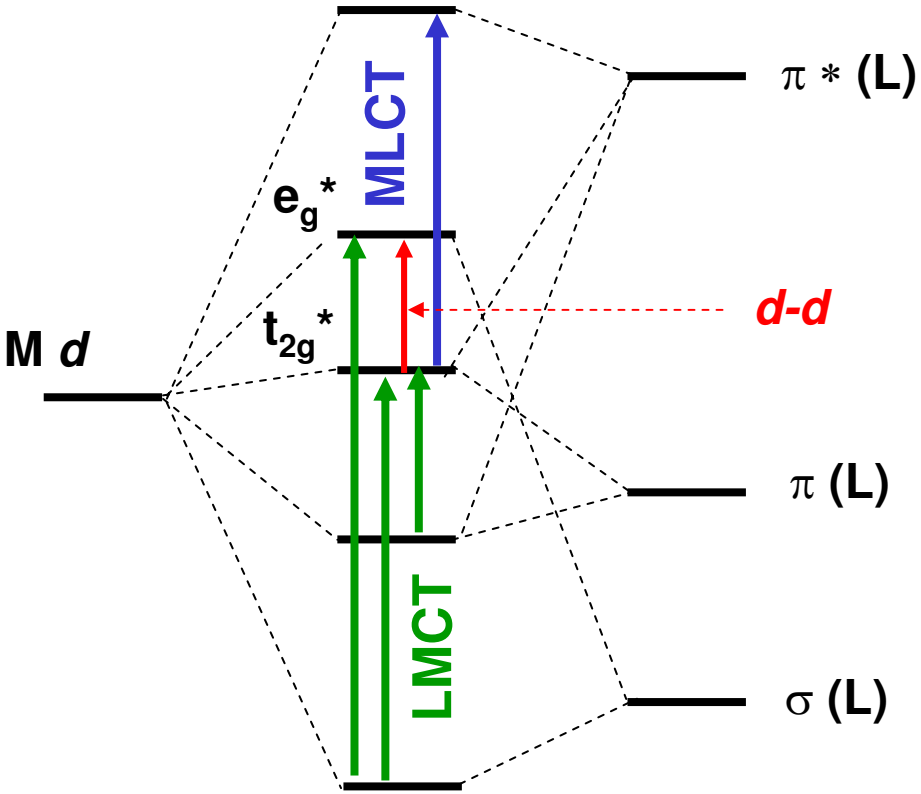
(B) bande a trasferimento di carica (colori accesi) suddivisi in

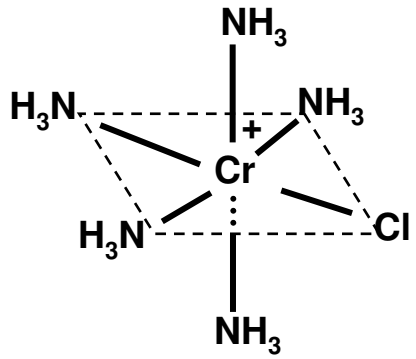
- **Dal Metallo al Legante (MLCT)**
- **dal Legante al Metallo (LMCT)**

Bande negli Assorbimenti UV-Visibile



Transizioni Elettroniche in Complessi





$[CrCl(NH_3)_5]^{2+}$

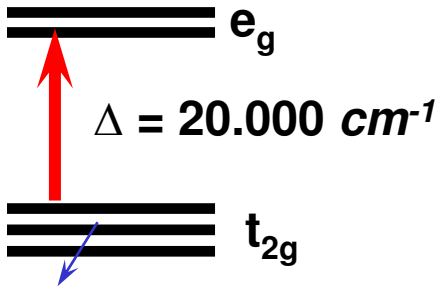
LMCT: transizione dal Legante al Metallo

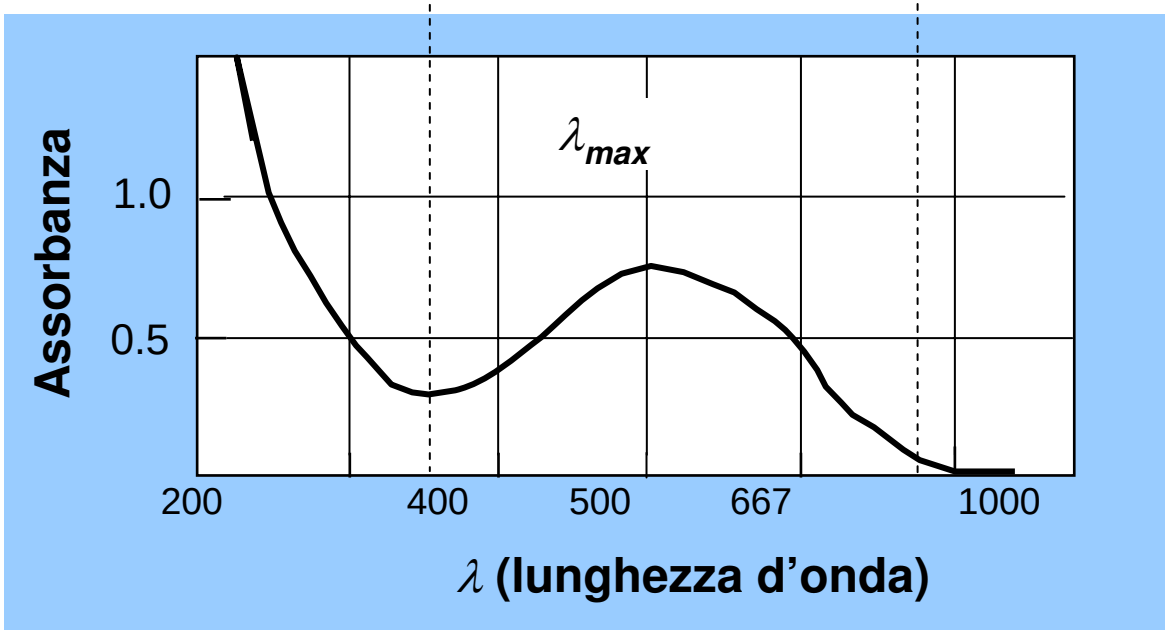
MLCT: transizione dal Metallo al Legante

***d-d*: transizione tra orbitali del metallo**

Spettro Elettronico di una Soluzione Acquosa 0.1 *M* di $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

colore luce assorbita: giallo-verde





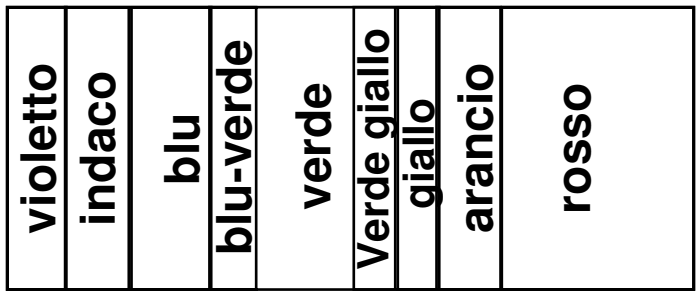
colore visibile: violetto

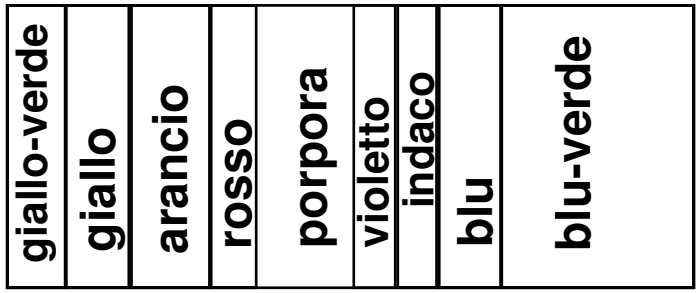
Colore nei Complessi

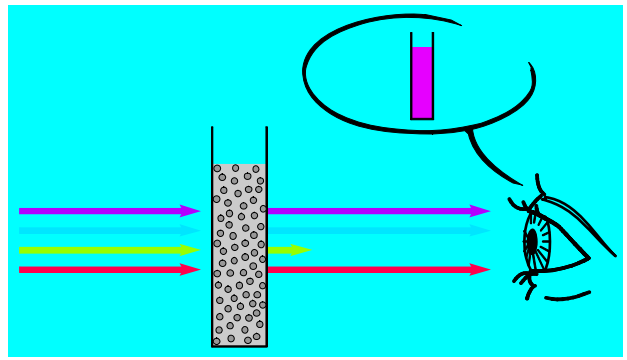
Colore emesso dalla banda di lunghezza d'onda indicata

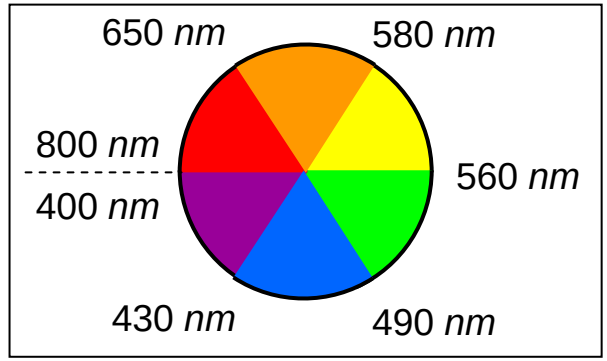
spettro radiazione nel visibile

Colore visibile se l'assorbimento della banda sovrastante è completo







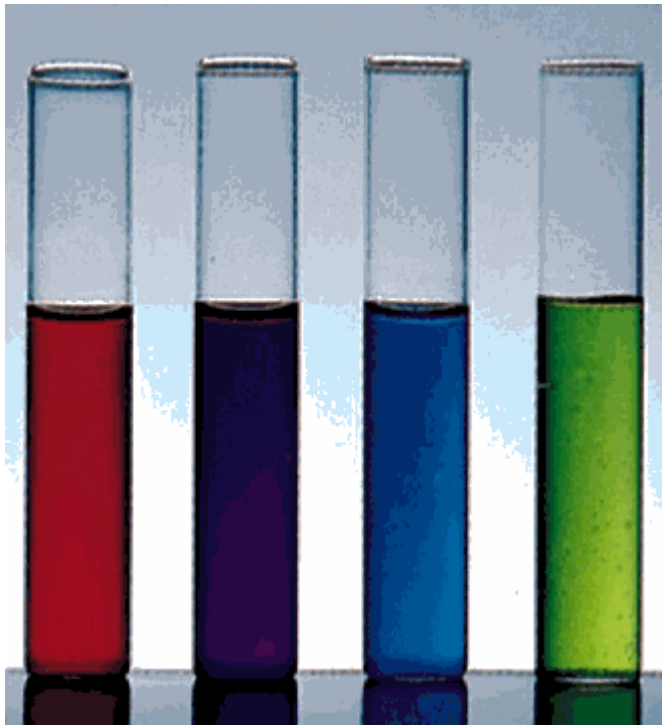


λ

400 500 600 700 *nm*

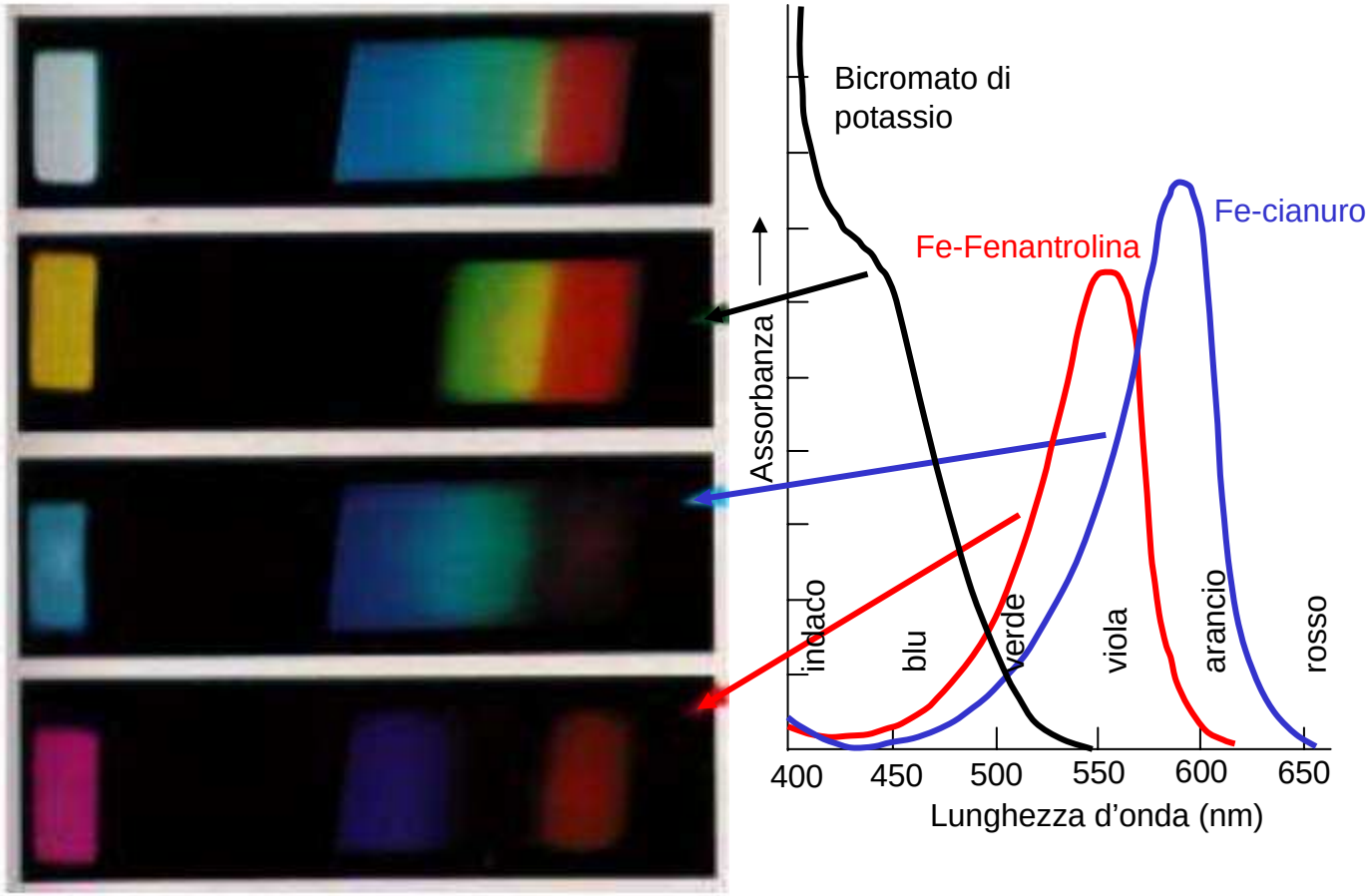
ultravioletto **visibile** **infrarosso**

Colori nei Complessi

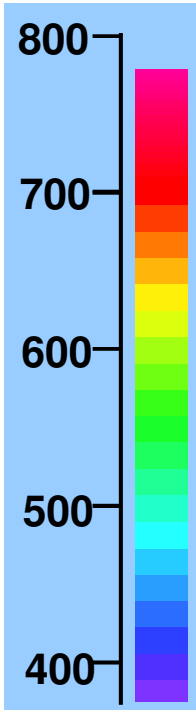


- I colori dei complessi dipendono dal tipo di legante come pure dal metallo.
- Dei cambi impressionanti di colore accompagnano spesso le reazioni di sostituzione.
- Da sinistra, $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Co(SCN)_4(H_2O)_2]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, e $[CuBr_4]^{2-}$.

Spettri Visibile di Complessi del Fe



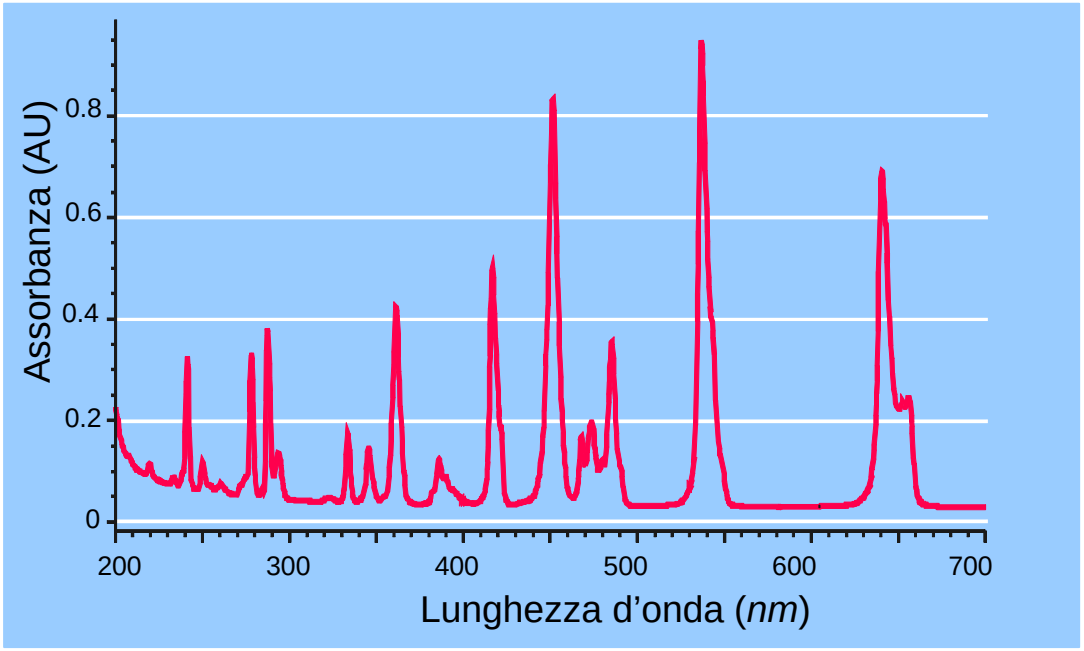
Colori Complementari



Lunghezza d'onda	Colore Assorbito	Colore Complementare
650-780	rosso	blu-verde
595-560	arancio	verde-blu
560-595	giallo-verde	porpora
500-560	verde	rosso-porpora
490-500	blu-verde	rosso
480-490	verde-blu	arancio
435-480	blu	giallo
380-435	viola	giallo-verde

Standard per la Valutazione dell'Accuratezza delle Lunghezze d'Onda

Spettro di assorbimento di una soluzione di Olmio Perclorato



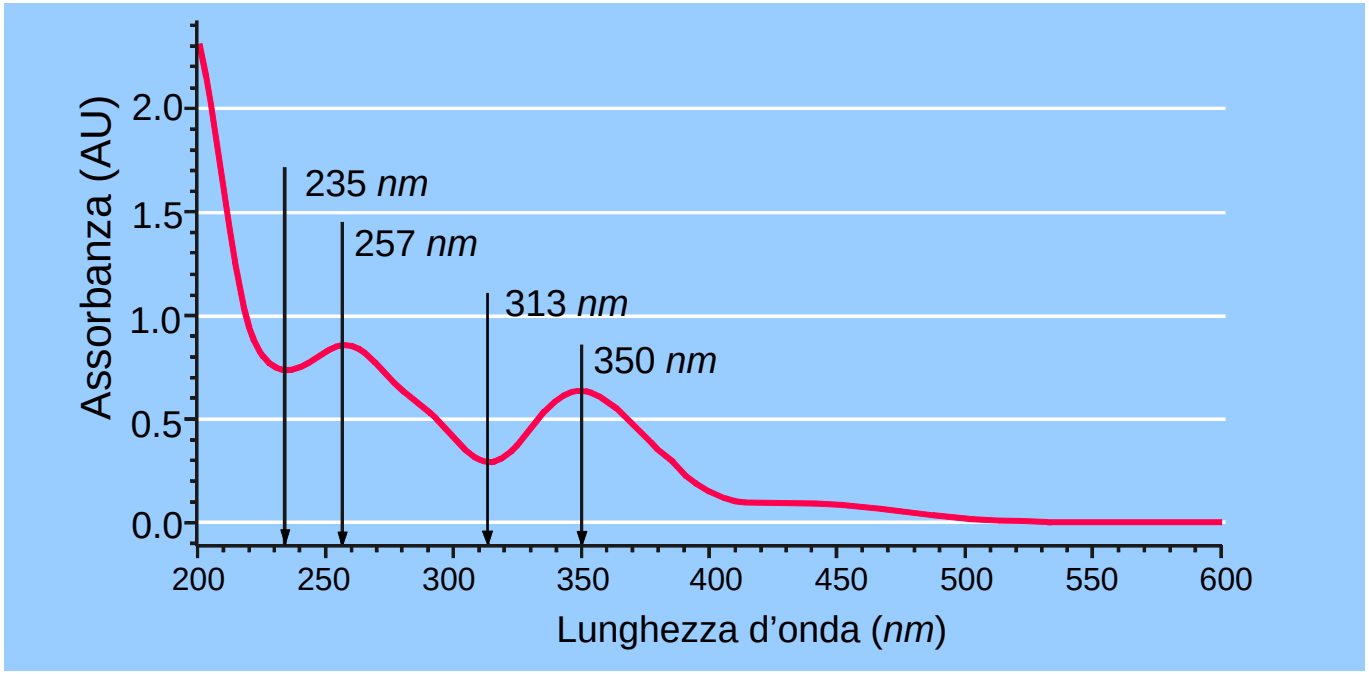
$Ho(ClO_4)_3$ 40 *g/l* in $HClO_4$ al 10%, cella 10 *mm*

Valori NIST per soluzione di perclorato di olmio SBW

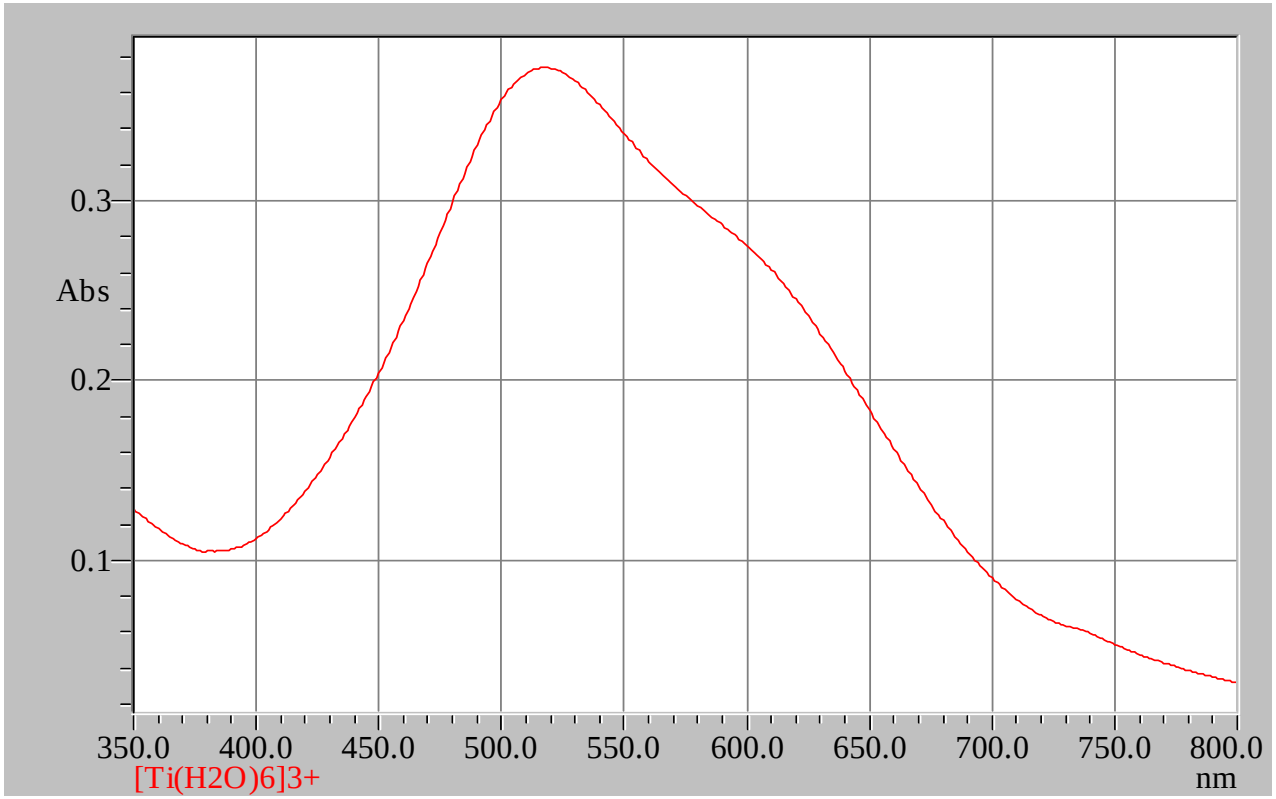
0.5 *nm*	1.0 *nm*	2.0 *nm*
241.01	241.08	240.90
249.79	249.87	249.98
278.13	278.10	278.03
287.01	287.18	287.47
333.43	333.44	333.40
345.52	345.47	345.49
361.33	361.31	361.16
385.50	385.66	385.86
416.09	416.28	416.62
—	451.30	451.30
467.80	467.83	467.94
485.27	485.29	485.33
536.54	536.64	536.97
640.49	640.52	640.48

Standard per l'Accuratezza Fotometrica

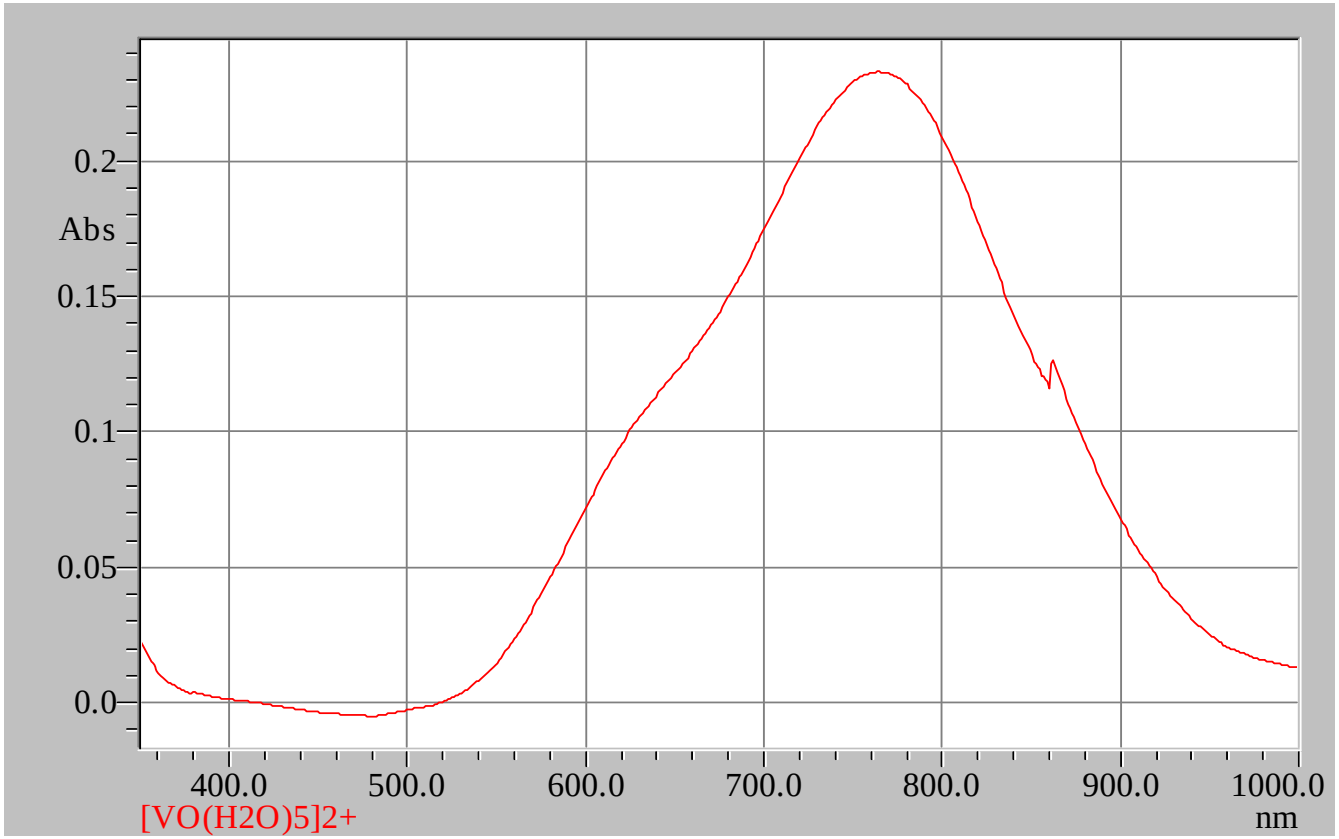
Spettro di assorbimento di una soluzione di Bicromato di Potassio



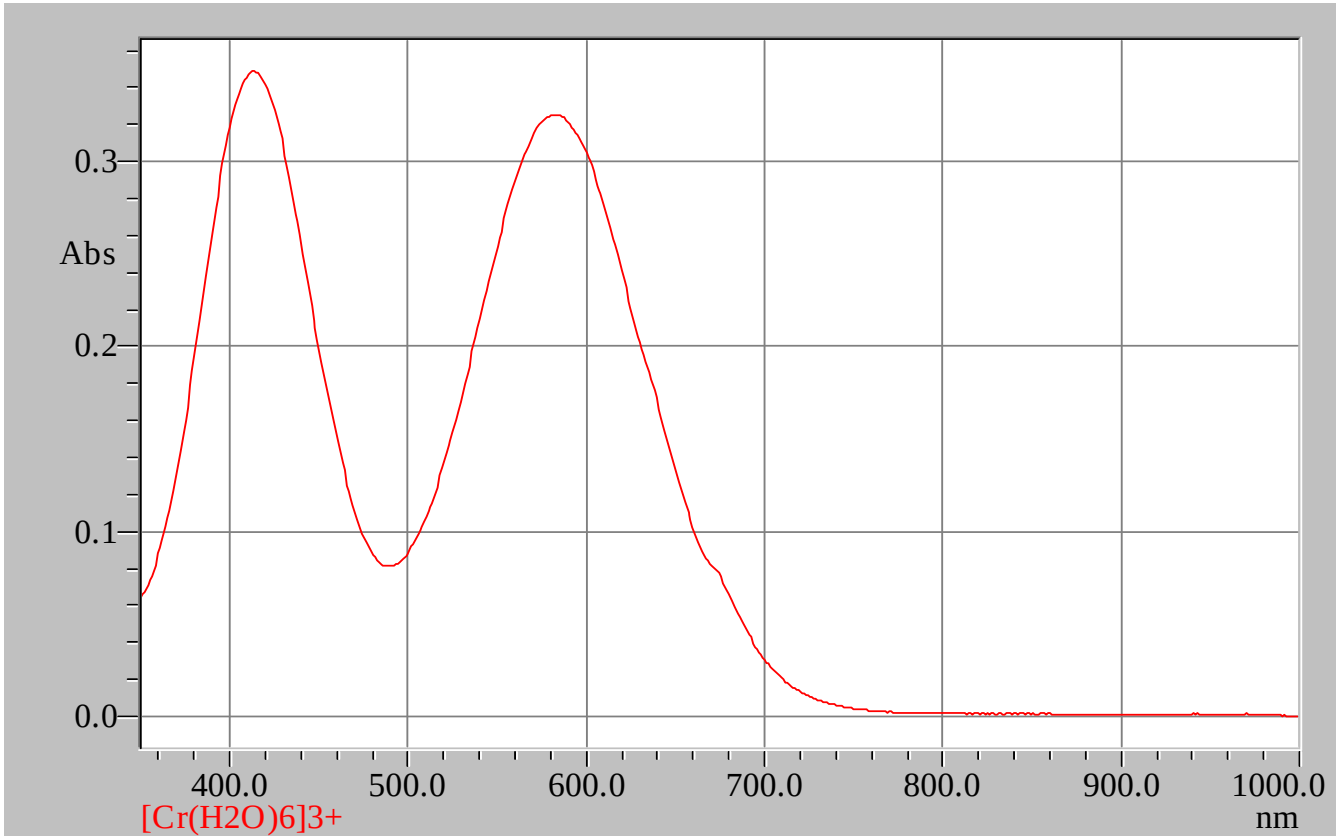
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$



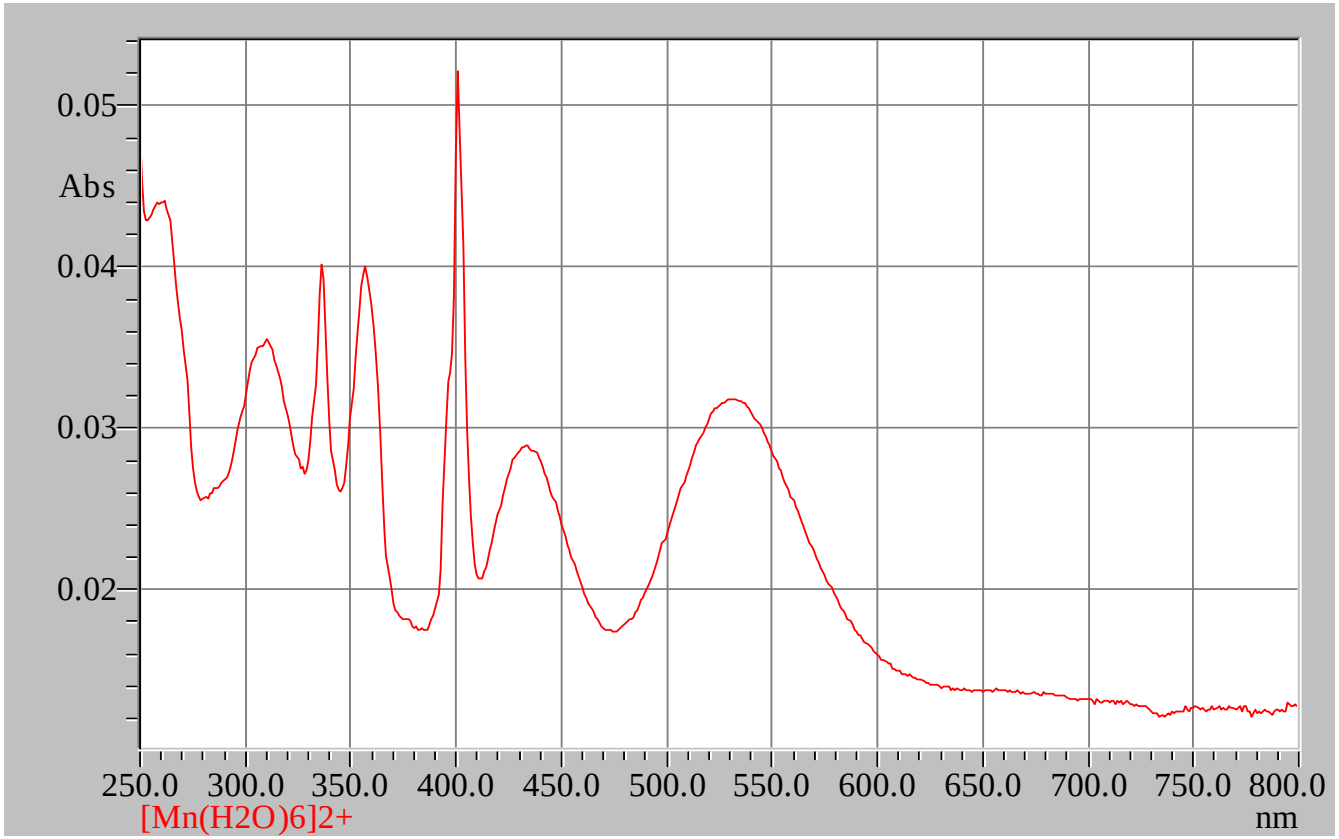
Spettro UV-Visibile del Complesso $[VO(H_2O)_5]^{2+}$



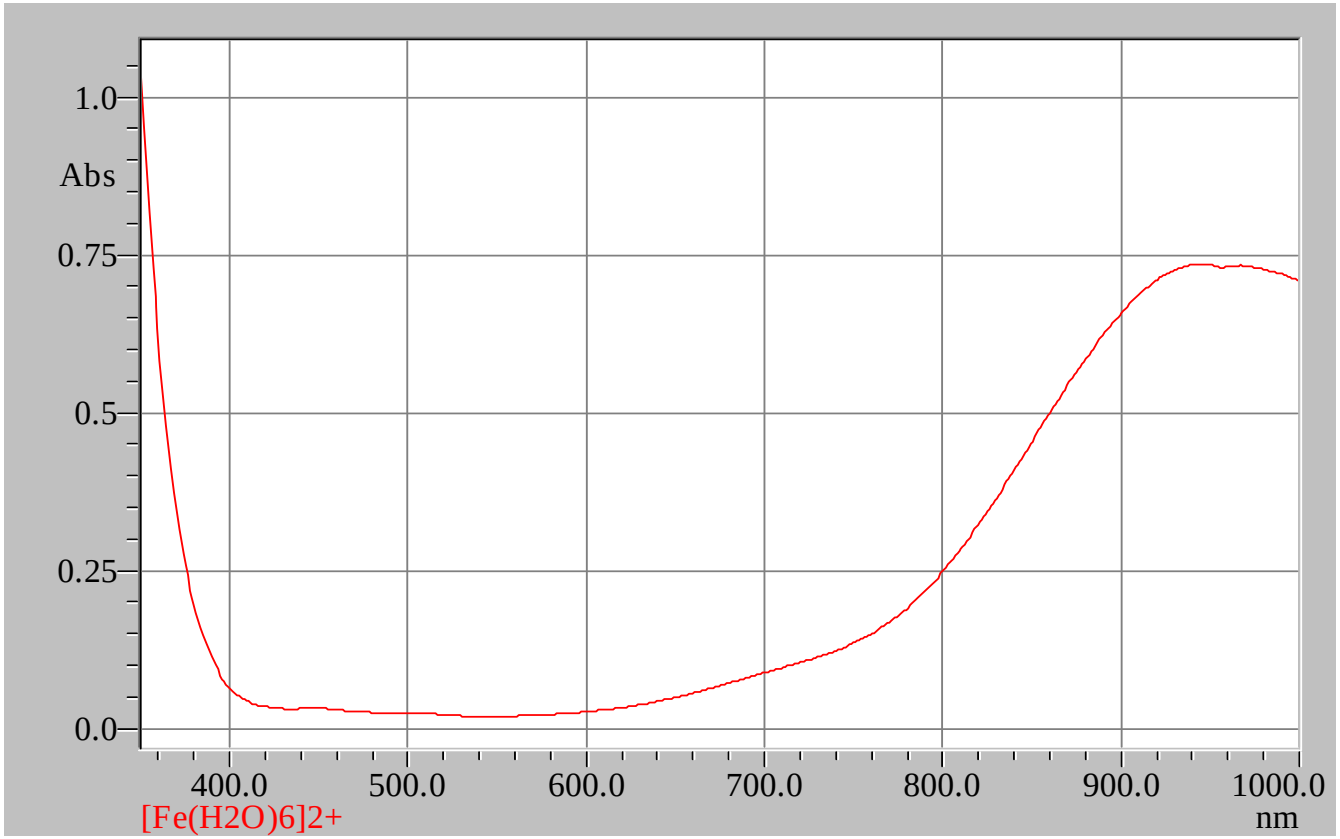
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$



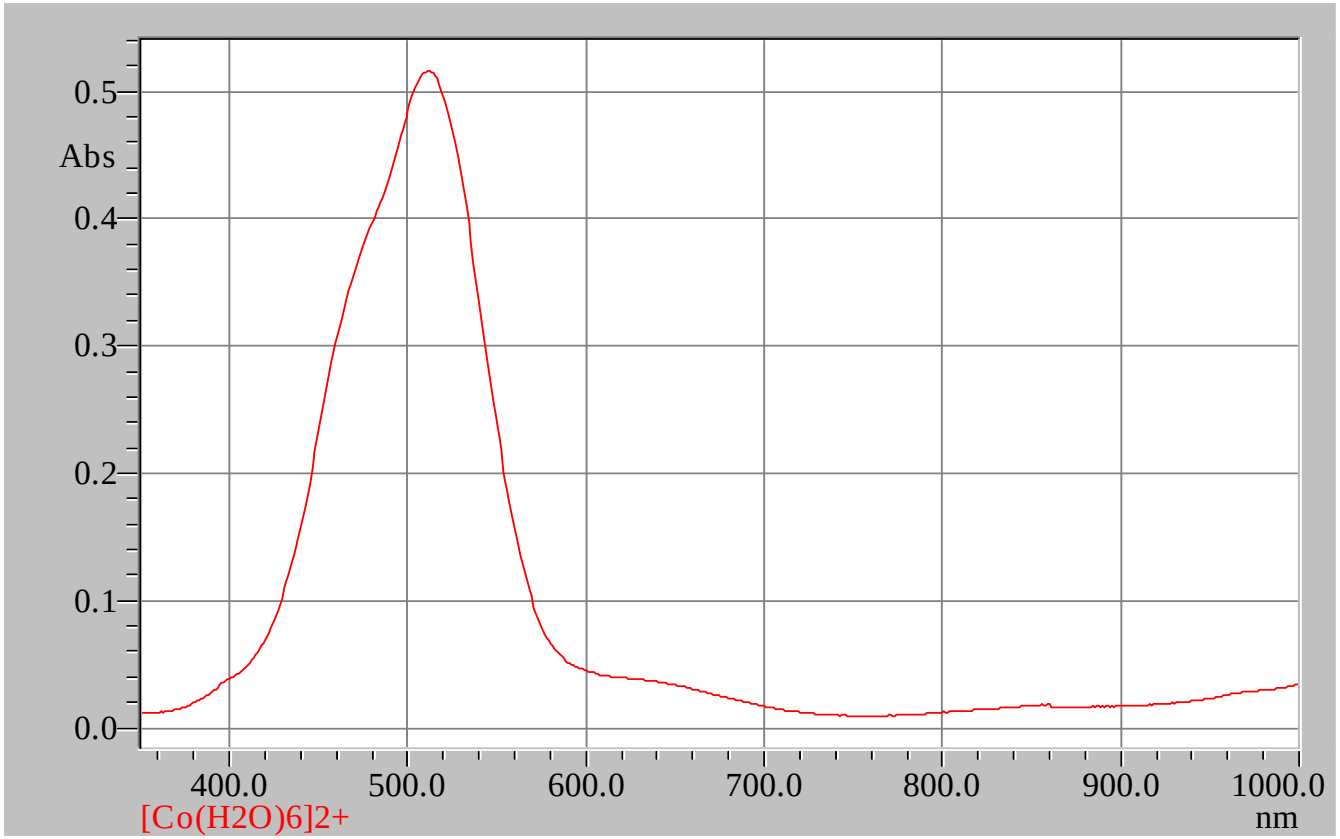
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$



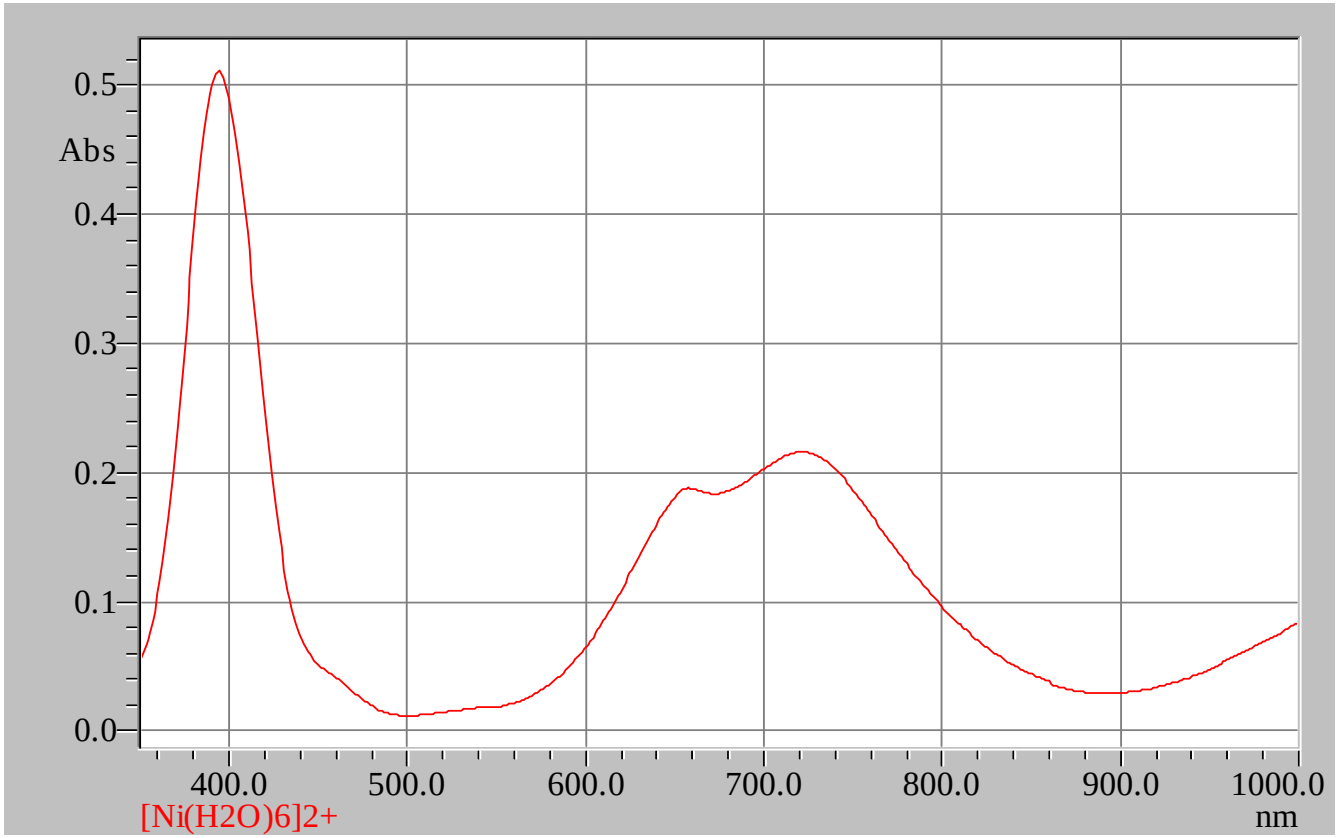
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$



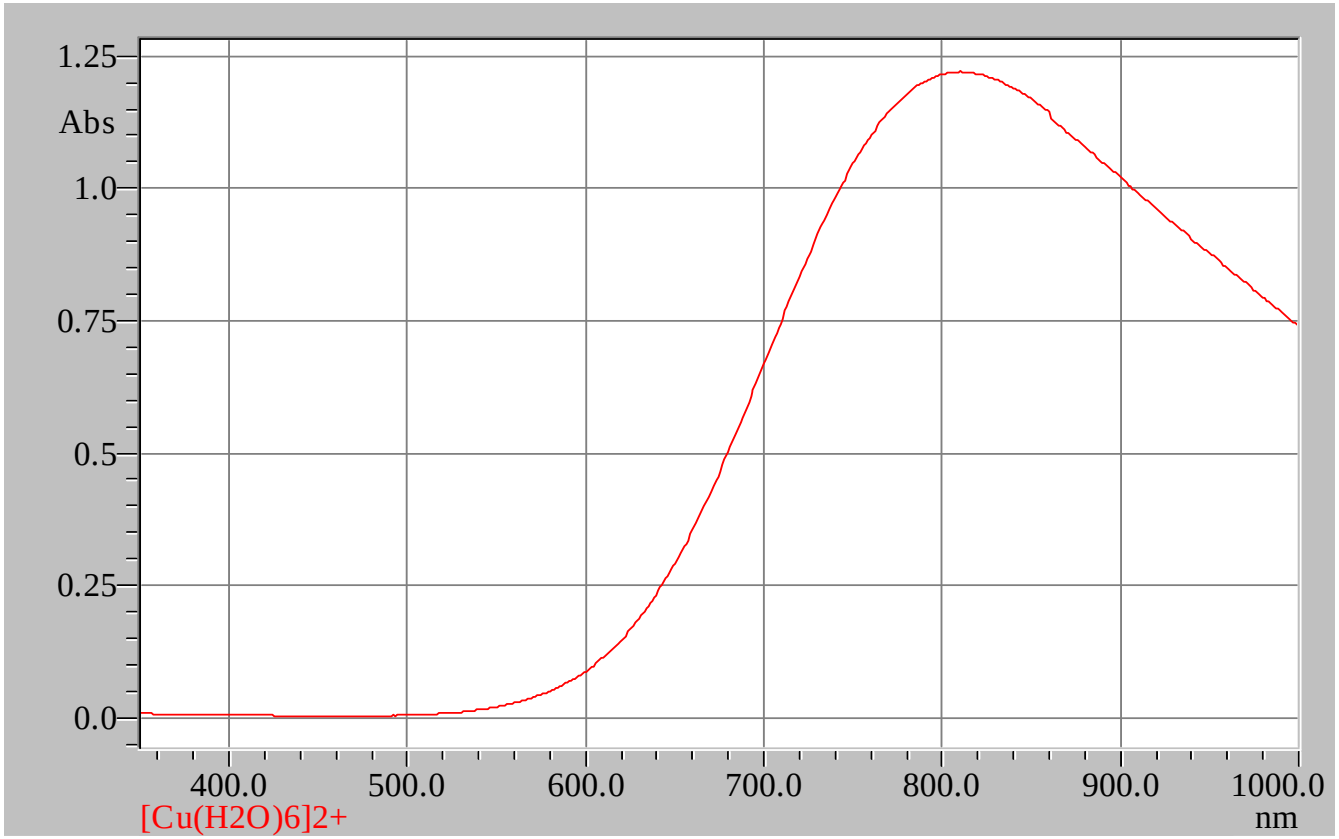
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Co(H_2O)_6]^{2+}$



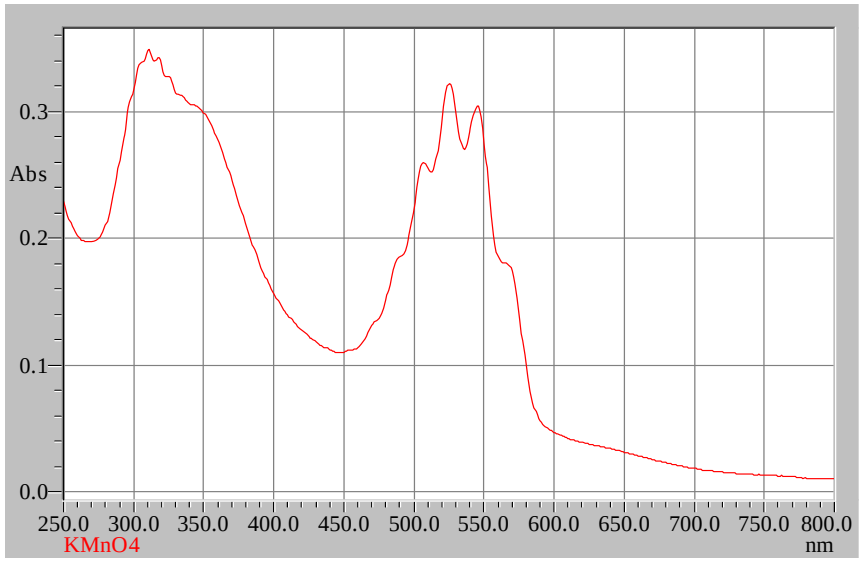
Spettro UV-Visibile del Complesso $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

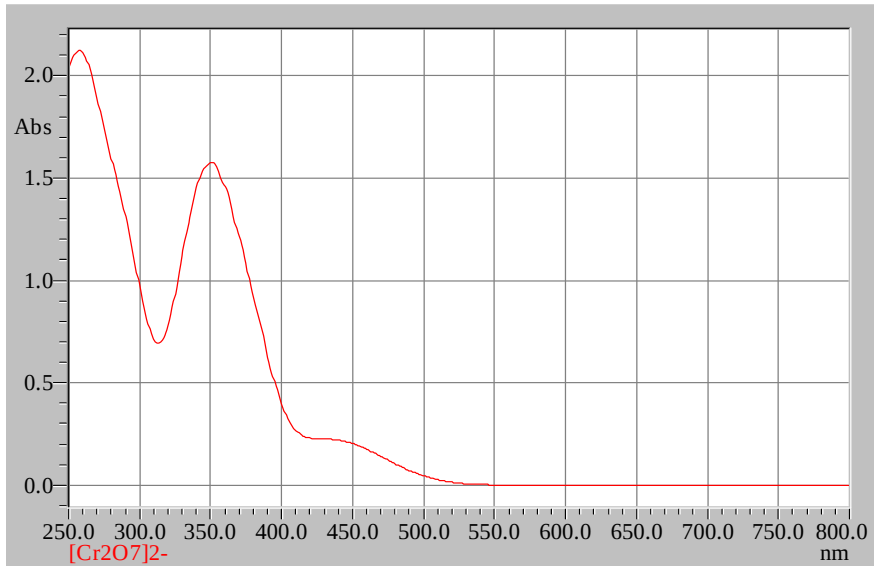


Spettro UV-Visibile del Complesso $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$



Spettro UV-Visibile degli Osso Complessi $[MnO_4]^-$ e $[Cr_2O_7]^{2-}$





Regole di Selezione e Intensità

transizioni spin-permesse :

$$\Delta S = 0$$

Transizioni permesse (Laporte): In un complesso centro simmetrico, sono permesse solo le transizioni accompagnate da una variazione di parità. (Perciò, la regola si applica a sistemi ottaedrici, ma non a quelli tetraedrici).

g <-----> u	permessa
g <-----> g	proibita
u <-----> u	proibita

Intensità delle Bande Spettrali in Complessi *3d*

Tipo di Banda	ε_{max}/ ($M^{-1}\,cm^{-1}$)
spin proibita	<1
Laporte proibita *d-d*	20-100
Laporte permessa *d-d*	~250
Simmetria permessa	1000-50,000 (CT)

Fattori che Influenzano il Δ_0

1. <u>Stato di ossidazione del metallo</u> (Δ_0 decresce con il N.Ox.)

$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ $\Delta \equiv 19800\ cm^{-1}$

$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ $\Delta \equiv 28600\ cm^{-1}$

$[CrF_6]^{3-}$ $\Delta \equiv 15600\ cm^{-1}$

$[CrF_6]^{2-}$ $\Delta \equiv 22000\ cm^{-1}$

2. <u>Posizione del metallo</u> (Δ_0 decresce con il N°. di elettroni) cresce da 3*d* a 5*d* (gli elementi 4*d* e 5*d* si trovano più spesso negli stati a basso spin).

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $\Delta_o \equiv 228700\ cm^{-1}$

$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ $\Delta_0 \equiv 34100\ cm^{-1}$

$[Ir(NH_3)_6]^{3-}$ $\Delta_0 \equiv 41200\ cm^{-1}$

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{2+} < Co^{3+}$

$< Ru^{2+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

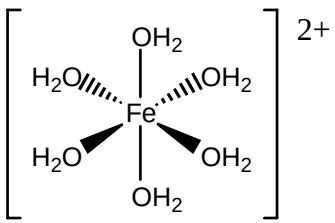
Fattori che Influenzano il Δ_0

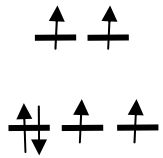
1. <u>Natura del Legante</u> (dipendente dalla proprietà di datore di elettroni più o meno molle e in dipendenza dal tipo di legame, sigma o pi-greco, o entrambi)

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$

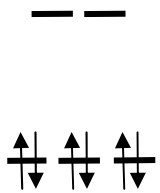
$< NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$



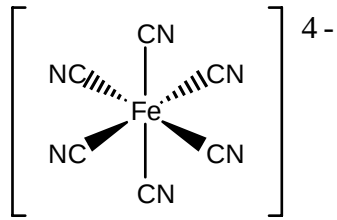


paramagnetico



diamagnetico

$K_4[Fe(CN)_6]$



Serie Spettrochimica

Analizzando gli spettri di un gran numero di complessi metallici si è notato che esiste una variazione sistematica nelle transizioni tra livelli *d-d* in funzione del legante. La sequenza in ordine di Δ_o per i più comuni leganti è:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN < Cl^- < NO_3^- < F^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^-$$
$$< CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

basi π < deboli basi π < no effetti π < acidi π

Leganti rappresentativi delle varie classi

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < PPh_3 < CO$$

basi π < deboli basi π < no effetti π < acidi π

$$Mn^{2+} < V^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+}$$
$$< Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$$

Valori di 10*Dq*, in *kJ mol*$^{-1}$ (e *cm*$^{-1}$), per Complessi di Metalli di Transizione

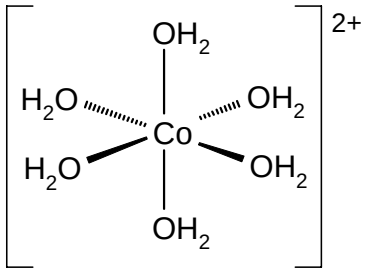
Complesso	10*Dq*		Complesso	10*Dq*		Complesso	10*Dq*	
$[CrCl_6]^{3-}$	158	(13200)	$[MoCl_6]^{2-}$	230	(19200)	$[WCl_6]^{3-}$	-	-
$[Cr(dtp)_3]$	172	(14400)	$[Mo(dtp)_3]$	-	-	$[W(dtp)_3]$	-	-
$[CrF_6]^{3-}$	182	(15200)	$[MoF_6]^{3-}$	-	-	$[WF_6]^{3-}$	-	-
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	208	(17400)	$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$	-	-	$[W(H_2O)_6]^{3+}$	-	-
$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	256	(21600)	$[Mo(NH_3)_6]^{3+}$	-	-	$[W(NH_3)_6]^{3+}$	-	-
$[Cr(en)_3]^{3+}$	262	(21900)	$[Mo(en)_3]^{3+}$	-	-	$[W(en)_3]^{3+}$	-	-
$[CoCl_6]^{3-}$	-	-	$[RhCl_6]^{3-}$	243	(20300)	$[IrCl_6]^{3-}$	299	(25000)
$[Co(dtp)_3]$	170	(14200)	$[Rh(dtp)_3]$	263	(22000)	$[Ir(dtp)_3]$	318	(26000)
$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	218	(18200)	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	218	(27000)	$[Ir(H_2O)_6]^{3+}$	-	-
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	274	(22900)	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	408	(34100)	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	490	(41000)
$[Co(en)_3]^{3+}$	278	(23200)	$[Rh(en)_3]^{3+}$	414	(34600)	$[Ir(en)_3]^{3+}$	495	(41400)
$[Co(CN)_6]^{3-}$	401	(33500)	$[Rh(CN)_6]^{3-}$	544	(45500)	$[Ir(CN)_6]^{3-}$	-	-

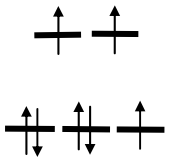
Valori di Δ per Complessi di Metalli di Transizione

Complesso	N.Ox.	Simmetria	Δ (cm^{-1})	Complesso	N.Ox.	Simmetria	Δ (cm^{-1})
$[VCl_6]^{3-}$	4	O_h	15400	$[Ru(CN)_6]^{4-}$	2	O_h	33800
$[VCl_4]$	4	T_d	7900	$[Ru(H_2O)_6]^{2+}$	2	O_h	19800
$[CrF_6]^{2-}$	4	O_h	22000	$[CoF_6]^{2-}$	4	O_h	20300
$[CrF_6]^{3-}$	3	O_h	15060	$[CoF_6]^{3-}$	3	O_h	13100
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	3	O_h	17400	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$	3	O_h	20760
$[Cr(en)_3]^{3+}$	3	O_h	22300	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	3	O_h	22870
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	3	O_h	26660	$[Co(en)_3]^{3+}$	3	O_h	23160
$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$	3	O_h	26000	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	2	O_h	9200
$[MnF_6]^{3-}$	4	O_h	21800	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	2	O_h	10200
$[TcF_6]^{3-}$	4	O_h	28400	$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	2	T_d	5900
$[ReF_6]^{3-}$	4	O_h	32400	$[RhF_6]^{2-}$	4	O_h	20500
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	3	O_h	14000	$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	3	O_h	27200
$[Fe(ox)_3]^{3-}$	3	O_h	14140	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	3	O_h	34100
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	3	O_h	35000	$[IrF_6]^{3+}$	4	O_h	27000
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	2	O_h	32200	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	3	O_h	41200

Colore e Potenziale Redox

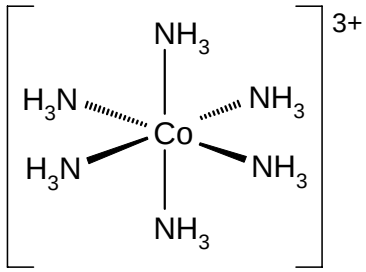
$[Co(H_2O)_6]Cl_2$





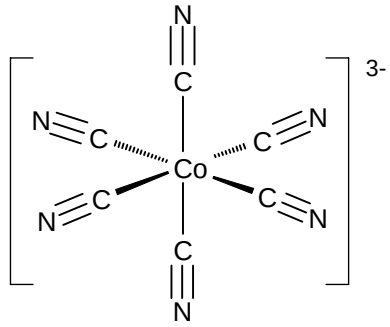
$E°(Co^{3+}/Co^{2+})$ = 1.83 *V*

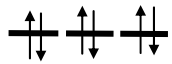
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$



$E°(Co^{3+}/Co^{2+})$ = 0.108 *V*

$K_3[Co(CN)_6]$

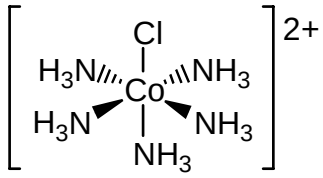




$E°(Co^{3+}/Co^{2+})$ = -0.83 *V*

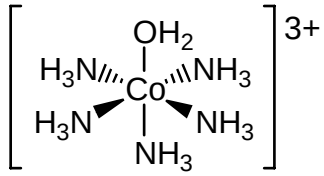
Cobalammine

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
"sale porpora"



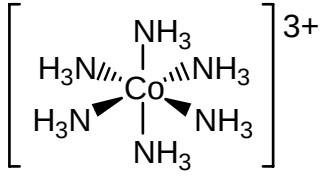
$\lambda_{max} = 530$

$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$
"sale rosso"

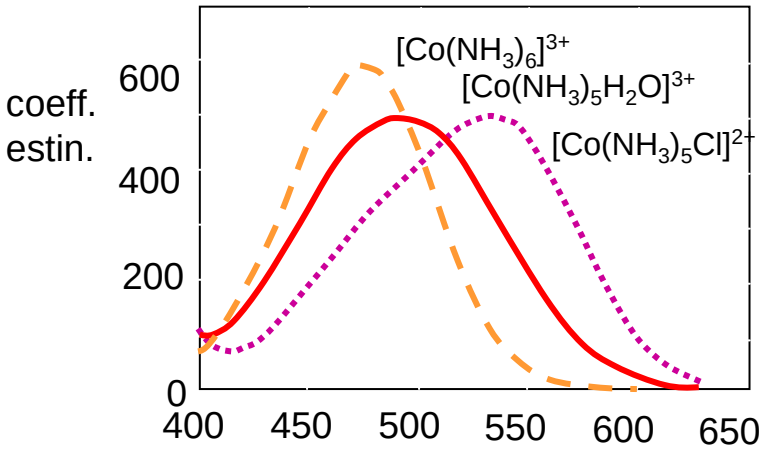


$\lambda_{max} = 495$

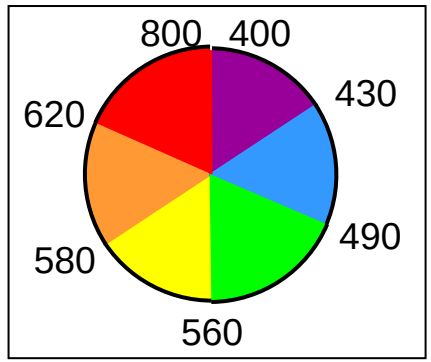
$[Co(NH_3)_5NH_3]Cl_3$
"sale arancio"



$\lambda_{max} = 457$



$$E = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$



Serie Nefelausettica di Leganti e Ioni

Legante	*h*	Metallo	*k*
F^-	0.8	Mn(II)	0.07
H_2O	1.0	V(II)	0.1
dmf	1.2	Ni(II)	0,12
urea	1.2	Mo(III)	0,15
NH_3	1.4	Cr(III)	0,20
en	1.5	Fe(III)	0,24
ox^{2-}	1.3	Rh(III)	0.28
Cl^-	2.0	Ir(III)	0.28
CN^-	2.00	Tc(IV)	0.3
Br^-	2.3	Co(III)	0.33
N_3^-	2.4	Mn(IV)	0.5
I^-	2.7	Pt(IV)	0.6
dtp^-	2.8	Pd(IV)	0,7
$Dsep^-$	3.0	Ni(IV)	0.8

L'effetto nefelausettico totale in un complesso MX_n è proporzionale al prodotto $h_X \cdot k_M$.

C.K.Jorgensen, "Oxidation numbers and oxidation states" Springer, New York, 1969, 106.

Stati Quantici Derivati da una Configurazione Elettronica

Atomi, ioni o molecole che possiedono configurazioni elettroniche con uno strato che presenta più di un elettrone ed anche più di una vacanza (es. p^2, p^3, p^4, d^2, d^3, d^4, d^5, d^6, d^7, d^8, f^2, ecc.) sono caratterizzati dall'essere descritti da più di due funzioni d'onda totali poiché esistono modi diversi (> 2) di combinare i momenti angolari e di spin.

Gli stati elettronici, ottenibili da una stessa configurazione, possiedono energia diversa e sono caratterizzati specificandone la configurazione, l'energia, il momento angolare orbitale e lo spin (multipletto). Le componenti di uno stato presentano diversi valori di momento angolare totale.

Le modalità di combinazione dei parametri che descrivono un elettrone con quelle degli altri elettroni presenti nel sistema per fornire la descrizione di tutti gli elettroni del sistema sono estremamente complesse, ma risultano sperimentalmente prevedibili con regole abbastanza semplici dette di Russell-Saunders o schema di accoppiamento LS.

Termini Simbolici

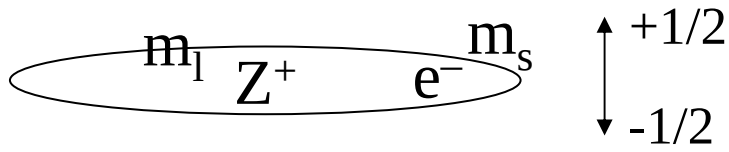
- Simboli per gli stati fondamentale ed eccitati in base alle loro configurazioni elettroniche.
- Trattare l'orbitale elettronico e momento angolare di spin come vettori.
- L'accoppiamento di Russell Saunders somma gli m_l per ciascun elettrone a dare il momento orbitale angolare totale.

$$M_L = \Sigma m_l \text{ (vettore somma)}$$

- Analogamente, stabilire il vettore somma dei singoli momenti angolari di spin.

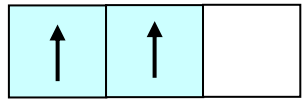
$$M_S = \Sigma m_s \text{ (vettore somma)}$$

- Sia M_L che M_S sono quantizzati e sono correlati nello stesso modo di m_l e m_s.



Metodo per Trovare il Termine GS

Si consideri una configurazione elettronica p^2 :



m_l +1 0 +1

- Disporre gli elettroni in sottostrati, in base alla regola di Hund per diminuire m_l.
- Sommare i valori m_l. M_L = +1+0 = +1
- L = massimo valore di M_L per cui L = 1 per la config. p^2.
- I simboli dipendono da L e la molteplicità L = 0 1 2 3 ...
- Termini: *S P D F* ... Termine per p^2 = *P*
- Molteplicità, a = 2S+1 dove S assume il massimo valore di M_S. $M_S = \Sigma m_s$ = +1/2 +1/2 = +1
- S = 1 per cui a = 2() +1 = 3; il termine simbolico per lo stato fondamentale di p^2 è 3 *P*.

Per lo stato fondamentale del Cobalto (Z = 27) vale 4 F.

Termini Simbolici

L e *S* si combinano vettorialmente a dare *J* il numero quantico del momento angolare totale (accoppiamento spin-orbita).

J assume i valori di $L+S$, $L+S-1$, $L+S-2$, ... $|L-S|$

Per il caso p^1 : $L=1$, $S=1/2$, $J=1+1/2$, ...$|1-1/2|$ $J= 3/2, 1/2$

Le energie di $^3P_{3/2}$ e $^3P_{1/2}$ differiscono solo di poco, ma l'accoppiamento spin orbita aumenta con Z^2 .

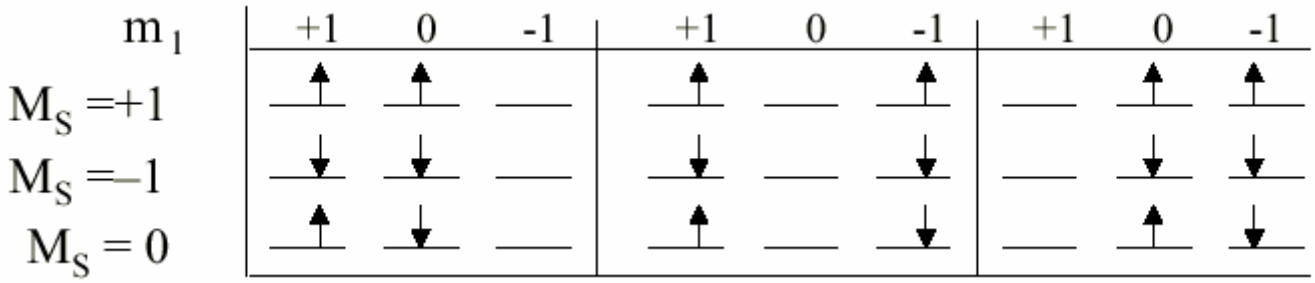
Per p^2, $L=1$, $S=1$ per cui $J= 1+1, 1+1-1, |1-1|$ $J= 2, 1, 0$

Pertanto il termine ^3P consiste di $^3P_2$, $^3P_1$ e $^3P_0$.

Esercizio: quale(i) è il termine simbolico che rappresenta lo stato fondamentale di un atomo di azoto?

Termine di Degenerazione di Stato

Degenerazione = N° di config. equi valenti che uno stato contiene.
Si consideri p^2 : Ci sono 9 differenti disposizioni p^2 che obbediscono al principio di esclusione di Pauli (9-volte degenere).



Degenerazione = numero di valori M_L x numero di valori M_S

^3P L = 1 per cui M_L = +1, 0, -1 perciò tre valori M_L

a = 2S+1= 3 per cui S = 1 e M_S = +1, 0, –1 (3 valori)

Pertanto la degenerazione dello stato ^3P = 3 x 3 = 9

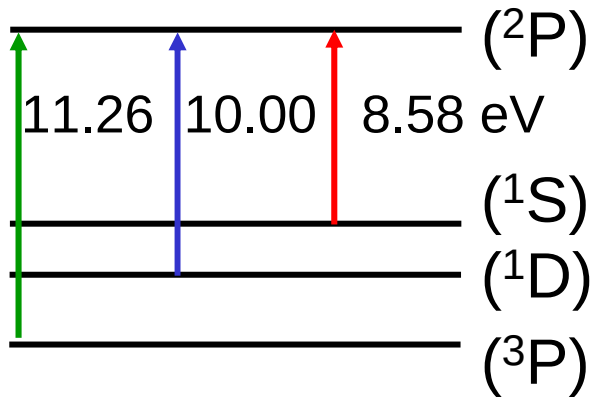
Un modo alternativo di calcolare la degenerazione è 2J+1

$^3\mathbf{P_2}$ 2(2)+1=5; $^3\mathbf{P_1}$ 2(1)+1=3; $^3\mathbf{P_0}$ 2(0)+1=1 $\Rightarrow$ 5 + 3 + 1 = 9

Energie di Ionizzazione dello Stato di Valenza (VSIE)

- Gli spettri elettronici possono fornire informazioni su entrambe le energie degli stati fondamentale ed eccitati
- Si consideri C: $2s^2\ 2p^2 \rightarrow {}^3P$ G.S. + stati eccitati ^1D e ^1S
- Il prodotto di fotoionizzazione, C^+, ha solo uno stato (p^1 => termine ^2P). Gli spettri mostrano 3 transizioni ΔE.

$C(^3P) \rightarrow C^+ (^2P)$	11.26 eV
$C(^1D) \rightarrow C^+ (^2P)$	10.00 eV
$C(^1S) \rightarrow C^+ (^2P)$	8.58 eV



Notazione LS per stati elettronici

Elettrone in un atomo ⟶ **numeri quantici n, l, m_l, m_s**

Stati elettronici di sistemi multielettronici

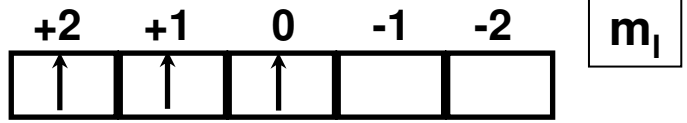
numeri quantici :

- L — somma dei numeri quantici magnetici m_l
- momento angolare totale = $\sqrt{L(L+1)}$
- M_l — componente di L
- S — somma dei numeri quantici magnetici m_l
- momento di spin totale = $\sqrt{S(S+1)}$
- M_s — componente di S

Il termine che descrive la disposizione degli elettroni nel sistema multi-elettronico di minima energia è detto termine fondamentale .

Per esso S è uguale alla metà del numero di elettroni spaiati e assume il massimo valore possibile (Iª Regola Hund); L è uguale alla somma dei numeri quantici magnetici m_l e assume il massimo valore possibile (IIª Regola Hund)

d^3 $S = 3/2$ e $L = 2 + 1 + 0 = 3$



Simbologia e Termini Fondamentali

Per i sistemi plurielettronici si utilizza una simbologia analoga a quella usata per gli orbitali atomici ma maiuscola.

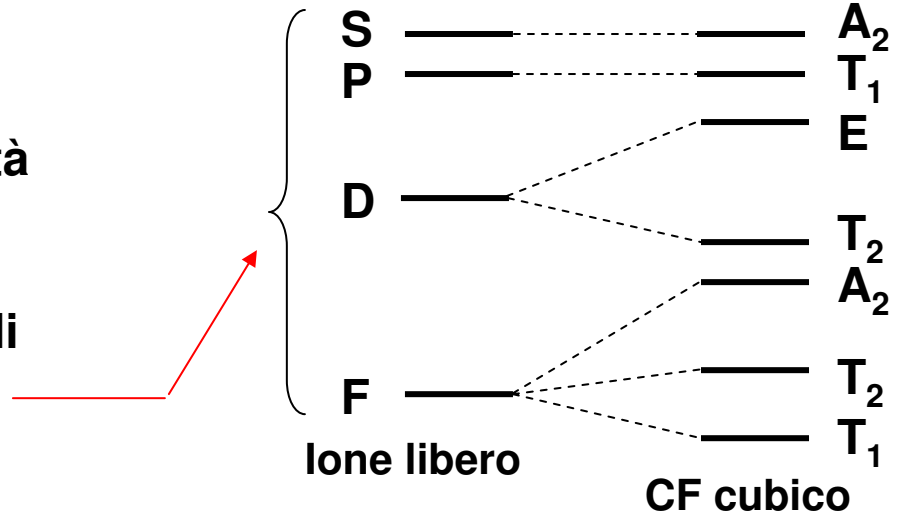
S, P, D, F ..... corrispondenti a *L* = 0, 1, 2, 3, ecc.

(analoga a *s*, *p*, *d*, *f* ..... corrispondenti a *l* = 0, 1, 2, 3, ecc.)

Per uno ione libero a configurazione d^n :

n =	1	2	3	4	5	6	7	8	9
termine fond.	^2D	^3F	^4F	^5D	^6S	^5D	^4F	^3F	^2D

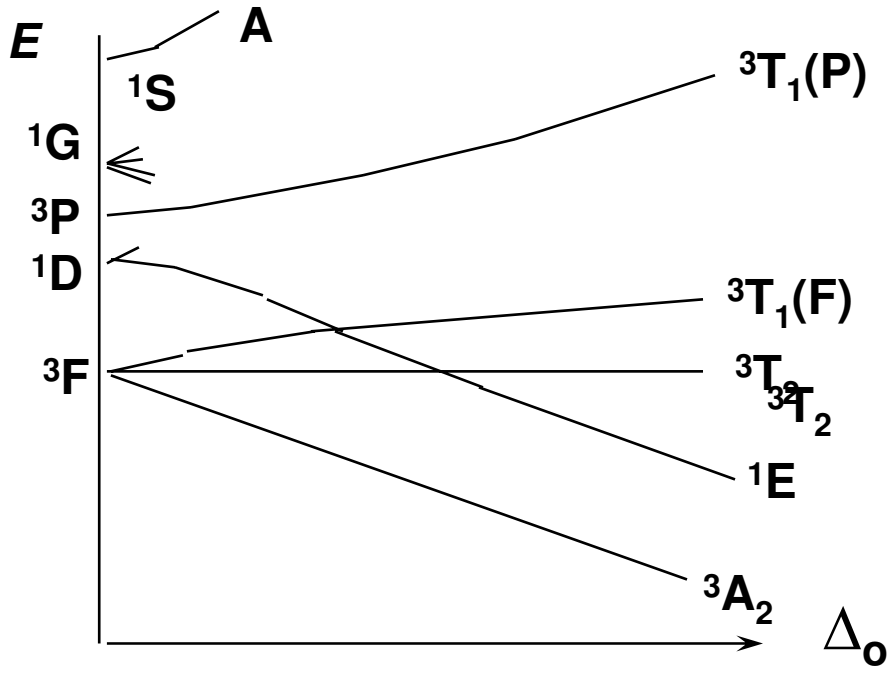
Oltre alla molteplicità di spin ognuno di questi termini è caratterizzato da una molteplicità orbitalica 2*L* +1 (analoga alla degenerazione di livelli negli orbitali atomici). I leganti di un complesso aumentano la degenerazione dei livelli.



Serie Spettrochimica dei Leganti

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN < Cl^- < NO_3^- < F^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^-$
$< CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Sono state verificate alcune variazioni in questa serie specie per leganti vicini e in metalli in stati di ossidazione "anomali". Alterazioni significative si osservano se intervengono legami con maggiore covalenza (< $\Delta\chi$). In questi casi viene più comunemente seguita la serie "nefelauxectica " (F^-, H_2O, NH_3, $C_2O_2^{2-}$, en, Cl^-, CN^-, Br^-, I^-)



Chimica dei Metalli di Transizione

(a)Pigmenti per pitture: giallo Cd; verde Cr_2O_3; Bianco, TiO_2 e ZnO; porpora, $Mn_3(PO_4)_2$; blu, Co_2O_3 e Al_2O_3; ocra, Fe_2O_3

(b)Tracce di ioni di metalli di transizione sono responsabili dei colori nell'ametista porpora (ferro), giada verde (ferro), corindone rosso (cromo), e blu nei lapislazzuli e turchese (rame).

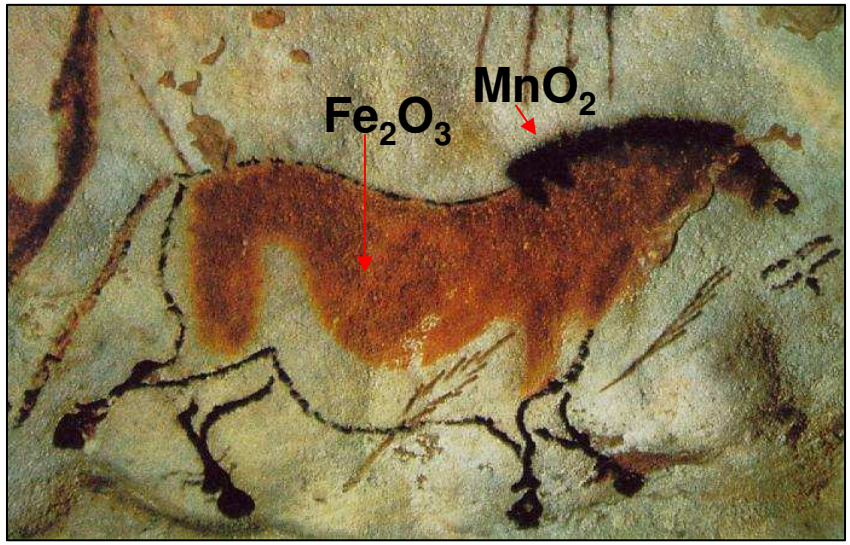
Colori degli Ossidi di Metalli di Transizione

Preistoria, le pitture parietali

2 pigmenti naturali
- rosso = ematite Fe_2O_3
- nero = carbone (C) o MnO_2

+ carica: argilla, talco, feldspato

+ legante: grasso o acqua



calore

Ematite : a-Fe_2O_3

Rosso in polvere

Goetite : a-FeOOH

Bruno-nero in massa

Giallo in polvere

Ocra: Miscele di argilla ed Ossidi di ferro

Tonalità dal giallo -rossiccio al rosso

Pigmenti naturali: le ocre

Pigmento Nero Magnetite (Fe_3O_4)

$$Fe_2O_3 \xrightarrow[\text{riduzione}]{800\,^\circ C} Fe_3O_4$$

rosso → nero

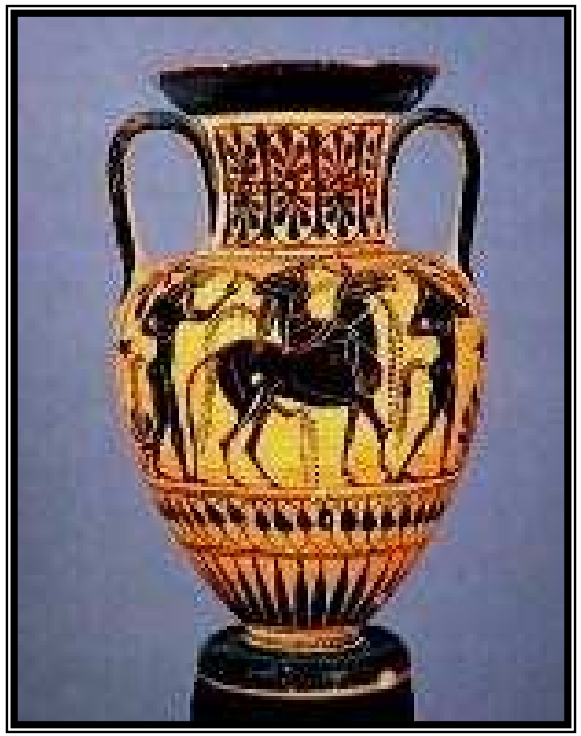
Riscaldamento in mezzo riducente

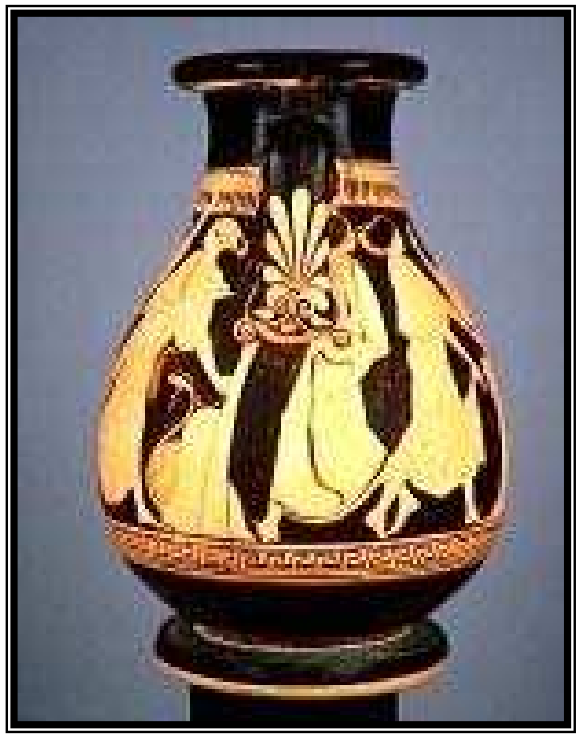
↓

magnétite

Vasi greci

Capacità di controllo dei forni di cottura!!





POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D

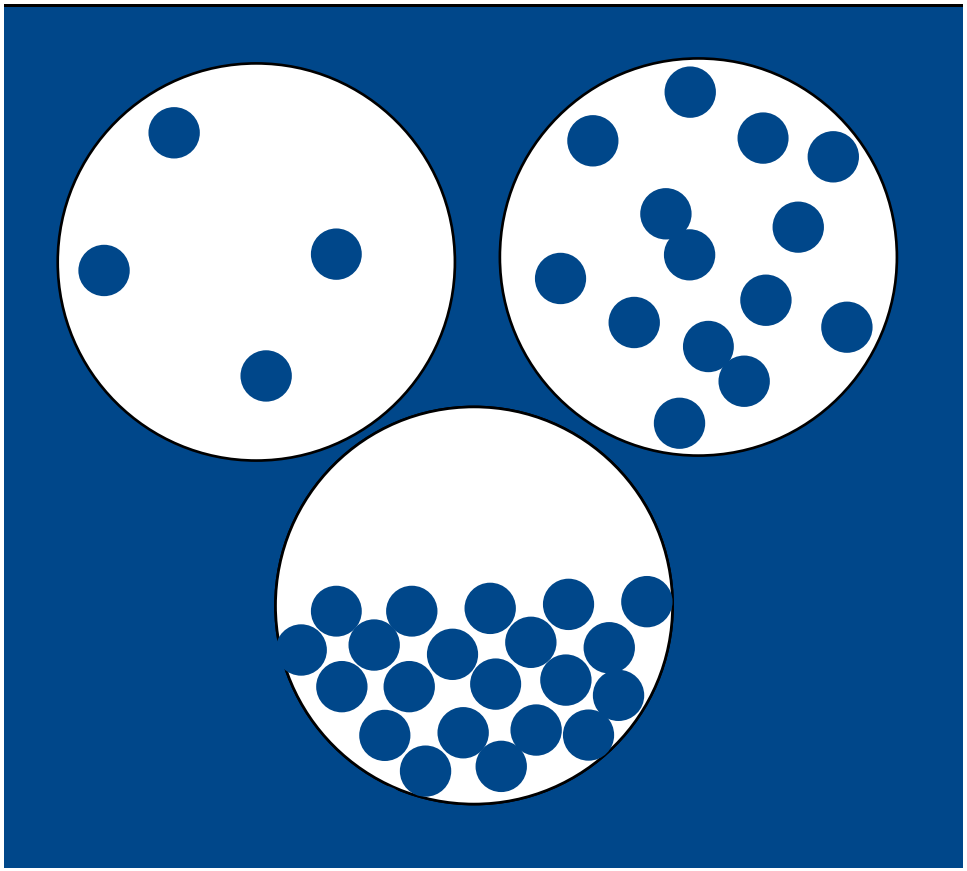
CCS Ingegneria Chimica

A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Stato Gassoso

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Stato Gassoso



Caratteristiche dei Gas

- Spesso le sostanze gassose a T ambiente e P atmosferica hanno bassi pesi molecolari e sono composti da elementi nonmetallici:

  H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, CH_4, HCl, H_2S

- Il termine **vapore** si riferisce alla fase gas di sostanze che a temperature ambiente e pressione atmosferica sono liquidi o solidi.
- I gas assumono la forma e il volume del loro contenitore.
- I gas, a differenza dei liquidi o solidi, sono facilmente comprimibili.
- Le miscele di gas formano una fase omogenea.
- Molte proprietà dei gas discendono dalle piccole dimensioni delle molecole gassose rispetto al volume totale a disposizione.
  - Le molecole in un campione di gas sono molto distanti tra loro.
  - Il comportamento fisico di differenti sostanze gassose è molto simile.

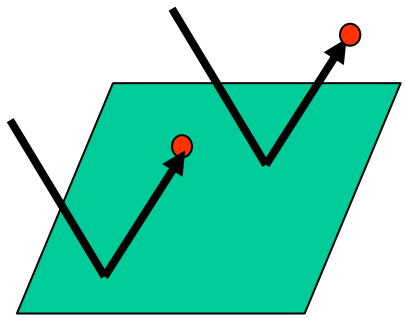
L'Atmosfera (Aria)

Gas	% in volume
N_2	78.09
O_2	20.94
Ar	0.93
CO_2	0.03
He, Ne, Kr, Xe	0.002
CH_4	0.00015
H_2	0.00005
Tutto il resto	<0.00004

Variabili di un Gas

Proprietà dei gas da considerare:

- **Pressione**
- **Temperatura**
- **Volume**
- **Quantità di sostanza nella massa del gas**



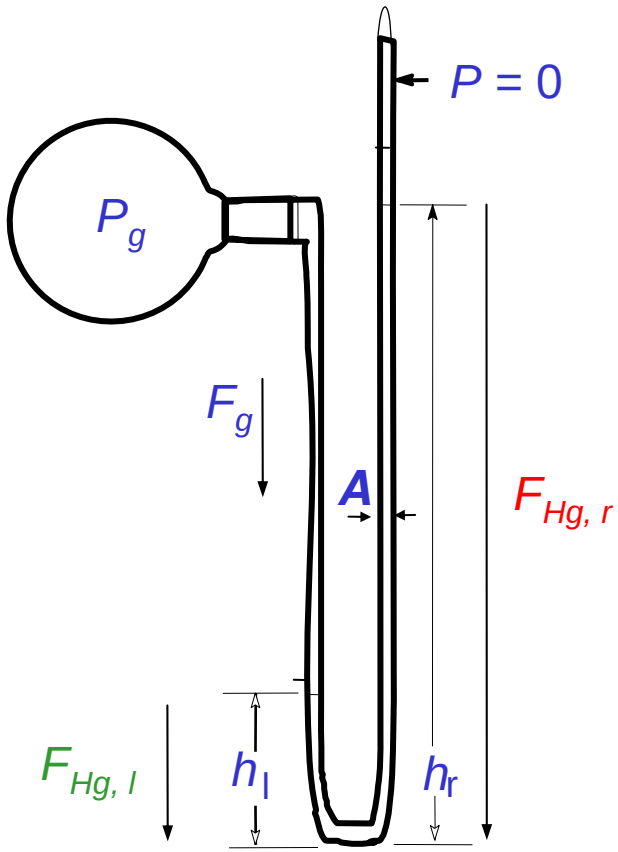
La pressione è definita come la forza per unità di area.

unità SI derivate per la pressione:

$$pressione = \frac{forza}{area} = \frac{massa \cdot accelerazione}{area} \quad \frac{\mathbf{kg \cdot m}}{\mathbf{m^2\ s^2}} = \frac{newtons}{m^2} = \frac{kg}{m\ s^2} = \mathbf{pascal}$$

Tradizionalmente i chimici misurano la pressione dei gas con manometri

Misura della Pressione di un Gas con Manometro a Estremità Chiusa



$$F_g + F_{Hg,l} = F_{Hg,r}$$

$$P_g A = F_g$$

$$P_g A + m_{Hg,l} g = m_{Hg,r} g$$

$$P_g A + V_{Hg,l} g \rho_{Hg} = V_{Hg,r} g \rho_{Hg}$$

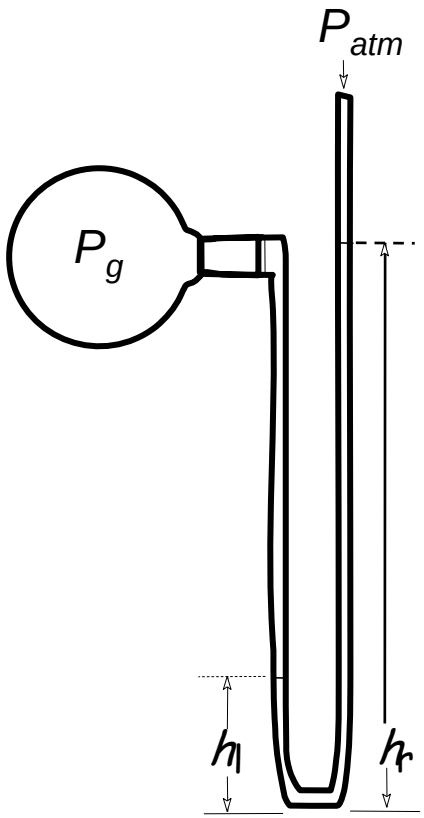
$$P_g A + h_l A g \rho_{Hg} = h_r A g \rho_{Hg}$$

$$P_g = \frac{h_r A g \rho_{Hg} - h_l A g \rho_{Hg}}{A} = (h_r - h_l) g \rho_{Hg}$$

Perciò, la pressione del gas, P_g, è direttamente proporzionale alla altezza netta della colonna di Hg, $h = h_r - h_l$

Misura della Pressione di un Gas con Manometro a Estremità Aperta

Si deve tenere conto della pressione atmosferica



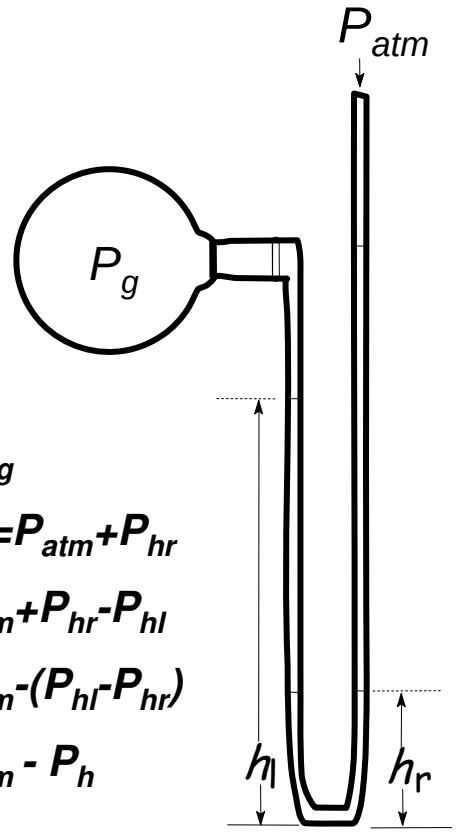
$P_g > P_{atm}$

$P_g + P_{hl} = P_{atm} + P_{hr}$

$P_g = P_{atm} + P_{hr} - P_{hl}$

$P_g = P_{atm} + (P_{hr} - P_{hl})$

$P_g = P_{atm} + P_h$



$P_{atm} > P_g$

$P_g + P_{hl} = P_{atm} + P_{hr}$

$P_g = P_{atm} + P_{hr} - P_{hl}$

$P_g = P_{atm} - (P_{hl} - P_{hr})$

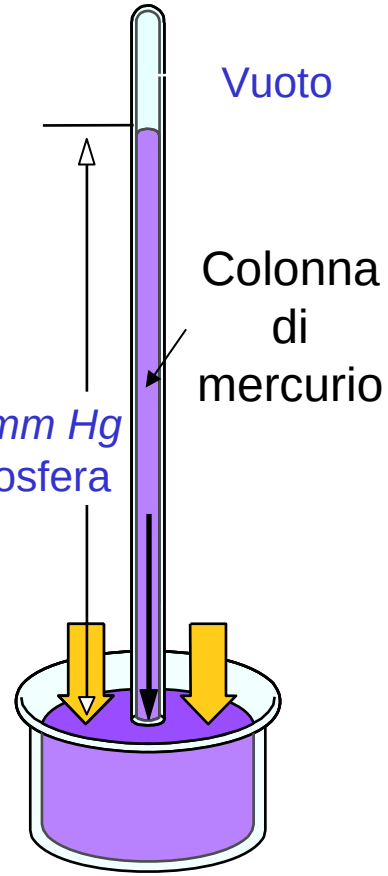
$P_g = P_{atm} - P_h$

Altre Unità di Misura della Pressione

Pressione Atmosferica : Per definizione l'atmosfera standard sosterrà una colonna di mercurio in un tubo chiuso di altezza 760 *mmHg* a 0 ^oC.

$$P_{1\,atm} = 0.760\ m \times 9.8\frac{m}{s^2} \times 13.6\frac{g}{cm^3} \times \frac{1kg}{1000g} \times \frac{(100cm)^3}{m^3}$$

$$P_{1\,atm} \approx 1.01 \times 10^5\ Pa$$



- La definizione corrente dell'atmosfera standard è

  1 *atm* = 1.01325 x 10^5 *Pa*

- Altre utili conversioni sono

  1 *atm* = 760 *mmHg* = 760 *torr* = 101.325 ***kPa***

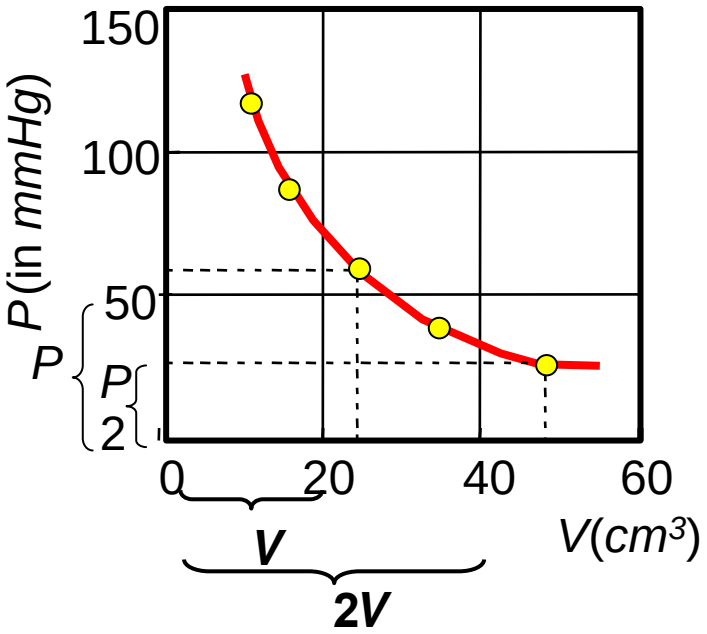
  = 14.7 *psi* → **Pounds/in²**

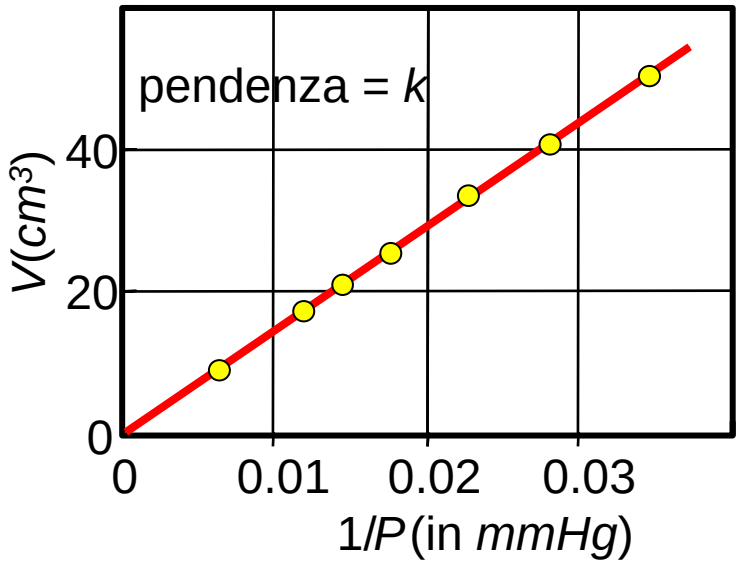
La Relazione Pressione - Volume : Legge di Boyle

Per una quantità fissa di gas a temperatura costante se la pressione viene aumentata il volume diminuisce.

Pressione x Volume = Costante (T = costante)

$P_1V_1 = P_2V_2$ (T = costante) $V \propto 1/P$ (T = costante)





Esempio

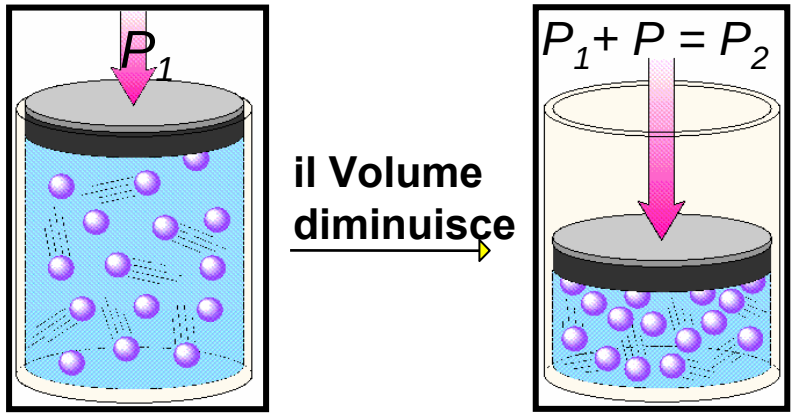
Problema: A gas a 255 *torr* e 555 *mL* viene compresso a 325 *mL*.
Qual è il nuovo valore di *P*?

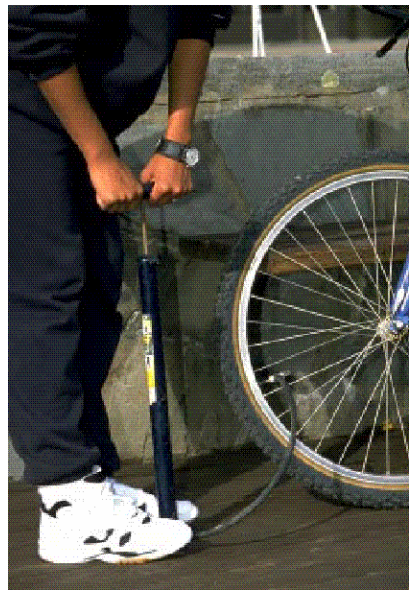
Soluzione: $P_1V_1 = P_2V_2$

$$255\ \textit{torr} \times 555\ \textit{mL} = P_2 \times 325\ \textit{mL}$$

$$P_2 = \frac{255\ \textit{torr} \times 555\ \textit{mL}}{325\ \textit{mL}} = 435\ \textit{torr}$$

Si noti: diminuire il volume significa che la pressione deve aumentare e viceversa. Tipico: pompa per bicicletta





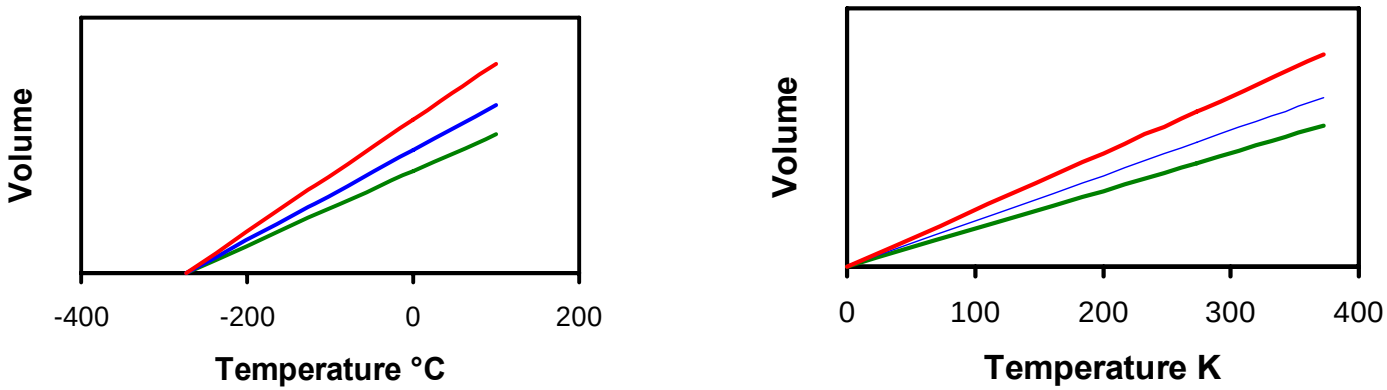
La Relazione Temperatura - Volume : Legge di Charles

Per una fissa quantità di gas a pressione costante, si trova che aumentando la temperatura aumenta il volume.

$V \propto T$ (P = costante)

$V_1/T_1 = V_2/T_2 = C'$ (P = costante)

$℃ = K + 273$



Grafici del volume vs. temperatura per differenti quantità dello stesso gas a pressione costante. Se si converte la scale temperature alla scale K, il volume (V) risulta direttamente proporzionale alla temperatura (T).

Esempio

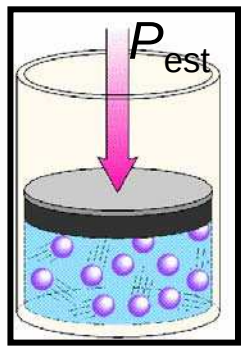
Se un gas ha un volume *V* di 255 *mL* a 20 ^oC e la temperatura viene variata a 40 ^oC, quale è il nuovo volume ?

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \textbf{(si noti: } T \textbf{ sono in } K\textbf{!)}$$

$$T_1 = 20 + 273\ K = 293\ K; T_2 = 40 + 273\ K = 313\ \mathrm{K}$$

$$\frac{255\ mL}{293\ K} = \frac{V_2}{313\ K}$$

$$V_2 = 255\ mL \times \frac{313\ K}{293\ K} = 272\ mL$$



Si fornisce energia (calore)

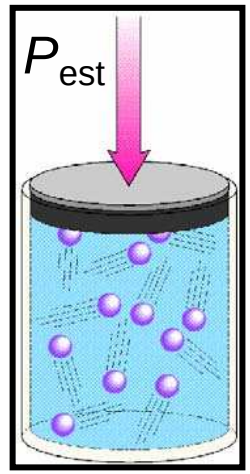


Illustrazione della Legge di Charles

Dei palloni riempiti di aria vengono introdotti in azoto liquido (77 K). A tale bassa temperatura, il volume si contrae significativamente. Quando i palloni si riscaldano di nuovo a temperatura ambiente, riprendono il loro volume originale.

Leggi Combinate di Charles e Boyle

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V \propto T$$

$$V \propto \frac{T}{P}$$

$$V = C'' \frac{T}{P}$$

$$\frac{PV}{T} = C''$$

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

Un campione di He che si trova a *P* = 621 *torr* e occupa 375 *mL* a 25 ^oC subisce un cambio di temperatura in modo che la nuova *P* è 760 *torr* e occupa 300 *mL*. Qual è la nuova temperatura?

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\frac{621\ torr \times 375\ mL}{298\ K} = \frac{760\ torr \times 300\ mL}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{760\ torr \times 300\ mL \times 298\ K}{621\ torr \times 375\ mL} = 292\ K = 19\ °C$$

Questo origina una seconda legge - La relazione Pressione - Temperatura

Legge di Gay-Lussac

$$\frac{P}{T} = C'''$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

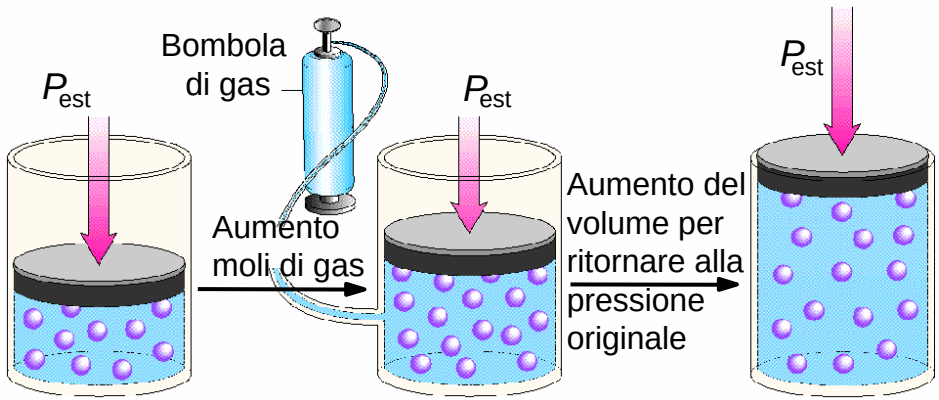
La Relazione Quantità di Gas - Volume: Legge di Avogadro

- A temperatura e pressione costante, il volume di un gas è direttamente proporzionale alla quantità di gas.
- **Per un dato gas, raddoppiare la massa del gas corrisponde a raddoppiarne il volume.**

$V \propto n$ $\quad n =$ **numero di moli**

$V = C''n$

- La legge di Avogadro dice che volumi uguali di gas alla stessa temperatura e pressione contengono lo stesso numero di moli di gas.



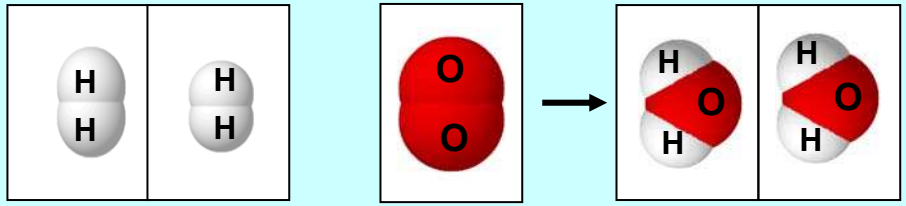
Legge di Avogadro

La combinazione delle leggi di Gay-Lussac e di Avogadro sui volumi dei gas impone che ad una certa temperatura e pressione i volumi di gas che reagiscono debbano essere rapporti di piccoli numeri complessivi.

Si dimostra che 22.4 L di qualsiasi gas (ideale) a 0°C contiene 6.02×10^{23} molecole di gas (N = Numero di Avogadro).

Osservazione: Due volumi di idrogeno + Un volume di ossigeno → Due volumi di acqua gas

Spiegazione:



Equazione: $2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$

Legge del Gas Ideale

Combina le quattro leggi dei gas in una sola equazione:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

$$V = R\frac{nT}{P}$$

$$PV = nRT$$

***R* è la costante dei gas**

***T* deve essere in Kelvin**

Molti problemi sulle leggi dei gas implicano *L*, *atm.* e moli come unità per le variabili.

$$R = 0.08206 \frac{L\ atm}{K\ mol}$$

$$R = 62.36 \frac{L\ torr}{K\ mol}$$

poiché PV ha le unità di energia

$$R = 8.314 \frac{J}{K\ mol}$$

$$R = 1.987 \frac{cal}{K\ mol}$$

Equazione di Stato dei Gas Ideali

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

R = costante universale dei gas

$= 0.08206\ L \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

P = pressione in *atm*

V = volume in *Litri*

n = *moli*

T = temperatura in *Kelvin*

Legge ben seguita a $P < 1$ *atm*!

Legge dei Gas Ideali - Osservazioni

- La legge dei gas ideali è una legge**limite** in quanto è valida sotto una determinata serie delle condizioni limitanti.
  - Molti gas seguono questa legge a temperature che sono alte rispetto alla temperatura di ebollizione della sostanza e a pressioni abbastanza basse, 1 *atm* o meno.
  - I gas deviano da questa equazione quando la temperatura è vicina al punto di ebollizione della sostanza e la pressione è alta.

Esempio

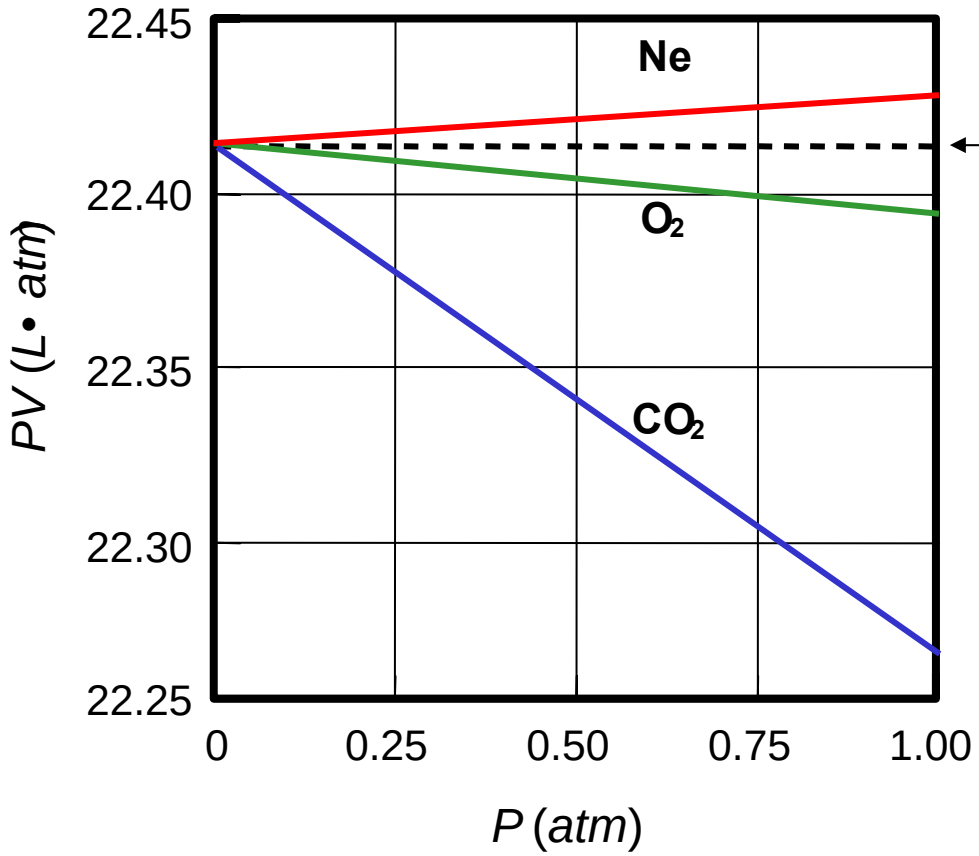
Quale massa di N_2 è contenuta in 500 *mL* a 610 *torr* e 25 ℃ ?

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{610\ torr}{760\ \frac{torr}{atm}} \times 0.500\ L}{0.08206\ \frac{L\ atm}{K\ mol} \times 298\ K} = 0.0164\ \text{mol}$$

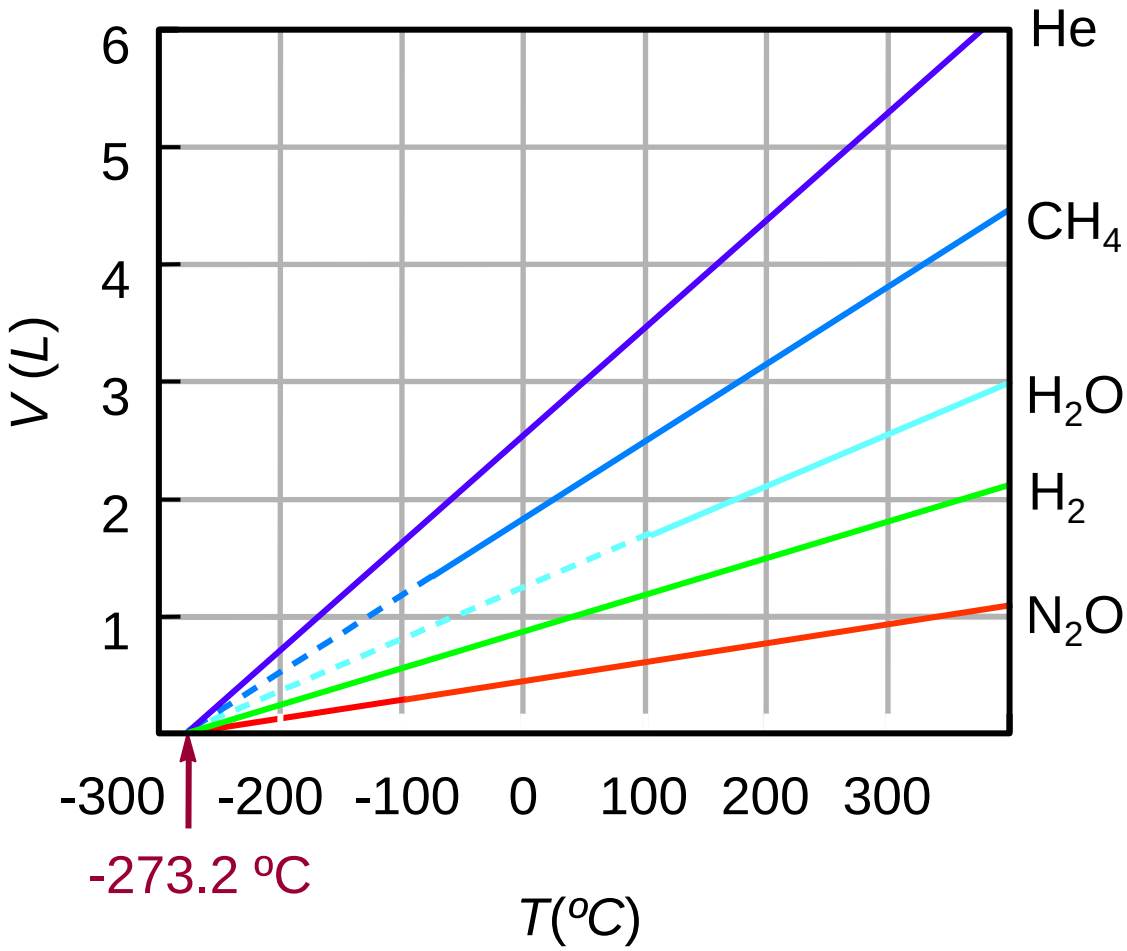
$$massa\ N_2 = 0.0164\ mol \times \frac{28.0\ g}{mol} = 0.460\ g$$

1 mole di Gas (Ideale/Reale) a 0°C



Volume di una mole di gas ideale a condizioni normali (0 °C e 1 *atm*)

Legge di Charles per Gas Reali



Densità e Massa Molare di un Gas Ideale

La Densità è la massa per unità di volume.

Si può recuperare la densità del gas riarrangiando l'equazione dei gas ideali:

$$PV = nRT$$

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \qquad (\frac{n}{V} \text{ ha unità } \frac{mol}{L})$$

moltiplicando i lati dell'equazione per il peso molecolare (PM)

$$\frac{n(PM)}{V} = \frac{P(PM)}{RT} \qquad \frac{n(PM)}{V} \text{ ha le unità della densità: } \frac{mol \times \frac{g}{mol}}{L}$$

$$d = \frac{P(PM)}{RT}$$

riarrangiando, si può calcolare il peso molecolare dalla densità del gas:

$$\text{(peso molecolare)} = \frac{RTd}{P}$$

Esempio

Nella tecnica del bulbo di Dumas per determinare il peso molecolare di un liquido sconosciuto, si vaporizza il campione di un liquido che bolle sotto i 100 ^oC in un bagno ad acqua e si determina la massa di vapori richiesti per riempire il bulbo. Dai seguenti dati, calcolare il peso molecolare del liquido sconosciuto: massa del vapore sconosciuto, 1.012 *g*; volume del bulbo, 354 cm^3; pressione, 742 *torr*; temperatura, 99 ^oC.

$$\textbf{(peso molecolare)} = \frac{RTd}{P} = \frac{0.08206 \dfrac{L\ atm}{K\ mol} \times 372\ K \dfrac{1.012\ g}{0.354\ L}}{\dfrac{742\ torr}{760 \dfrac{torr}{atm}}} = 89.4\ \frac{g}{mol}$$

Stechiometria di Reazioni Implicanti Gas

- **L'ipotesi di Avogadro dice** che volumi uguali di gas alla stessa temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole.
- **Applicazione alla stechiometria**: i coefficienti nelle equazioni bilanciate possono rappresentare i **volumi delle sostanze** gassose come anche le moli o le molecole.
  - ***Esempio*:** $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$

    Ad una certa temperatura e pressione, 1 *L* di $N_2(g)$ reagisce con 3 *L* di $H_2(g)$ a produrre 2 *L* $NH_3(g)$.

    Si possono scrivere equivalenze o rapporti stechiometrici tra **volumi**

    1 *L* $N_2(g) \rightleftarrows$ 3 *L* $H_2(g)$

    3 *L* $H_2(g) \rightleftarrows$ 2 *L* $NH_3(g)$ ecc.

Esempio

- Quale volume di $NH_3(g)$ si produce a 1.00 *atm* e 0.00 ^oC da 10.0 *L* $N_2(g)$ a 150 ^oC e 800 *torr* e 18.0 *L* $H_2(g)$ a 200 ^oC e 350 *torr*?
- Un modo per risolvere il problema è di convertire il*V* di $N_2(g)$ e $H_2(g)$ ad una comune *T* e *P*: Si usi la *T* e *P* a cui si forma il prodotto $NH_3(g)$.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\text{per } N_2: \frac{800\ torr \times 10\ L}{423\ K} = \frac{760\ torr \times V_{N_2}}{273\ K}$$

$$V_{N_2} = \frac{800\ torr \times 10\ L \times 273\ K}{423\ K \times 760\ torr} = 6.79\ L$$

$$\text{per } H_2: \frac{350\ torr \times 18\ L}{473\ K} = \frac{760\ torr \times V_{H_2}}{273\ K}$$

$$V_{H_2} = \frac{350\ torr \times 18\ L \times 273\ K}{473\ K \times 760\ torr} = 4.78\ L$$

$$\text{dalla stechiometria: } \frac{3\ L\ H_2}{1\ L\ N_2} \times 6.79\ L\ N_2 = 20.4\ L\ H_2$$

poiché ci sono solo $4.78\ L\ H_2$, questo è l'agente limitante

$$\text{dalla stechiometria: } \frac{2\ L\ NH_3}{3\ L\ H_2} \times 4.78\ L\ H_2 = 3.19\ L\ NH_3$$

Un altro modo di risolvere il problema sarebbe quello di convertire i volumi in moli, calcolare il numero di moli di NH_3 prodotte e convertirle in litri di NH_3 a 1.00 *atm* e 0.00 ^oC.

Esempio (2)

- Calcolare il volume di gas prodotto in una reazione chimica.

  Quale volume di H_2 a 25 ^oC e 610 *torr* si produce da 3.00 *g* di Zn?

  $$Zn + 2\ HCl(aq) \rightleftarrows ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

$$1\ mol\ H_2 \Leftrightarrow 1\ mol\ Zn$$

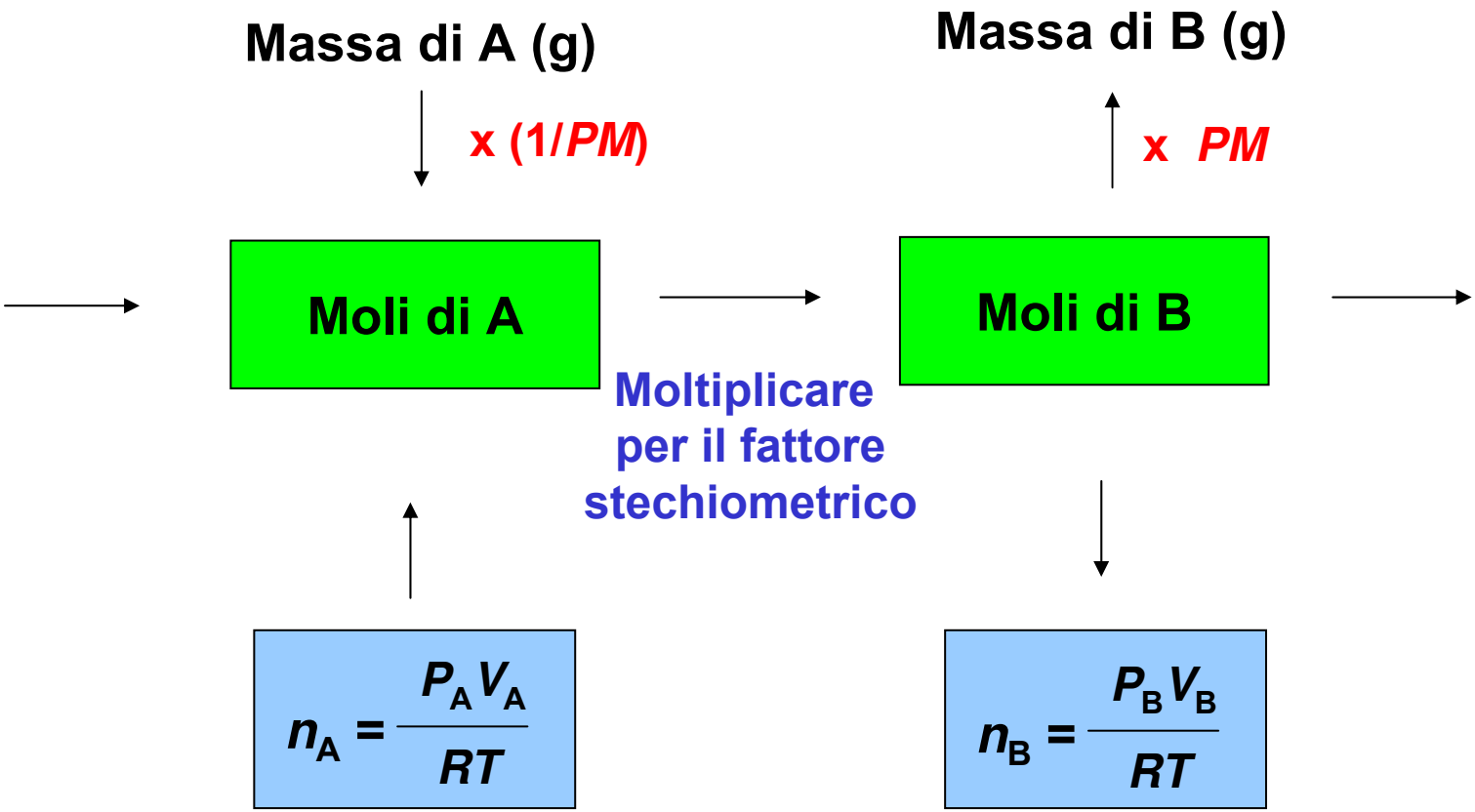
$$mol\ Zn = \frac{3.00\ g\ Zn}{65.39\ \frac{g\ Zn}{mol\ Zn}} = 0.0459\ mol\ Zn$$

$$0.0459\ mol\ Zn \times \frac{1\ mol\ H_2}{1\ mol\ Zn} = 0.0459\ mol\ H_2$$

$$PV = nRT$$

$$V_{H_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{0.0459\ mol \times 0.08206\ \frac{L\ atm}{K\ mol} \times 298\ K}{\frac{610\ torr}{760\ \frac{torr}{atm}}} = 1.40\ L\ H_2$$

Leggi dei Gas e Stechiometria



Miscele di Gas e Pressioni Parziali

- **La pressione parziale di un gas** è la pressione che sarebbe esercitata da un singolo gas in una miscela di gas in assenza degli altri.
- **La Legge di Dalton delle Pressioni Parziali dice** che la pressione totale esercitata da una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali di ciascun gas nella miscela.

$$P_{totale} = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots$$

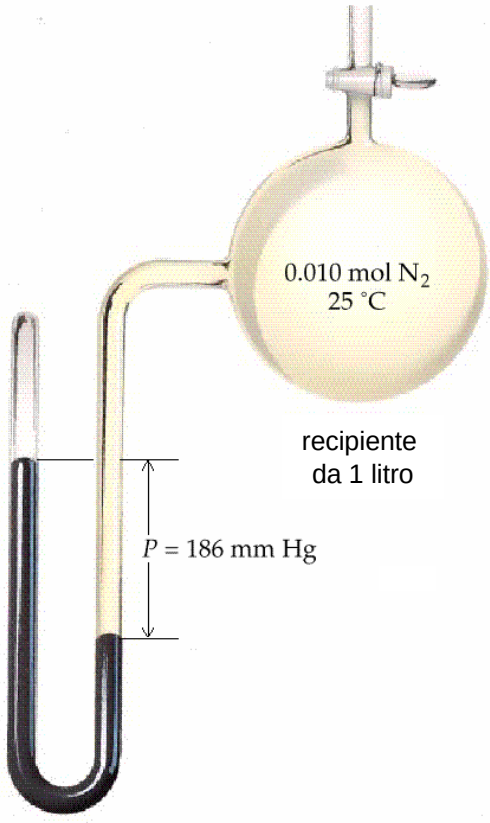
  - **L'equazione sussiste perché ogni gas ideale in una miscela si comporta indipendentemente - ogni molecola ha comportamento identico.**
  - **Se ogni gas nella miscela si comporta da gas ideale**

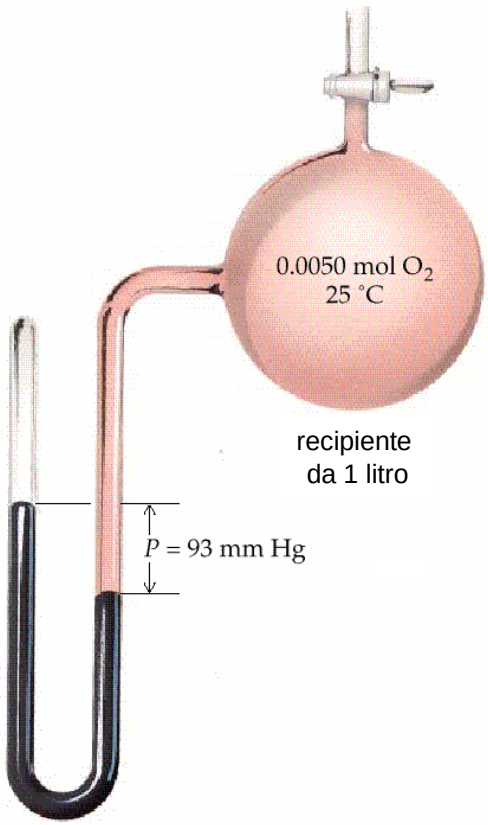
$$P_1 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right),\ P_2 = n_2\left(\frac{RT}{V}\right),\ P_3 = n_1\left(\frac{RT}{V}\right),\ ecc.$$

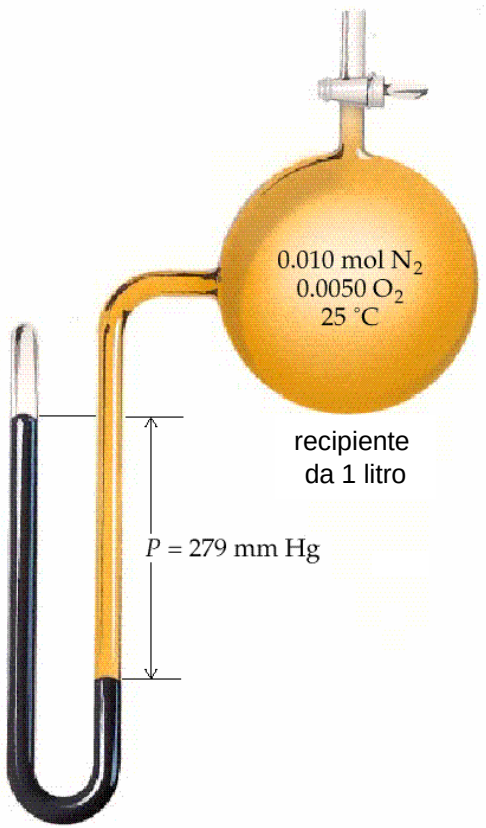
In una miscela, tutti i gas sono alla stessa T e sono contenuti nello stesso V

$$P_{totale} = (n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)\frac{RT}{V} = n_{totale}\frac{RT}{V}$$

Miscele di Gas







Miscele di Gas e Pressioni Parziali (2)

Esempio:

Quale è la pressione totale esercitata da una miscela di 2.00 *g* H_2 e 8.00 *g* di N_2 a 273 *K* in un contenitore di 10.0 *L*?

$$P_{totale} = n_{totale}\frac{RT}{V}$$

trovare il numero di moli di ciascun gas

$$n_{H_2} = \frac{2.00\ g\ H_2}{2.00\ \frac{g\ H_2}{mol\ H_2}} = 1.00\ mol\ H_2$$

$$n_{N_2} = \frac{8.00\ g\ N_2}{28.00\ \frac{g\ N_2}{mol\ N_2}} = 0.286\ mol\ H_2$$

$$P_{totale} = (1.00 + 0.286)\text{mol}\ \frac{0.08206\ \frac{\text{L atm}}{\text{K mol}} \times 273\ \text{K}}{10.0\ \text{L}} = 2.88\ \text{atm}$$

incidentalmente

$$P_{H_2} = 1.00\ mol\ H_2\ \frac{0.08206\ \frac{L\ atm}{K\ mol} \times 273\ K}{10.0\ L} = 2.24\ atm$$

$$P_{N_2} = 0.286\ mol\ N_2\ \frac{0.08206\ \frac{L\ atm}{K\ mol} \times 273\ K}{10.0\ L} = 0.64\ atm$$

$$P_{totale} = 2.24\ atm + 0.64\ atm = 2.88\ atm$$

Pressioni Parziali e Frazioni Molari

- **Il rapporto tra la pressione parziale di un gas e la pressione totale di una miscela fornisce il rapporto tra le moli di un gas e le moli totali di gas nella miscela.**

$$\frac{P_1}{P_{totale}} = \frac{n_1 \dfrac{RT}{V}}{n_{totale} \dfrac{RT}{V}} = \frac{n_1}{n_{totale}} = \chi_1$$

$$P_1 = \left(\frac{n_1}{n_{totale}} \right) P_{totale} = \chi_1 P_{totale}$$

- **χ_1 è la frazione molare del gas 1 nella miscela**
- **La pressione parziale di un gas è la frazione molare per la pressione totale.**

Esempio: La pressione totale di un ambiente è 1220 *torr* e la miscela di gas è composta da 82 *moli* percento di N_2, 12 *moli* percento di Ar e 6.0 *moli* percento di CH_4. Quale è la pressione parziale di ciascun gas?

$$P_{N_2} = \chi_{N_2} P_{totale} = 0.82 \times 1220\ torr = 1000\ torr$$

$$P_{Ar} = \chi_{Ar} P_{totale} = 0.12 \times 1220\ torr = 146\ torr$$

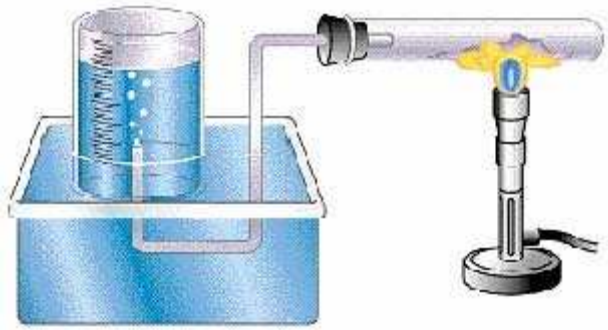
$$P_{CH_4} = \chi_{CH_4} P_{totale} = 0.06 \times 1220\ torr = 73\ torr$$

Raccolta di Gas su Acqua

Un pratica comune di laboratorio è di produrre un gas con certe reazioni chimiche e spostare l'acqua da un contenitore.

- Ciò consente di raccogliere ilgas senza mescolarlo con l'aria
- Il volume dell'acqua spostata permette la determinazione del volume del gas prodotto nella reazione.

- Tuttavia, il gas è saturo di vapore
- Se il gas è raccolto in questo modo la *P* della miscela gas/vapore acqueo è la P atmosferica



$P_{atm} = P_{gas} + P_{acqua}$ $P_{gas} = P_{atm} - P_{acqua}$

P_{acqua} è la tensione di vapore dell'acqua alla *T* del sistema

Esempio

NH_4NO_2 si può decomporre dando $N_2(g)$. Un campione di NH_4NO_2 fu decomposto e si raccolse su acqua a 26 ℃ e 745 *atm.* un volume di 511 *ml* N_2. Quanti grammi di NH_4NO_2 sono stati decomposti?

$$NH_4NO_2(s) \rightleftarrows N_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$P_{N_2} = P_{atm} - P_{acqua} = 745\ torr - 25\ torr = 720\ torr$$

$$PV = nRT$$

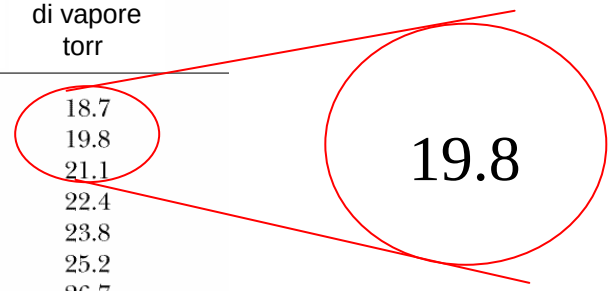
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{\frac{720\ torr}{760\frac{torr}{atm}} \times 0.511\ L}{0.08206\frac{L\ atm}{K\ mol} \times 299\ K} = 0.01980\ mol\ N_2$$

$$massa\ NH_4NO_2 = 0.01980\ mol\ N_2 \times \frac{1\ mol\ NH_4NO_2}{1\ mol\ N_2} \times 64.0\frac{g}{mol} = 1.27\ g$$

Tensione di Vapore dell'Acqua a Varie Temperature (*torr*)

TABELLA Tensione di Vapore dell'Acqua a Varie Temperature

Temperatura ℃	Tensione di vapore torr	Temperatura ℃	Tensione di vapore torr
−10	2.1	21	18.7
−9	2.3	22	19.8
−8	2.5	23	21.1
−7	2.7	24	22.4
−6	2.9	25	23.8
−5	3.2	26	25.2
−4	3.4	27	26.7
−3	3.7	28	28.3
−2	4.0	29	30.0
−1	4.3	30	31.8
0	4.6	31	33.7
1	4.9	32	35.7
2	5.3	33	37.7
3	5.7	34	39.9
4	6.1	35	42.2
5	6.5	36	44.6
6	7.0	37	47.1
7	7.5	38	49.7
8	8.0	39	52.4
9	8.6	40	55.3
10	9.2	41	58.3
11	9.8	42	61.5
12	10.5	43	64.8
13	11.2	44	68.3
14	12.0	45	71.9
15	12.8	46	75.7
16	13.6	47	79.6
17	14.5	48	83.7
18	15.5	49	88.0
19	16.5	50	92.5
20	17.5		



Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas

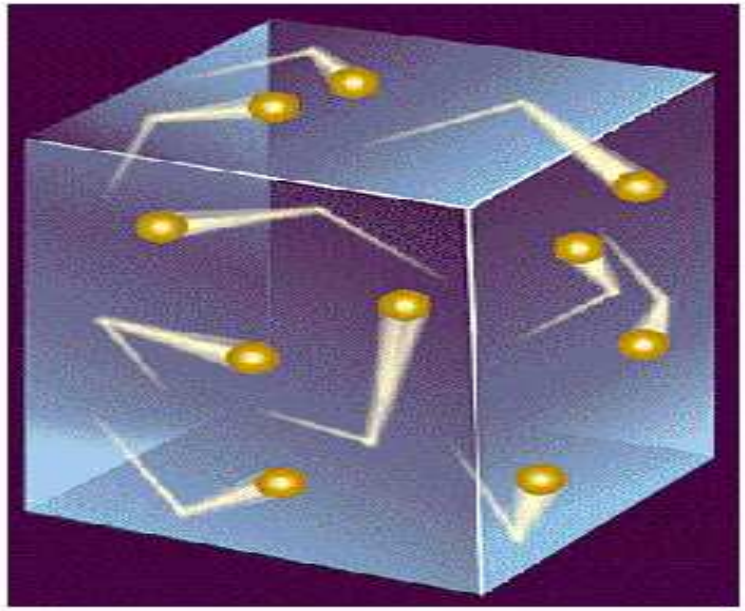
Spiega perché i gas seguono le leggi precedentemente descritte.

- **Postulati della teoria**
  - I gas sono costituiti da un grande numero di molecole che sono in costante e casuale movimento.
  - Il volume delle molecole di gas è trascurabile in confronto al volume totale del contenitore.
  - Le forze attrattive e repulsive tra le molecole di gas sono trascurabili
  - Le collisioni tra molecole di gas sono perfettamente elastiche: per collisione le molecole scambiano energia, ma la loro energia media è costante a temperatura costante e non varia nel tempo.
  - L'energia cinetica media delle molecole di gas è proporzionale alla temperatura assoluta e indipendente dal tipo di molecola di gas.

Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas

La teoria cinetica molecolare fornisce una comprensione della pressione e della temperatura a livello molecolare.

La pressione di un gas deriva dal numero di collisioni per unità di tempo sulle pareti del contenitore.

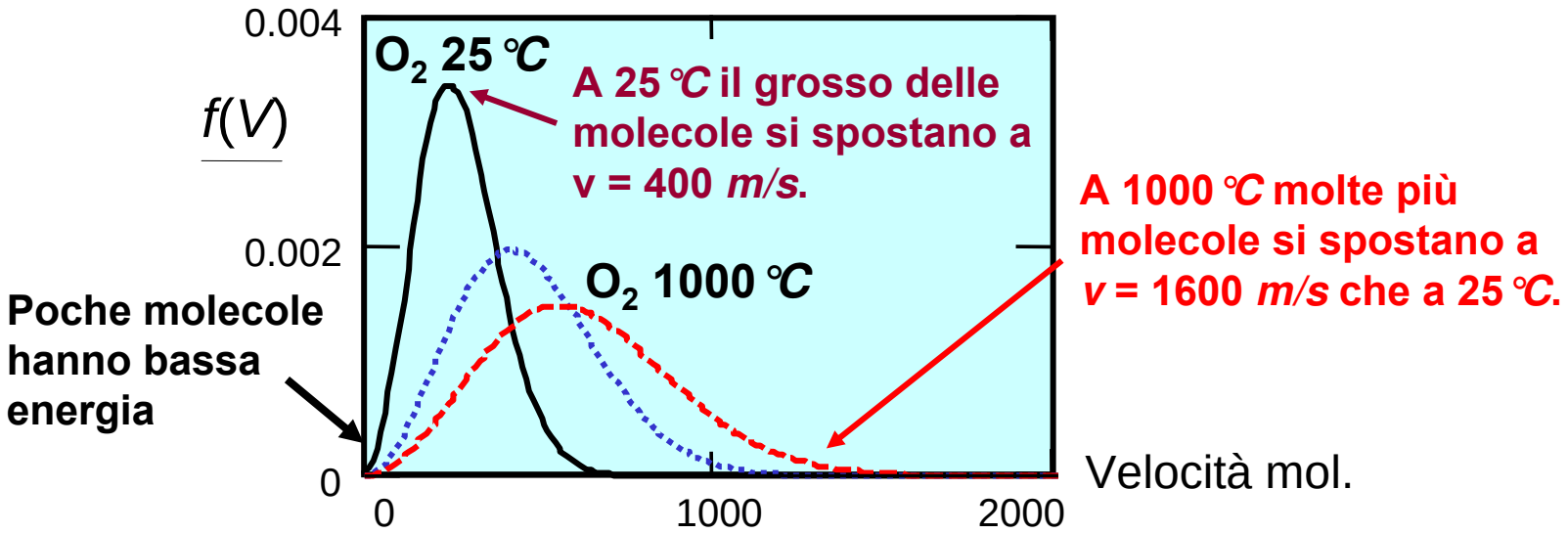


Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas

- Quanto forti sono le collisioni molecole/parete.
- Le molecole di gas hanno una energia cinetica media.
- Ogni molecola possiede una diversa energia.
- In qualsiasi campione di gas si ha una distribuzione delle singole energie delle molecole di gas.
- Al crescere della temperatura, l'energia cinetica media delle molecole di gas aumenta – la distribuzione si sposta verso velocità superiori.

Distribuzione delle Velocità Molecolari

- Non tutte le molecole possiedono la stessa velocità - esiste una distribuzione nelle velocità delle molecole in un gas a T costante.
- Se la temperatura aumenta la distibuzione si sposta verso velocità superiori.
- La velocità quadratica media (*qm*) è la velocità di una molecola che possiede una energia cinetica media.



Distribuzione di Boltzmann per l'Azoto Molecolare a Varie Temperature

$$f(v) := 4\cdot\pi\cdot\left(\frac{m1}{2\cdot\pi\cdot k\cdot T1}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot v^2\cdot\exp\left(\frac{-v^2\cdot m1}{2\cdot T1\cdot k}\right)$$

Dove le costanti valgono:

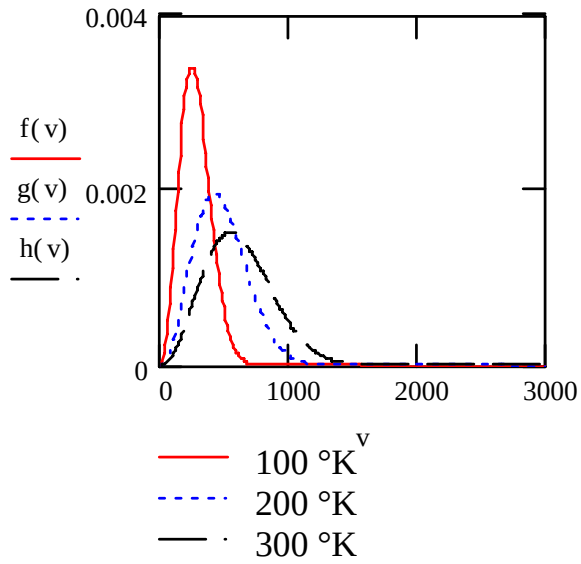
Unità di massa atomica: $1.6605402\cdot 10^{-27}\cdot kg$

Costante di Boltzmann: $k := 1.38065810^{-23}\cdot\frac{joule}{K}$

PM = 28.02 u.m.a. $\quad m1 := \frac{28.01\cdot 10^{-3}}{\left(6.023\cdot 10^{23}\right)}$

$4\cdot\pi\cdot\left(\frac{m1}{2\cdot\pi\cdot k\cdot T1}\right)^{\frac{3}{2}} = 1.56\times 10^{-7}$ $\quad \left(\frac{m1}{2\cdot T1\cdot k}\right) = 1.684\times 10^{-5}$

T1 = 100K, 200K, 300K



Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (2)

- La velocità quadratica media (*qm*) è la radice quadrata della somma dei quadrati delle velocità delle molecole in un campione di gas.
- L'energia cinetica media si calcola dalla velocità *qm* ($\varepsilon = 1/2\ mu^2$)
- ***m*** è costante per un certo gas, per cui se si aggiunge energia ad un gas, ***u*** deve aumentare.
- **La pressione è causata dalle collisioni con le pareti del recipiente**
  - Più velocemente si muovono le molecole maggiore sarà la forza di collisione con le pareti del recipiente.
  - Più velocemente si muovono le molecole più spesso esse collideranno con le pareti del recipiente.
- **La temperatura è una misura dell'energia cinetica media di un gas.**
  - Più alta è la temperatura più velocemente si muovono le molecole.

$$(\varepsilon)_{media} = \frac{3}{2}RT$$

Relazione Velocità *qm* - Temperatura

$$F_i \propto \text{impulso}$$

$$P \propto \text{impulso} \times \text{velocità}$$

$$\text{impulso} \propto m \cdot \bar{v}, \quad \text{velocità} \propto \text{no. di molecole} \times \text{velocità media}$$

$$m \cdot \bar{v} \times \frac{N}{V} \bar{v}$$

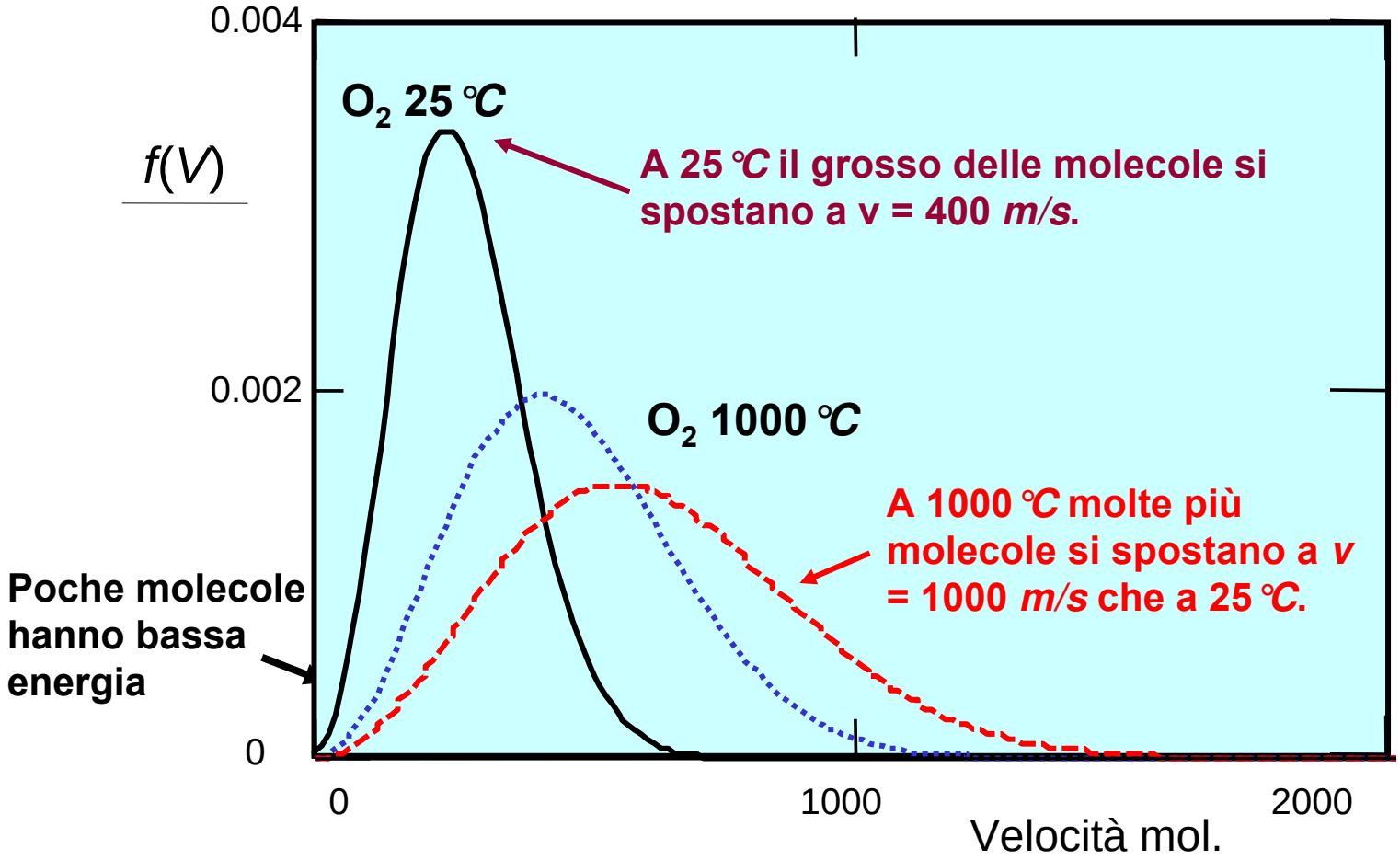
$$P \propto m\bar{v}^2 \frac{N}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} N_{AV} m\bar{v}^2 = RT$$

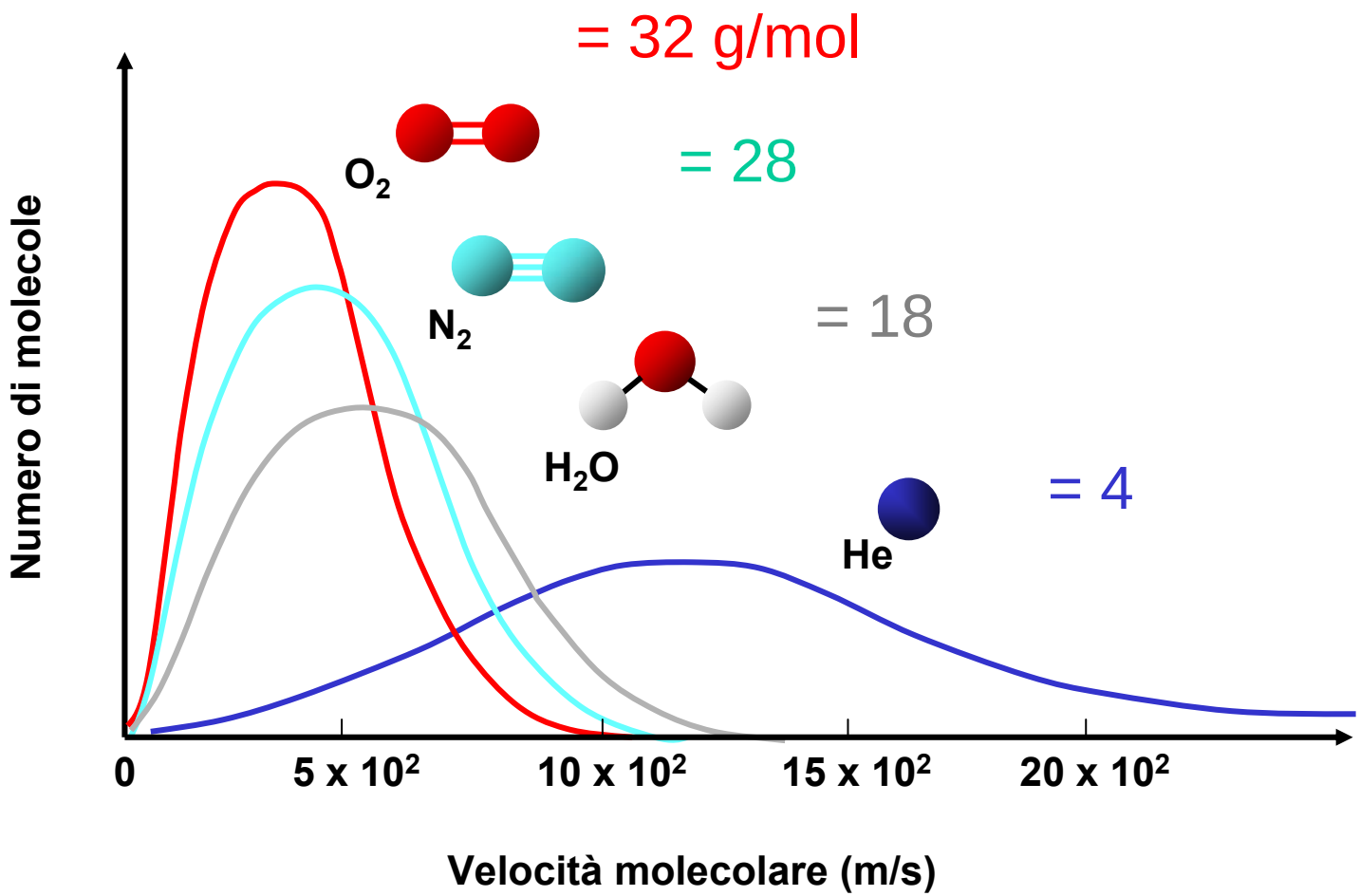
$$PV = \frac{1}{3} M_{molare} \bar{v}^2 = RT$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3RT}{M_{molare}} = kT$$

Curve di Maxwell-Boltmann
Distribuzione delle Velocità: $\propto$ T

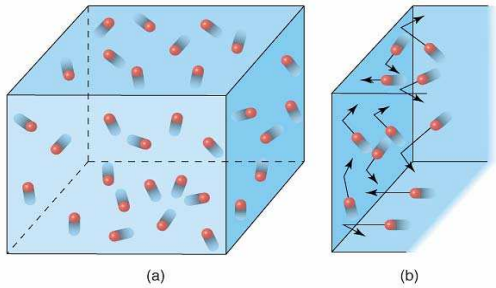


Influenza del Struttura Molecolare sulla Distribuzione delle Velocità: ∝ 1/PM

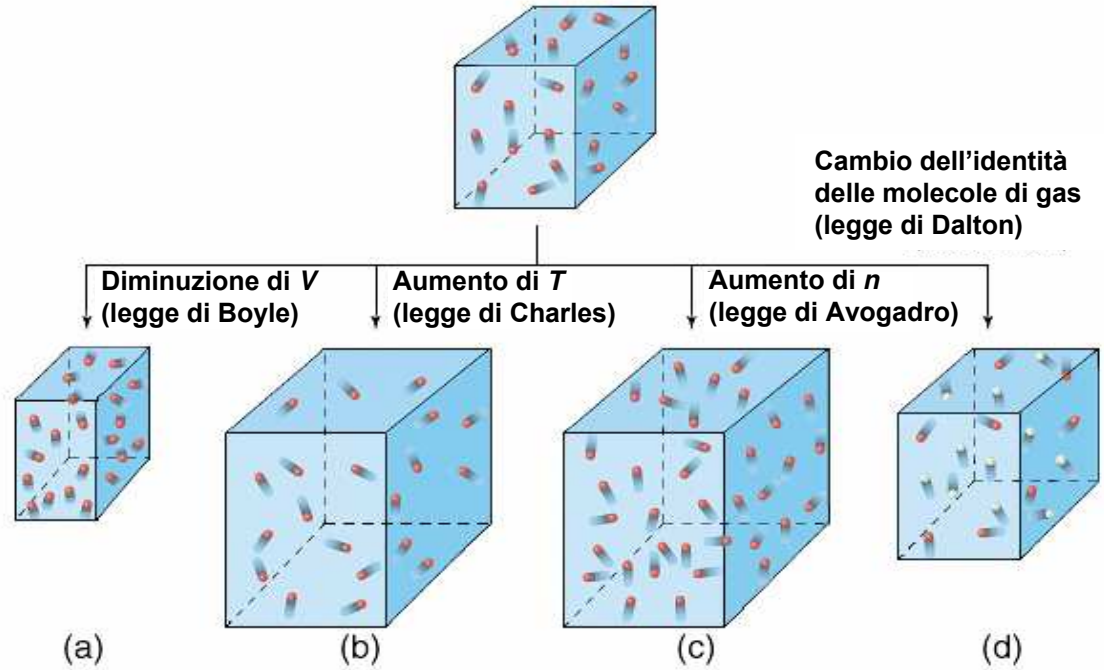


Leggi dei Gas Ideali e TCM

Il gas è un grande insieme di particelle che caoticamente si muovono in un volume (spazio per lo più vuoto`



Le collisioni con la parete esercita una forza per unità di area → Pressione



Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (3)

- **Spiegazione della Legge di Boyle - Relaz. Pressione - Volume**
  - A T costante le molecole digas hanno una particolare velocità *qm*.
  - Se aumenta il volume del contenitore, aumenta anche la distanza che le molecole percorrono prima di una collisione con la parete.
  - Il numero di collisioni per unità di tempo diminuisce per cui la pressione cala se il volume aumenta.
- **Spiegazione della Legge di Gay-Lussac - Relaz. T - P**
  - A V e T costante, il numero di collisioni per unità di tempo con le pareti è costante per cui la pressione è costante.
  - Se la temperatura aumenta a V costante, l'energia cinetica, ed anche la velocità *qm* delle molecole di gas aumenta.
  - Il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo aumenta e la forza delle collisioni aumenta per cui P cresce al crescere di T.

Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (4)

- **Spiegazione della Legge di Legge di Charles - Relaz. V - T**
  - Aumentando T un gas ad una certa pressione aumenta l'energia cinetica media delle molecole di gas e perciò la velocità *qm*.
  - Questo fa aumentare il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo e aumenta la forza delle collisioni.
  - Per mantenere *P* costante *V* deve aumentare per aumentare la distanza che le molecole percorrono tra le collisioni e ridurre il numero di collisioni con le pareti per unità di tempo.
  - Perciò, *V* aumenta con la temperatura a pressione costante.

- **Spiegazione della Legge di Avogadro - Relaz. V - n**
  - Aumentando il numero di molecole in un contenitore a *T* costante aumenterà il numero di collisioni per unità di tempo con le pareti.
  - Per mantenere *P* costante, il *V* del contenitore deve aumentare per mantenere il numero di collisioni con la pareti costanti.

Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (5)

- **Siccome L'energia cinetica media delle molecole di gas =** $1/2mu^2$

  due gas differenti con differenti valori di *m* alla stessa *T*, e quindi alla stessa ε

$$\varepsilon_1 = 1/2\, m_1 u_1^2 = 1/2\, m_2 u_2^2 = \varepsilon_2 \qquad \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

poiché la massa molare è proporzionale alla massa molecolare

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_2}{(\text{massa molare})_1}}$$

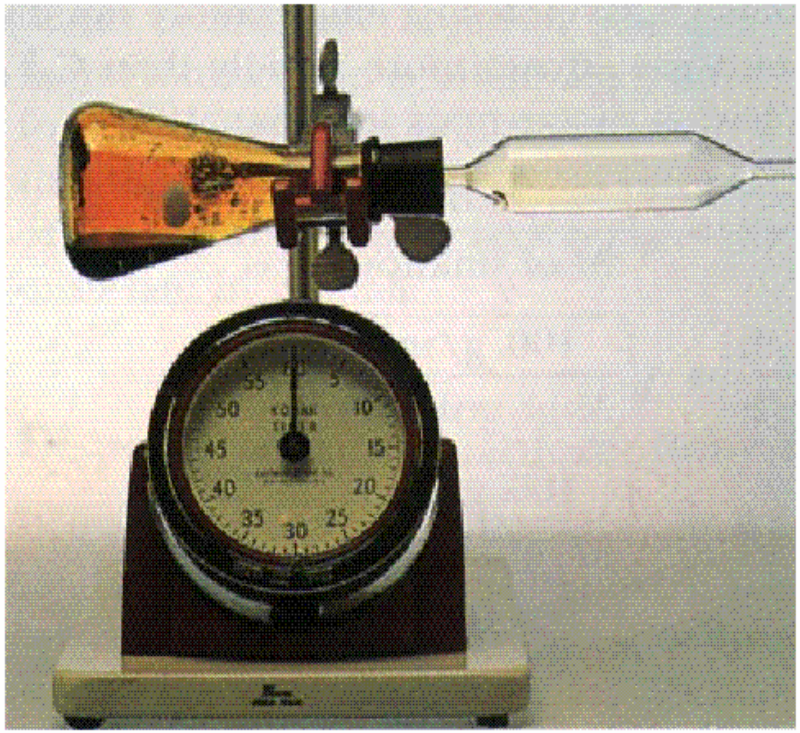
e si può dimostrare

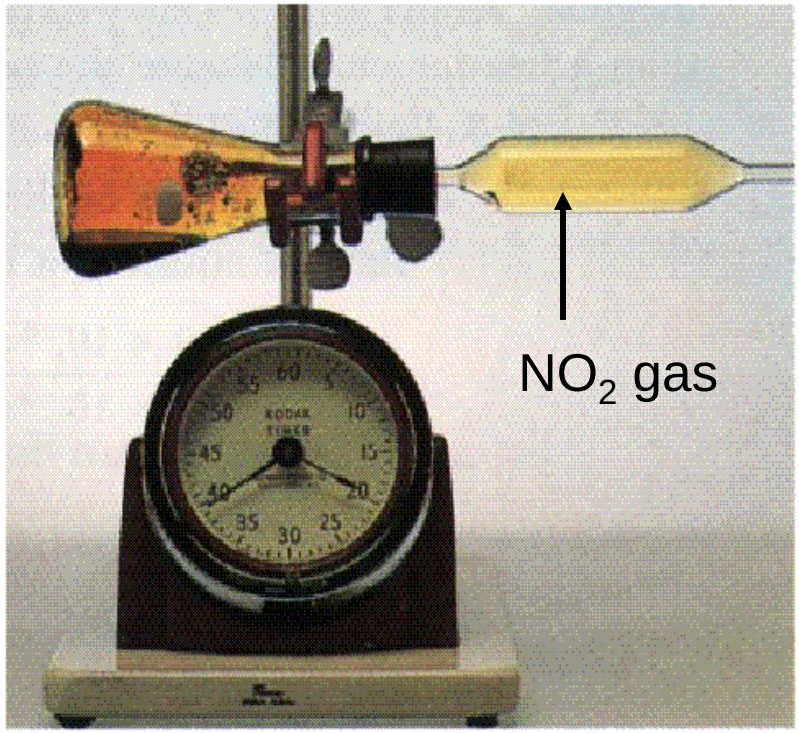
$$u = \sqrt{\frac{3RT}{(\text{massa molare})}}$$

Per una certa T, maggiore è la massa molare, più bassa è la velocità *qm*.

Diffusione ed Effusione

La diffusione è il mescolamento di due o più gas a seguito del movimento caotico delle molecole, l'effusione è analoga ma si verifica da un sottile buco.





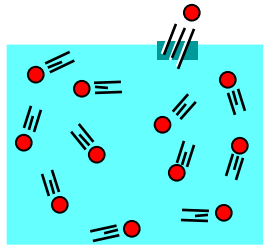
Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (6)

- **Legge di Graham della Effusione:** l'effusione è il passaggio di molecole di gas attraverso un piccolo orifizio da una zona a pressione elevata al vuoto.
  - Maggiore è la velocità*qm* delle molecole maggiore è la velocità di diffusione.

Velocità di diffusione = *r* x *u*

Per due gas:

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_2}{(\text{massa molare})_1}}$$



Esempio: H_2 diffonde 2.9 volte più velocemente di un gas sconosciuto alla stessa temperatura. Quale è la massa molare di questo gas?

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{2.9}{1} = \sqrt{\frac{(\text{massa molare})_{\text{sconosciuto}}}{2.0\,\frac{g}{mol}}}$$

$$(\text{massa molare})_{\text{sconosciuto}} = \left(\frac{2.9}{1}\right)^2 2.0\,\frac{g}{mol} = 17\,\frac{g}{mol}$$

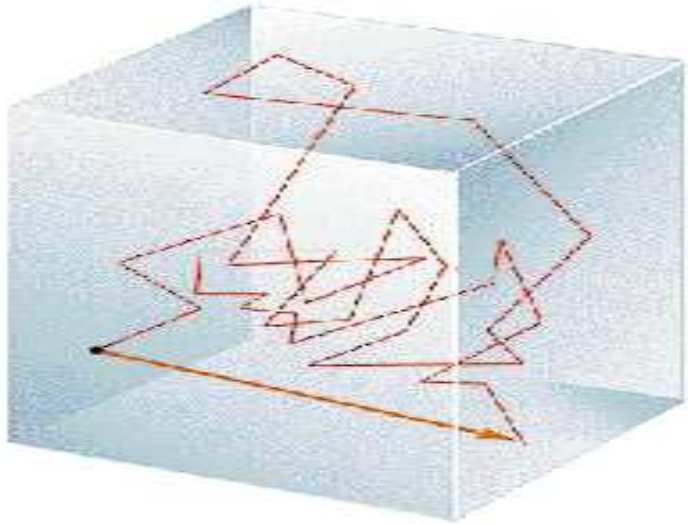
Teoria Cinetica-Molecolare dei Gas (7)

- **Diffusione e Libero Commino Medio**
  - **La Diffusione** è il processo per cui le molecole si muovono da un'area di alta concentrazione ad un area di concentrazione inferiore.
  - La velocità di diffusione può essere approssimata dalla legge di Graham
  - La diffusione non è istantanea anche se le velocità*qm* sono migliaia di *metri/secondo* in quanto le molecole di gas in condizioni "normali" subiscono molte collisioni al secondo - ~ $10^{10}/s$ a 1 *atm* e 25 ^{o}C.
  - La distanza media percorsa dalle molecole tra una collisione e l'altra in condizioni "normali" è di 10 *nm*. Questo è il **libero cammino medio.**

$$\frac{\text{Distanza percorsa dal gas 1}}{\text{Distanza percorsa dal gas 2}} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

Diffusione e Libero Cammino Medio

A livello del mare, il libero camino medio è ~ 6 x 10^{-6} *cm*.

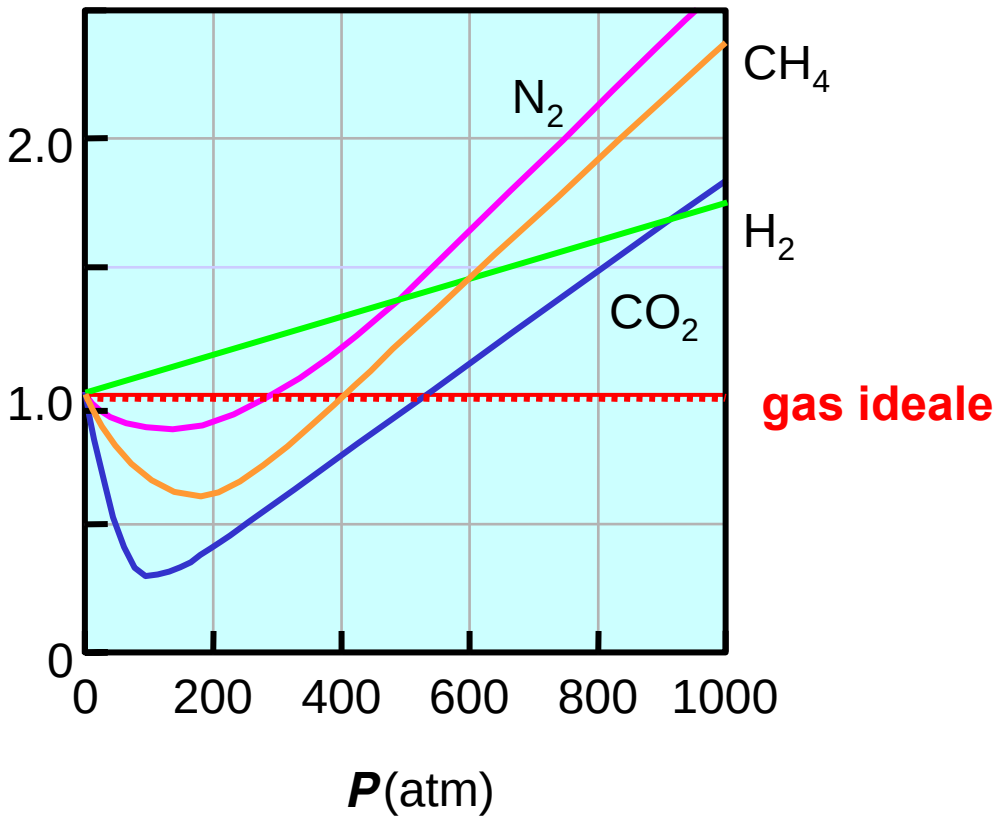


Gas Reali
Deviazioni dal Comportamento Ideale

- Ad **alte pressioni**, le molecole di gas sono abbastanza vicine che:
  - il loro volume non è più una piccola frazione del volume occupato.
  - le forze attrattive tra le molecole di gas diventano importanti.
    - L'attrazione tra le molecole alle pareti del contenitore con le altre riduce la forza di impatto di queste con la parete e perciò si riduce *P*.
      - Questo abbassa *PV/RT* sotto il valore atteso di 1
      - A pressioni molto alte, il volume molecolare aumenta il termine *PV/RT* sopra il valore atteso perché le molecole di gas non sono molto comprimibili.
- A **basse temperature**, le molecole di gas non possiedono altrettanta energia cinetica di quella che hanno ad alte temperature.
  - E' sempre più difficile per le molecole a bassa temperatura superare le forze attrattive e il termine *PV/RT* risulta minore dell'atteso a basse *P*.
  - Ad alte *T* e *P*, *PV/RT* è superiore al suo valore ideale perché il volume delle molecole di gas diventa importante.

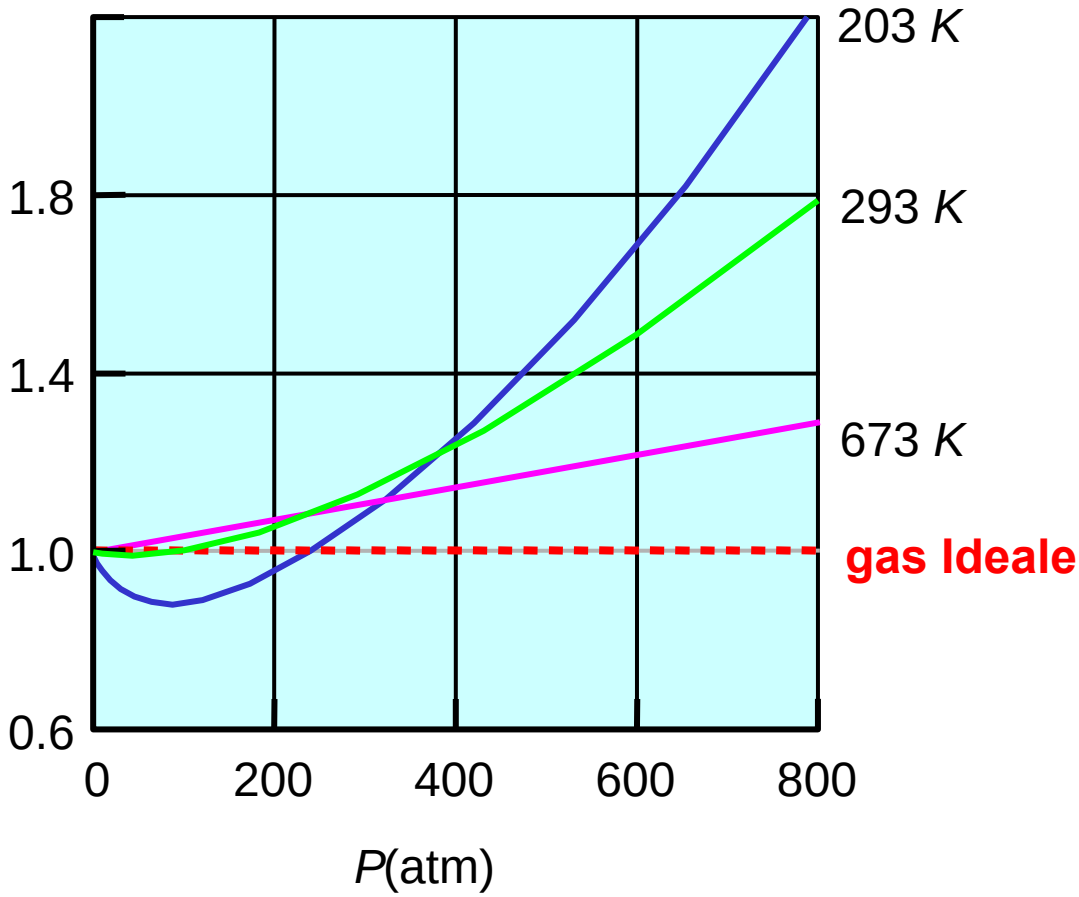
Fattore di Compressibilità - Deviazione dall'Idealità ad Alte Pressioni

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

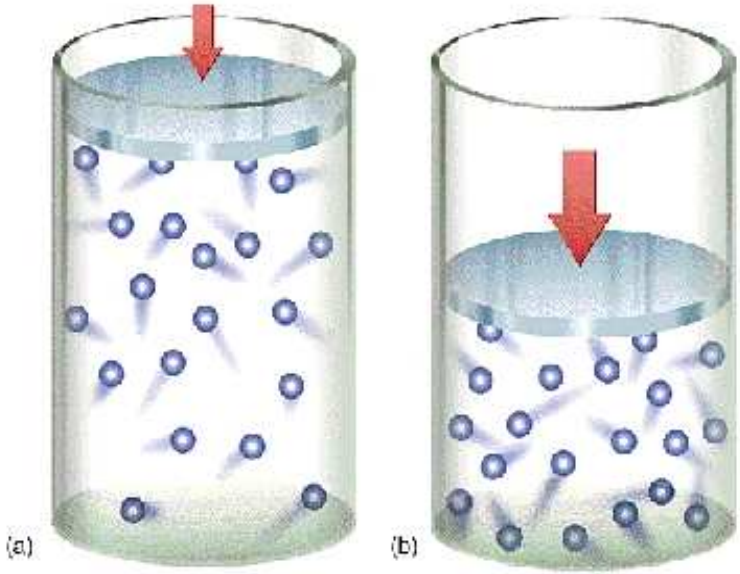


Fattore di Compressibilità - Non Idealità alle Basse Temperature

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$



Gas Reali
Deviazioni dal Comportamento Ideale



- **Le attrazioni tra le molecole riducono il volume a bassa *T***
- **Ad alte pressioni il volume intrinseco delle molecole non è più trascurabile.**

Gas Reali
Equazione di Stato di van der Waals

- Si parte dalla legge dei gas ideali PV = nRT
- Si corregge tale equazione per l'effetto del volume molecolare (covolume) e per l'attrazione tra le molecole:

$$\left(P + a\frac{N^2}{V^2} \right) \cdot \left(V - nb \right) = nRT \qquad \text{o} \qquad P = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2}$$

Il volume in cui le molecole sono libere di muoversi è diminuito rispetto al *V* complessivo del volume per mole di molecole gas (~ *b*) per *n*

La pressione è diminuita a seguito delle attrazioni tra le molecole ad alta *P*. Per coppie di molecole interagenti l'effetto varia come il quadrato della densità molare. Il valore di *a* indica quanto fortemente le molecole di un gas si attraggono tra loro.

Applicazioni della Legge di van der Vaals

Esempio: 1.000 *mole* di gas ideale a 22.41 *L* e 0.00 ^oC esercita una pressione di 1.000 *atm*. Usare l'equazione di van der Waals per calcolare la pressione di 1.000 *moli* di Cl_2 gassoso a 22.41 *L* e 0.00 ^oC. (a = 6.49 $L^2\,atm/mol^2$ e b = 0.0562 *L/mol*)

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{1.000\ mol \times 0.08206\ \frac{L\ atm}{K\ mol} \times 273\ K}{22.41\ L - 1.000\ mol \times 0.0562\ \frac{L}{mol}} - \frac{(1.000\ mol)^2 \times 6.49\ \frac{L^2 atm}{mol^2}}{(22.41\ L)^2}$$

$$P = 1.003\ atm - 0.013\ atm = 0.990\ atm$$

Il valore di 1.003 *atm* include: a) una correzione della pressione per il covolume e b) una correzione della pressione per l'attrazione molecolare.

L'attrazione molecolare tra le molecole di Cl_2 a 1 *atm* e 0.0 ^oC è la ragione principale per cui questo gas devia dall'idealità.

Costanti di van der Waals di Alcuni Gas

- **"a" e "b" hanno valori specifici per particolari gas.**
- **Per es. "a" è maggiore per un gas che possiede rilevanti forze IM**
- **"b" aumenta con la dimensione molecolare.**
- **Come a $\rightarrow$ 0, b $\rightarrow$ 0, l'equazione di van der Waals si avvicina a *PV* = *nRT*.**
- **Minori sono "a" e "b", più il gas si avvicina al comportamento ideale.**
- **La legge dei gas ideali generalmente dà risultati decenti a bassa *P* e alta *T*.**

Gas	a (atm L^2/mol^2)	b (L/mol)
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H_2	0.244	0.0266
N_2	1.39	0.0391
O_2	1.36	0.0318
Cl_2	6.49	0.0562
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428
NH_3	4.17	0.0371
H_2O	5.46	0.0305

La Fase Liquida e le Isoterme di van der Waals

Le isoterme sono riportate usando le variabili ridotte ($X/X_{critica}$):

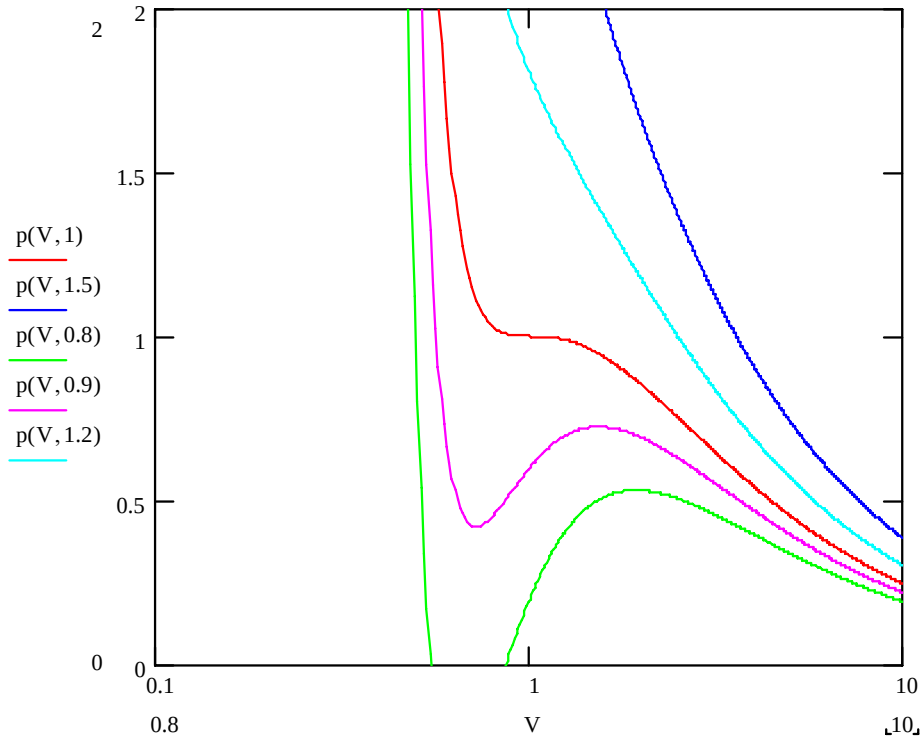
$p_r = p/p_c$, $V_r = V_m/V_c$, $T_r = T/T_c$.

$$p(V,T) := \frac{8\cdot T}{3\cdot V - 1} - \frac{3}{V^2}$$

$V := 0.41, 0.42 .. 10$ Intervallo dei volumi ridotti.

T Temperatura ridotta scelta

La pressione ottenuta è la pressione ridotta in funzione del volume ridotto per la temperatura ridotta scelta.



Esercizi sui Gas

1. Un campione di gas propano è introdotto in un recipiente di 600-*mL* a 1200 *Torr* e 22.0 ℃. Il gas viene scaldato a 35.0 ℃ e lasciato espandere finché raggiunge la pressione atmosferica. Quale volume occuperà?

***Soluzione*:**

$$= 600 mL \cdot \frac{1200 torr}{760 torr} \cdot \frac{(35.0 + 273.2 K)}{(22.0 + 273.2 K)} = 989 mL$$

(Il volume cresce al diminuire della pressione e al crescere della temperatura)

2. Quante moli di azoto ci sono in 16.7 *kg* di questo gas? Quale volume occuperanno a STP?

***Soluzione*:**

$$= 16.7\,\boldsymbol{kg} \cdot \frac{1000\,\boldsymbol{g}}{1\,\boldsymbol{kg}} \cdot \frac{1\,\boldsymbol{mol}}{28.0\,\boldsymbol{g}} = 596\,\boldsymbol{mol}$$

$$596\,\boldsymbol{mol} \cdot 22.4\,\boldsymbol{L/mol} = 1.34 \cdot 10^4\,\boldsymbol{L}$$

3. Calcolare la densità dell'azoto a STP e a 0.60 *atm* e 20.0 °C.

***Soluzione*:**

(a) a STP, una mole occupa 22.4 *L* e ha una massa di 28.0 *g*.
Perciò la densità è 28.0 *g*/22.4 *L* = 1.25 ***g/L***

(b) a 0.60 *atm* e 20.0 °C il volume varia da 22.4 *L* a

$$= 22.4L \cdot \frac{1atm}{0.60atm} \cdot \frac{(20.0 + 273.2K)}{273.2K} = 40.1L$$

La massa non varia, per cui la densità vale:

$$= \frac{28.0g}{40.1L} = 0.699g/L$$

Esercizi sui Gas

4. In un laboratorio si trova un liquido sconosciuto ed uno studente determina che un campione del vapore di quel composto ha una densità tale per cui 0.132 *g* occupano 266 *mL* a 743.2 *torr* e 99.5 °C. Che massa molare possiede il composto?

***Soluzione*:**

Prima trovare quante moli ci sono nel sistema.

(*n = PV/RT*) **P = (743.2/760) *atm* = 0.9779 *atm***

T = 99.5 + 273.2 = 372.7 *K*.

Per cui

$$n = \frac{(0.9779 atm)\cdot(0.266 L)}{0.08206 L\cdot atm\cdot K^{-1}mol^{-1}}\cdot(372.5 K) = 0.00851 mol$$

La massa molare è il rapporto tra massa e numero di moli

0.132 *g*/0.00851 *mol* = *15.5 g/mol*

(ovviamente una determinazione un po' sbagliata)

Esercizi sui Gas

5. Quale volume di biossido di carbonio si produce a STP quando si usano 2.00 *kg* di carbonato di calcio per neutralizzare una fuoriuscita di acido solforico?

Equazione: $CaCO_3 + 2\ H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$

***Soluzione*:**

$$= (\,2000 g\,\mathrm{CaCO_3}\,) \cdot \frac{1 mol\,\mathrm{CaCO_3}}{100.1 g\,\mathrm{CaCO_3}} \cdot \frac{1 mol\,\mathrm{CO_2}}{1 mol\,\mathrm{CaCO_3}} \cdot \frac{22.4 L\,\mathrm{CO_2}}{1 mol\,\mathrm{CO_2}} = 448 L$$

Esercizi sui Gas

6. Un campione di 675 *mL* di idrogeno viene raccolto su acqua a 28^oC e 751 *mmHg* di pressione. La tensione di vapore dell'acqua a 28^oC è 28.3 *mmHg*. (a) Quale sarà la pressione dell'idrogeno nel campione? (b) Quale volume dovrebbe occupare l'idrogeno secco a STP? (c) Quante moli di idrogeno c'erano nel campione? (d) Quanti grammi di idrogeno c'erano nel campione?

Soluzione*: (a) $P_{H2} = P_{tot} - P_{water}$ = (751 - 28.3) *mmHg* = 723 *mmHg

(b) $V_f = V_i (P_i / P_f)(T_f / T_i)$. V_i = 675 mL (il volume totale occupato dalla miscela di gas)

T_i = 301 *K* STP = 273 *K* e 760 *mmHg*

V_f = 675 *mL* (723 *mmHg*/760 *mmHg*)(273/301) = 582 *mL*

(c) Il modo più semplice per rispondere, per gas a STP, è di confrontare il volume con 22.4 *L*.

582 *mL* (a STP) = 0.582 *L*. Quindi 0.582 *L* x 1 *mol*/22.4 *L* = 0.0260 *mol*

(d) Usando il risultato della parte (c), 0.0260 *mol* x 2.016 *g/mol* = 0.0524 *g*

Esercizi sui Gas

7. Una miscela di gas contenente 0.415 *moli* di elio, 0.675 *moli* di neon, e 1.069 *moli* di argon viene immessa in un recipiente di 6.50-*L* a 298 *K*. (a) Quale pressione è esercitata dal gas? (b) Che pressioni parziali avranno i vari gas nella miscela?

Soluzione:

(a) $P_{tot} = n_{tot}\, RT/V$

$n_{tot} = n_{He} + n_{Ne} + n_{Ar}$ = 0.415 *mol* + 0.675 *mol* + 1.069 *mol* = 2.159 *mol*

Quindi P = 2.159 *mol* x 0.08206 $L \cdot atm/K \cdot mol$ x 298 *K*/6.50 *L* = 8.12 *atm*

(b) L'elio ha una frazione molare di 0.415/2.159 = 0.192; il neon 0.313; l'argon 0.495. Tali frazioni saranno sempre uguali a qualsiasi pressione.

Per cui P_{He} = 1.56 *atm*; P_{Ne} = 2.54 *atm*; P_{Ar} = 4.01 *atm*

Esercizi sui Gas

8. Quale gas ha la velocità di effusione maggiore a 25 *°C*, l'ammoniaca, il vapor d'acqua, il biossido di carbonio, o il tetracloruro di carbonio?

Risposta: l'ammoniaca, perché ha il più basso PM = 17 *g/mol*.

9. (b) Quale gas ha la velocità molecolare media più bassa a 280 *K*, il tricloruro di fosforo, l'eptafluoruro di iodio, il radon, o il pentossido di diazoto?

Risposta: l'eptafluoruro di iodio, avendo il PM più alto 259.9 *g/mol*.

10. Ad una temperatura a cui la velocità molecolare media del bromo è 200 *m/s*, quale sarà la velocità molecolare media dell'argon?

Soluzione: L'Argon è 39.95/159.82 = 0.250 volte meno pesante del bromo. Perciò si muove $(1/0.250)^{1/2}$ volte più veloce = $(4)^{1/2}$ = 2 volte più veloce = 400 *m/s*

Esercizi sui Gas

11. Un composto usato nella produzione del *saran* è composto da 24.7% di carbonio, 2.1% di idrogeno, e da 73.2% di cloro in massa. Un campione di 3.557 *g* del composto immesso in un recipiente di 750-*mL* a 0°C fornisce una pressione di 1.10 *atm*. (a) Quale è la formula empirica del composto? (b) Quale è la massa molare del composto? (c) Quale è la formula molecolare del composto?

Soluzione: (a) In 100.0 *g* del composto ci saranno 24.7 *g* di C, 2.1 *g* di H, e 73.2 *g* di Cl.

Convertendo queste masse in moli e confrontando i numeri relativi di moli di ciascun elemento,

Elemento	massa	moli	numero relativo di moli
C	24.7 *g*	24.7/12.0	= 2.06 *mol x* 2.06/2.06 = 1
H	2.1 *g*	2.1/1.008	= 2.1 *mol x* 2.1/2.06 = 1
Cl	73.2 *g*	73.2/35.5	= 2.06 *mol x* 2.06/2.06 = 1

Per cui la formula empirica è CHCl

Esercizio 11 (continuo)

(b) SE il composto è un gas, allora la massa molare si può dedurre dalla relazione $PM = dRT/P$.

da cui

PM = (3.557 *g*/0.750 *L*) x 0.08206 L·*atm*/*K*·*mol* x 273 *K*/1.10 *atm* = **96.6 *g/mol***

(c) La massa della formula empirica è 48.5 *g/mol*. Perciò la massa molare vera è il doppio della formula empirica, e pertanto deve contenere il doppio di ciascun elemento, o **$C_2H_2Cl_2$**.

Esercizio 13

2. **Quando un campione di clorato di potassio fu scaldato in presenza di biossido di manganese (un catalizzatore per questa reazione), si raccolsero 25.7 *mL* di gas ossigeno su acqua a 14 *°C* e 97.6 *kPa*. La tensione di vapore dell'acqua a questa temperatura è 12.0 *Torr*. (a) Scrivere una equazione bilanciata per la reazione. (b) Calcolare il numero di moli di ossigeno prodotto. (c) Quale era la massa di clorato di potassio nel campione?**

(a) $2\ KClO_3 \rightarrow 2\ KCl + 3\ O_2$

(b) Bisogna convertire i *kPa* in *torr*, e quindi sottrarre la tensione di vapore dell'acqua per trovare la pressione dell'ossigeno.

97.6 *kPa* x 760 *torr*/101.325 *kPa* = 732 *torr* = P_{tot} . P_{O2}

= (732 - 12.0 *torr*) = 720 *torr* = 0.947 *atm*.

n = *PV/RT* = (0.947 *atm*) x (0.0257 *L*)/(0.08206 *L·atm/K·mol* x 287 *K*) = 0.00103 mol

(c) 0.00103 mol O_2 x (2 mol $KClO_3$/3 mol O_2) x (122.56 g $KClO_3$/mol $KClO_3$) = 0.0845 g $KClO_3$

Esercizio 14

3. Un campione di 50.0-*mL* di NaOH(*aq*) 0.500 *M* e uno di 50.0 *mL* di HNO_3(*aq*) 0.500 *M*, entrambi inizialmente a 18.5℃ , sono mescolati ed agitati in un calorimetro il cui contenitore ha una capacità termica di 75.0 *J*/℃ . La temperatura della miscela sale a 21.3℃ . (a) Quale è la variazione di entalpia per la reazione di neutralizzazione? (b) Quale è la variazione di entalpia per la reazione di neutralizzazione in *kJ/mol* dell'acido nitrico?

Soluzione:

(a) $\boldsymbol{H} = -q$ e $q = q_{cal} + q_{contenuto}$. La variazione di temp. è 2.8 ℃ .

q_{cal} = 2.8 ℃ x 75.0 *J*/℃ = 0.21 *J*· $q_{contenuto}$ = 100.0 *g* x 4.184 *J*/*g*·℃ x 2.8 ℃ = 1.2 *kJ*.

q = 0.21 *J* + 1.2 *J* = 1.4 *kJ*. $\boldsymbol{H} = -q$ = -1.4 *kJ*

(b) La reazione implica 0.0500 *L* x 0.500 *mol*/*L* = 0.0250 *mol* di acido nitrico. -1.4 *kJ*/0.0250 *mol* = - 55 *kJ/mol*

Esercizio 15

4. Una reazione tipo "termite" si può produrre da alluminio metallico in polvere e ossido di ferro(III).

$$Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + Fe(s)$$

(a) Bilanciare l'equazione e usare i dati delle tabelle per trovare il calore standard della reazione per mole di alluminio reagito. (b) Quale è la variazione di entalpia nella produzione di 20.0 *g* di ferro?

Soluzione :

(a) $2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s)$

Dalla reazione scritta, H = (-1675.7 *kJ/mol* + 2(0)) - (2(0) - 824.2 *kJ/mol*) = - 851.5 *kJ* per 2 *moli* di Al reagito.

Perciò, per mole di Al, H = - 425.8 *kJ*

(b) 20.0 *g* Fe x 1 *mol* Fe/55.85 *g* Fe x (-425,8 *kJ/mol* Fe) = - 152 *kJ*

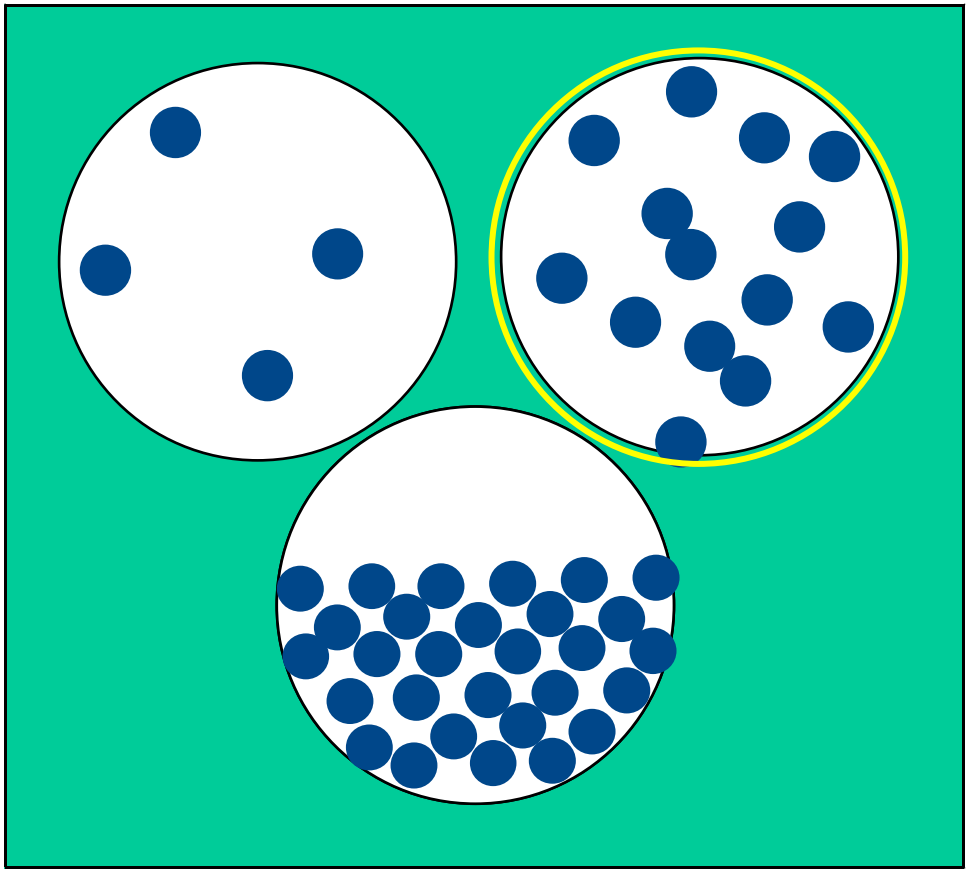
POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Stato Liquido

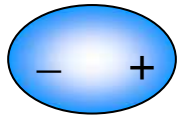
Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Stato Liquido



Sommario delle Forze Intermolecolari

Tipo di interazione	Fattori parziali responsabili per l'energia di interazione
Ione	Carica ionica; momento dipolare
Dipolo	
Dipolo	Momento dipolare
Dipolo (incluso H)	
Dipolo	Momento dipolare; polarizzabilità
Dipolo indotto	

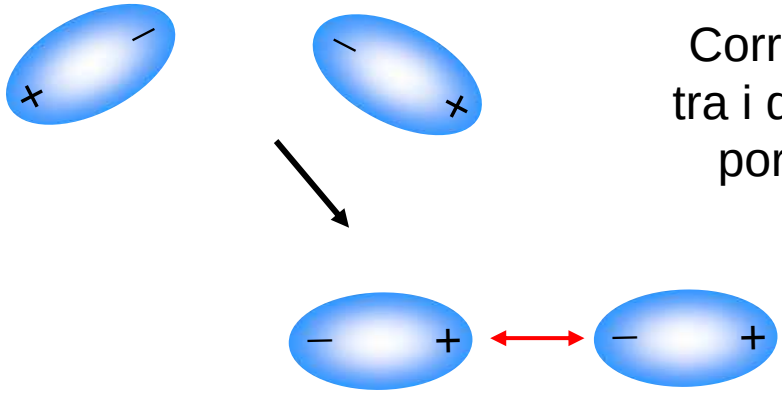


Dipolo Indotto - Dipolo Indotto (Forze di London)

Due atomi o molecole non polari
(la forma media nel tempo è sferica)

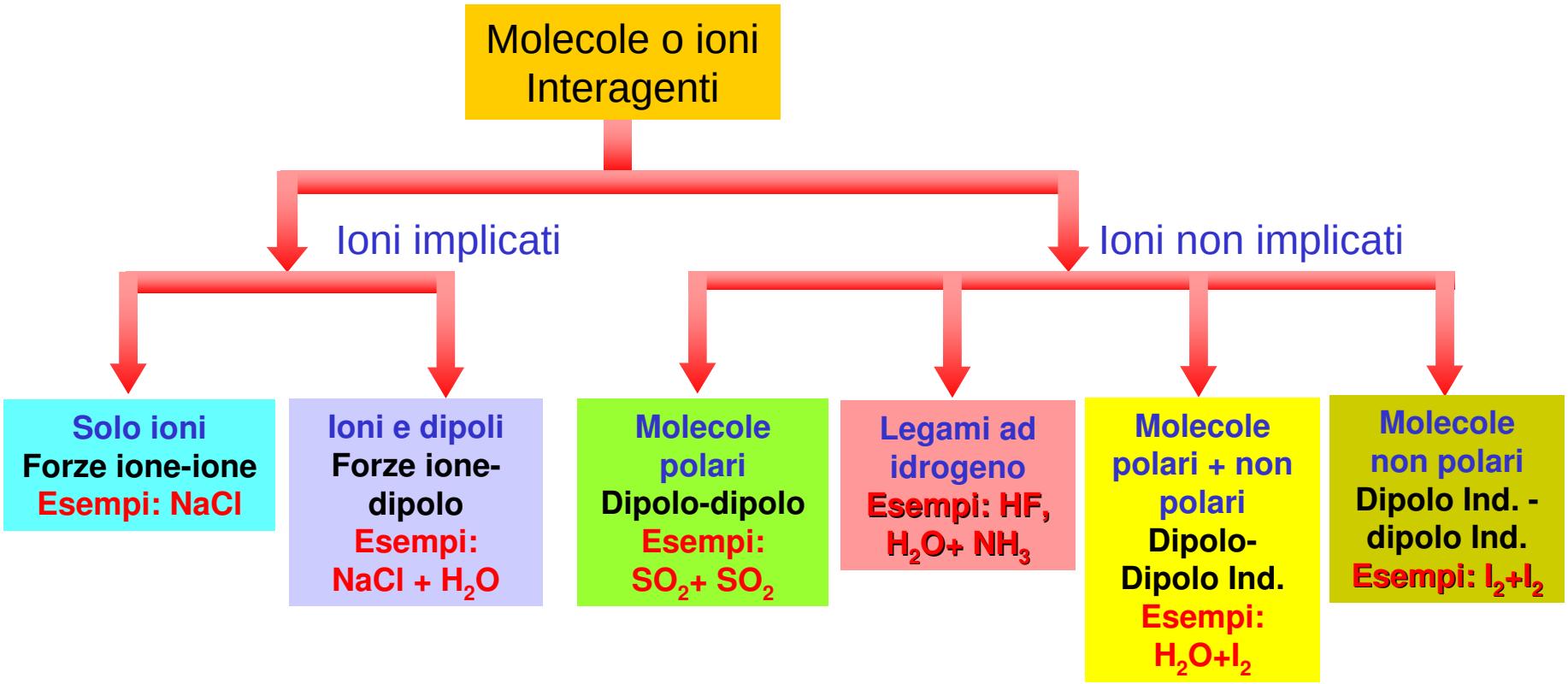
Attrazioni e repulsioni momentanee tra nuclei ed elettroni in molecole circostanti portano a dipoli indotti.

Anche molecole non polari ed atomi liberi presentano tra loro forze attrattive.

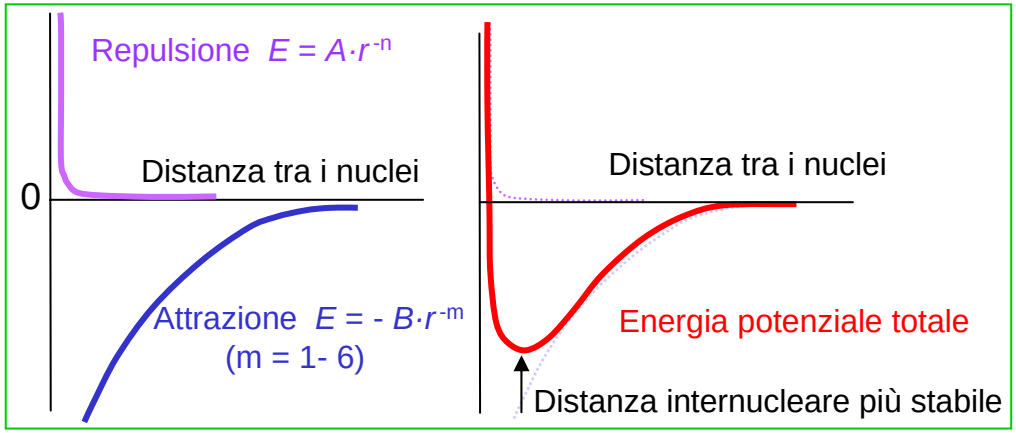


Correlazione dei movimenti elettronici tra i due atomi o molecole (ora dipolari) porta a perdita di energia (processi esotermici) e stabilizzazione.

Riassunto delle Forze Intermolecolari



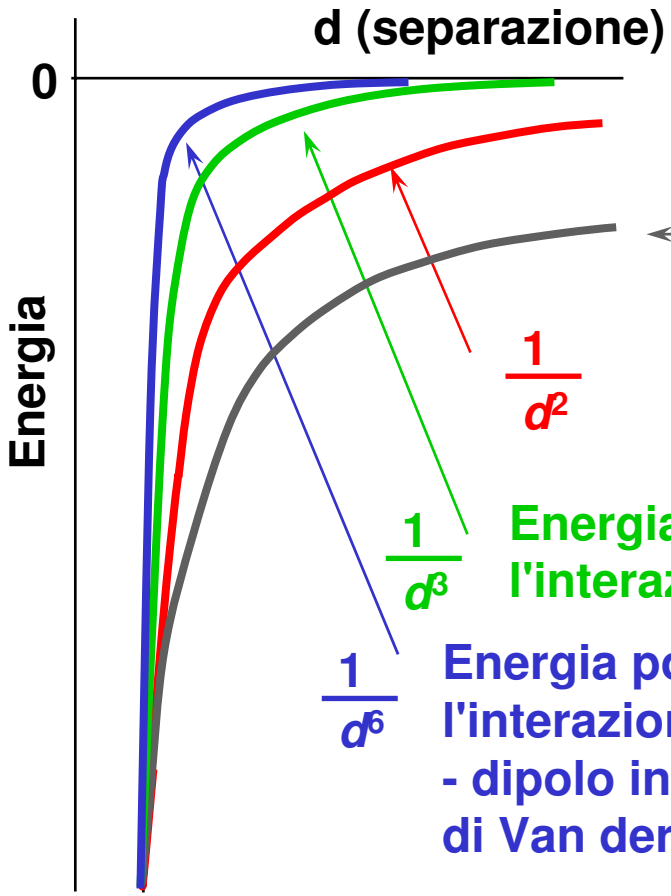
Energia Potenziale tra Particelle Interagenti



$$E = A \cdot r^{-n} + B \cdot r^{-m}$$

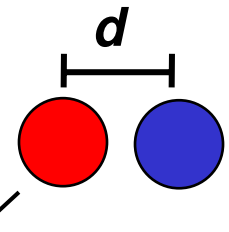
Tipi di unità	interazione dominante	n	m
ioni	coulomb	9	1
ioni - molecole polari	ione-dipolo	9	3
due molecole polari	dipolo-dipolo	9	3
ione - molecola non polare	ione-dipolo indotto	9	4
molecola polare-non polare	dipolo-dipolo indotto	9	6
molecole non polari o atomi	dispersione	9	6

Interazioni Intermolecolari



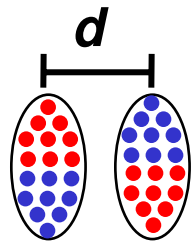
Energia potenziale per l'interazione tra ioni

$$E \propto \frac{-q_A \cdot q_B}{d}$$



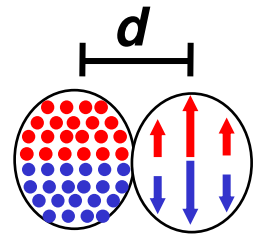
Energia potenziale per l'interazione dipolo-dipolo

$$E \propto \frac{-\mu_A \cdot \mu_B}{d^3}$$



Energia potenziale per l'interazione dipolo indotto - dipolo indotto (Interazione di Van der Vaals).

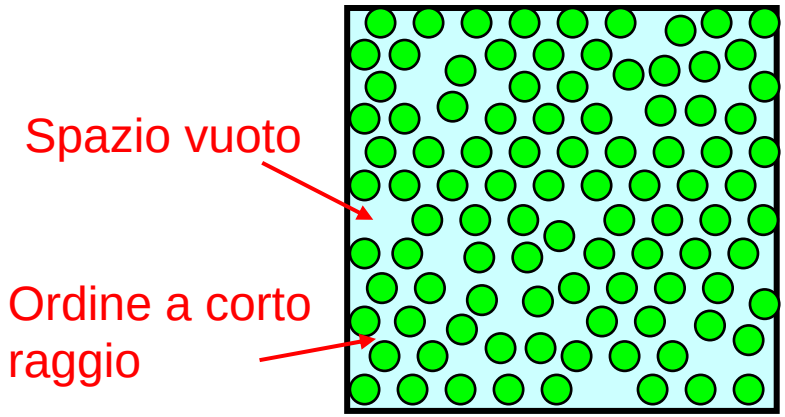
$$E \propto \frac{-\mu_A^2 \cdot \mu_B^2}{d^6}$$



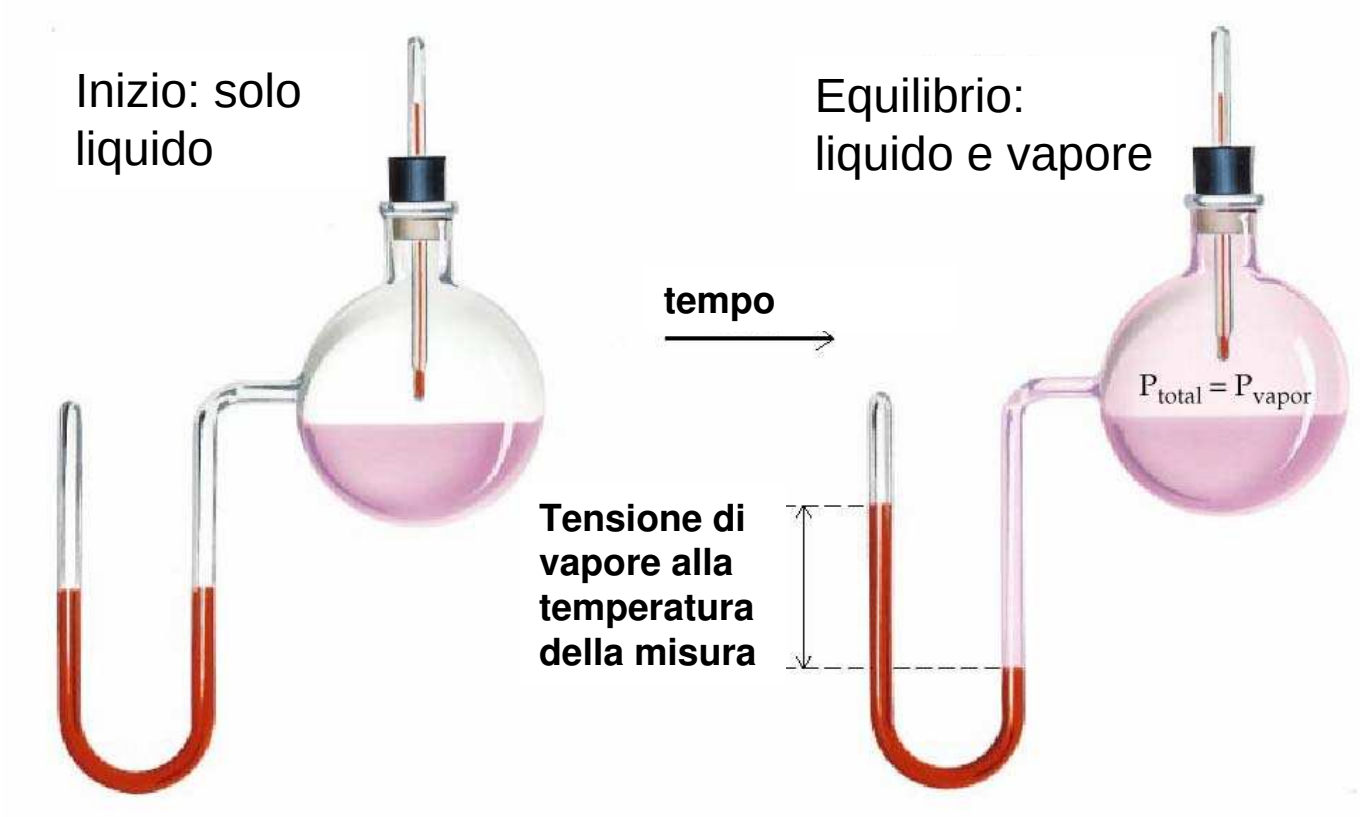
Proprietà dello Stato Liquido

Stato “fluido” della materia (intermedio tra il solido ed il gas) in cui le particelle scorrono per azione di deboli forze esterne a seguito di una marcata libertà traslazionale. Hanno volume proprio ma non forma propria.

- Possiedono proprietà isotrope
- Sono pressoché incomprimibili
- Hanno densità molto simile tra loro (spesso < dei solidi cor.)
- Non sono descrivibili con leggi semplici



Tensione di Vapore



Regola di Trouton

Equilibrio: liquido ⇌ gas

$$\Delta S_{l-g} = \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = 88\ J\ K^{-1} mol^{-1}$$

$$\Delta H_{eb} = 88 \times T_{eb}\ J\ mol^{-1}$$

L'entalpia di vaporizzazione è proporzionale al punto di ebollizione.

Liquido	p.eb. (°C)	ΔH_{eb}	$\Delta S = \Delta H_{eb}/T$
He	-268,9	100	24
H_2	-252,7	904	44
N_2	-195,5	5560	72
CH_4	-161,4	9270	77
CCl_4	76,7	30000	86
C_6H_6	80,1	30760	87
H_2S	-59,6	18800	88
Hg	356,5	59270	94
NH_3	-33,4	23260	97
H_2O	100,0	40670	109

Temperatura di ebollizione (p.e.) indice appros. delle forze intermolecolari

Regola di Williams
per molecole senza assi di simmetria.

$$\Delta H_{Sub} = 188 \times T_{fus}\ J\ mol^{-1}$$

Significato Fisico della Regola di Trouton

livelli vibrazionali	(l) ≃ (g)
livelli rotazionali	(l) ≃ (g)
livelli traslazionali	(l) << (g)

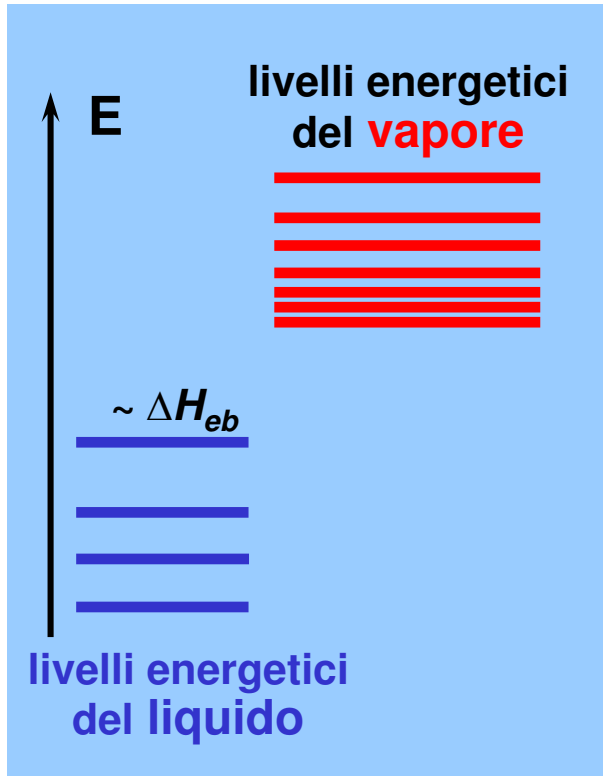
→ proporzionali al volume libero (*V*)

$$\Delta S_{l-g} = S_g - S_l = R \ln (\bar{V}_g / \bar{V}_l) = 88$$

$\bar{V}_g / \bar{V}_l \simeq 10000$ poiché $\bar{V}_g$ = 20-30 *litri*

$\bar{V}_l$ = 2-3 *ml* ; ma *V* di un liquido = 100 *ml*

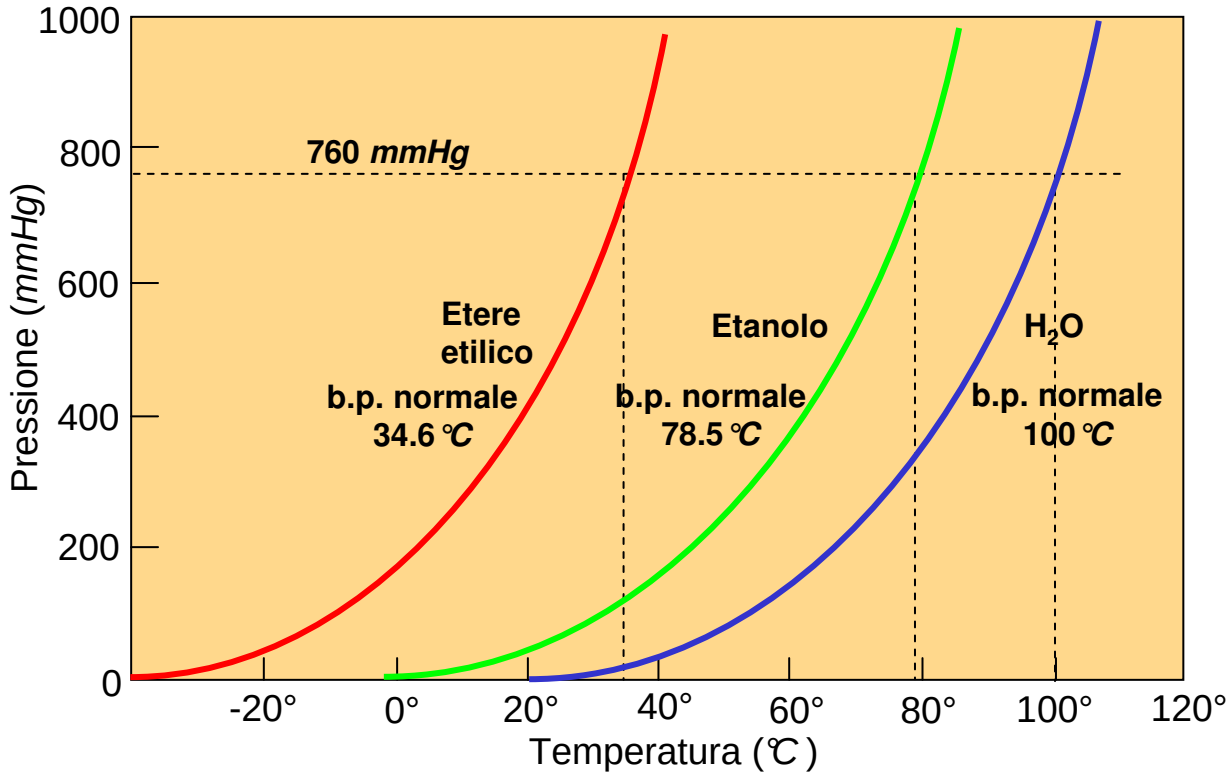
cioè solo il 1-3% del volume del liquido è libero a disposizione del movimento delle molecole.



L'energia potenziale (entalpia) è inferiore nei liquidi ma, per la spaziatura inferiore dei livelli del gas, questo ha entropia superiore. All'equilibrio il volume del vapore è tale da controbilanciare gli affetti. Cioè $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

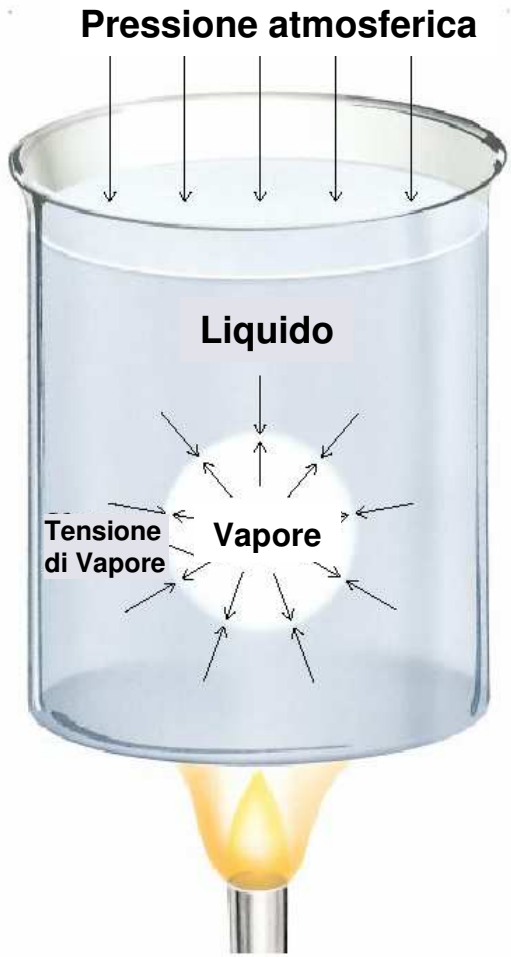
Dipendenza della Tensione di Vapore dalla Temperatura

In base alla Teoria Cinetica Molecolare, una proporzione superiore di molecole avrà abbastanza energia per sopravanzare le forze intermolecolari e passare in fase gas ad una temperatura più elevata.

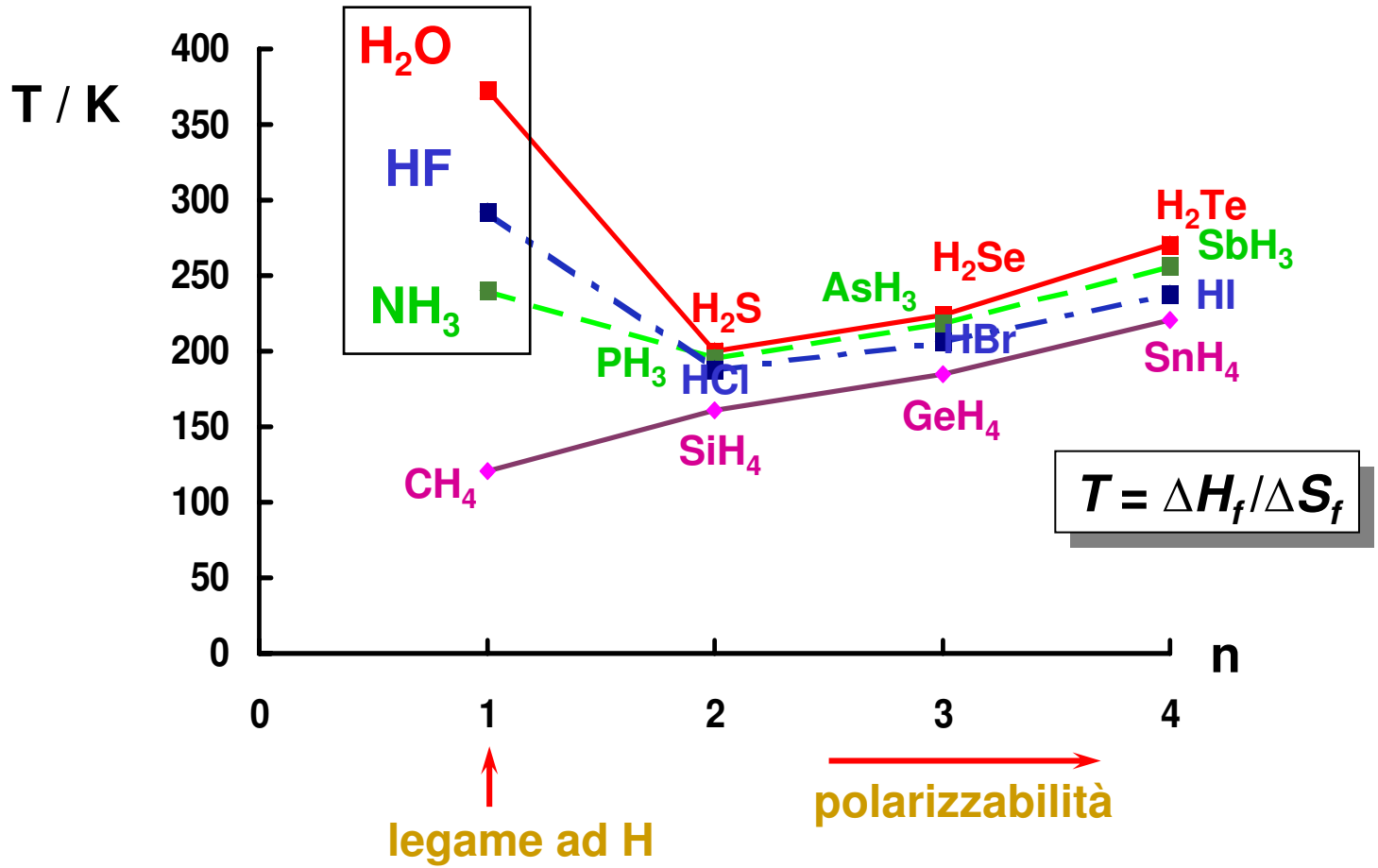


Punto di Ebollizione

"Se si ha un beaker di acqua aperto all'atmosfera, la massa dell'atmosfera preme sulla superficie. Con il riscaldamento, sempre più acqua evaporerà, spostando le molecole dell'atmosfera. Se si fornisce abbastanza calore, si raggiunge alla fine una temperatura a cui la tensione di vapore del liquido uguaglia la pressione atmosferica, ed il liquido bolle."



B.P. di Idruri di Elementi Elettronegativi



Viscosità

Definizione:

Una misura della resistenza al flusso di un liquido.

Generalizzazione:

Più forti sono le forze intermolecolari maggiore è la viscosità. I polimeri hanno elevata viscosità.

Le unità SI per la viscosità sono *newton·secondo per metro quadro*.

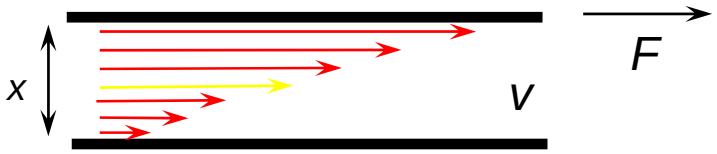
Viscosità di alcuni liquidi a 20 °C

LIQUIDO	Viscosità ($N\ s/m^2$)*
Acetone	3.16×10^{-4}
Benzene	6.25×10^{-4}
Sangue	4×10^{-3}
CCl_4	9.69×10^{-4}
Etanolo	1.20×10^{-3}
Glicerolo	1.49
Mercurio	1.55×10^{-3}
Acqua	1.01×10^{-3}

Viscosità dei Liquidi

Le particelle di un liquido sono ostacolate nel loro scorrimento dalle forze di interazioni tra le particelle. Queste variano da liquido a liquido e determinano diverse velocità in un fluido soggetto a flusso laminare tra una parete mobile ed una fissa.

I Fluidi newtoniani rispettano la seguente legge:



$$\vec{F} = -\eta \cdot A \cdot dv/dx$$

Coef. Viscosità ($g \cdot s^{-1} \cdot cm^{-1}$) (*poise*)

Composto	H_2O	C_6H_6	C_3H_6O	Olio ol.	Glicerina
η	1,00	0,65	0,33	84	1490

I liquidi contenenti molecole molto allungate e le soluzioni molto concentrate non seguono tale legge ma leggi più complesse e sono detti fluidi non newtoniani.

Tensione Superficiale

Definizione:

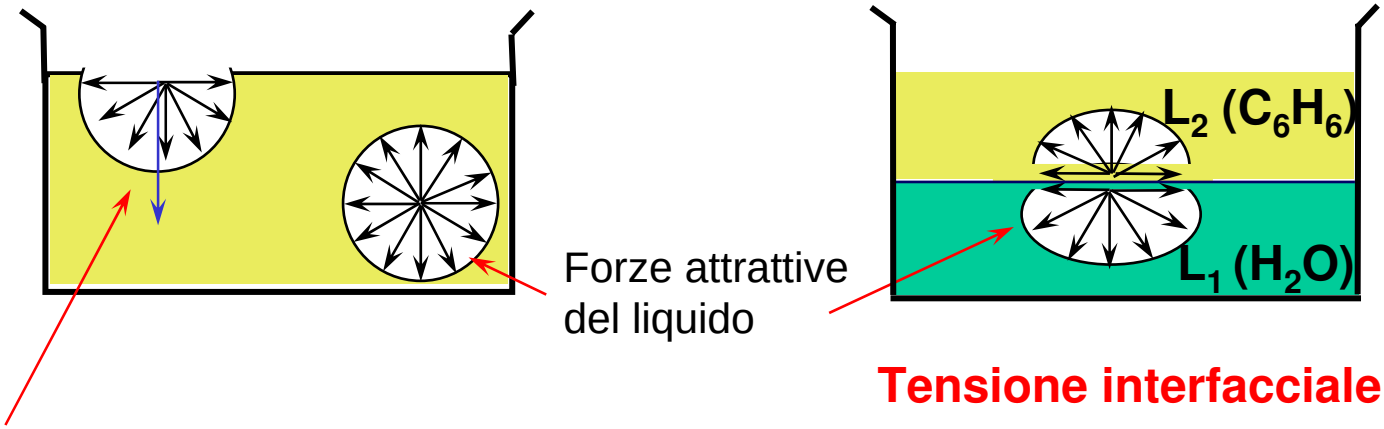
La forza con cui un liquido si oppone ad un aumento nella sua area superficiale.

Esempio:

Gocce d'acqua su un auto lucidata.

Tensione Superficiale ed Interfacciale

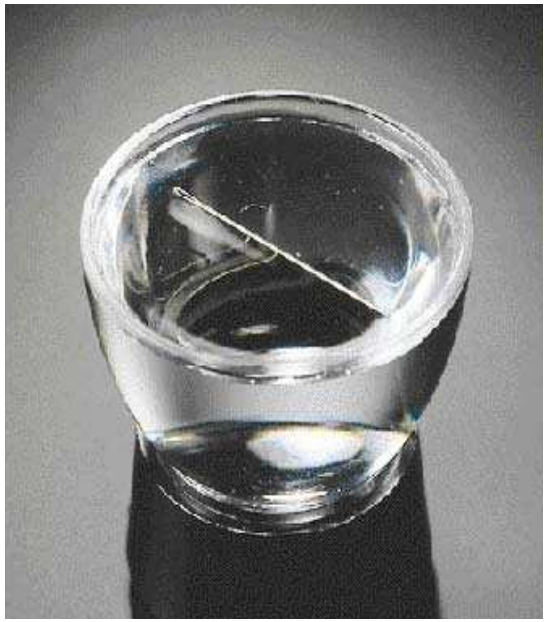
Un liquido tende a ridurre al minimo l'area superficiale. Forma gocce sia se deposto su di una superficie che disperso in un altro liquido.



Tensione interfacciale

Causa: Si richiede energia per muovere le molecole dall'interno del liquido verso la superficie perché la risultante delle forze attrattive del liquido non è compensata in superficie da quelle in fase gas.

Tensione Superficiale ed Interfacciale



Azione Capillare : Quando uno stretto tubo di vetro viene posto in acqua, il menisco fa salire l'acqua nel tubo.

Le forze coesive legano le molecole tra loro.

Le forze adesive legano le molecole alla superficie.

Il Menisco è la forma della superficie del liquido.

- Se le forze adesive sono superiori a quelle coesive, la superficie del liquido è attratta dal suo contenitore più che dalle molecole interne. Perciò, il menisco è di forma a U (p.es. acqua in un recipiente di vetro).
- Se le forze coesive sono superiori a quelle adesive, il menisco è curvato in basso.

Tensione Superficiale

Generalizzazione: Le molecole con alte forze intermolecolari (*p.es.*, H_2O, Hg) tendono ad avere alte tensioni superficiali.

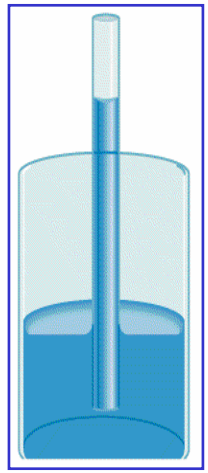
Tensione superficiale = γ = ***dw/dS***
(lavoro da compiere per far aumentare la superficie di una quantità unitaria)

Composto :	n-C_6H_{14}	H_2O	Hg
γ :	18,1	72,8	487

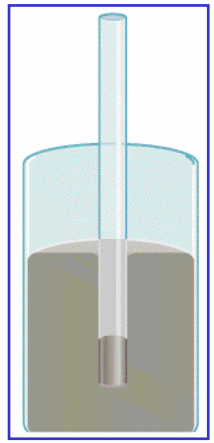
Capillarità

Definizione: **L'innalzamento spontaneo di un liquido in uno stretto tubo.**

a) L'acqua forma un menisco concavo in un tubo di vetro.



b) Hg forma un menisco.convesso



Capillarità (2)

Causa: - bilancio tra:

Forze Adesive :

- **le forze tra le molecole del liquido ed il loro contenitore.**
- **aiutano il fenomeno della capillarità**

Forze Coesive :

- **le forze intermolecolari tra le molecole del liquido**
- **impediscono il fenomeno della capillarità.**

Azioni Capillari

Le molecole polari dell'acqua sono attratte dai legami O-H della carta da filtro, e l'acqua sale sulla carta.

Cromatografia : separazione di componenti in una miscela attraverso una ritenzione differenziale da parte di una "fase stazionaria".

Soluzioni

Miscele omogenee di due o più sostanze (Solvente e soluti)

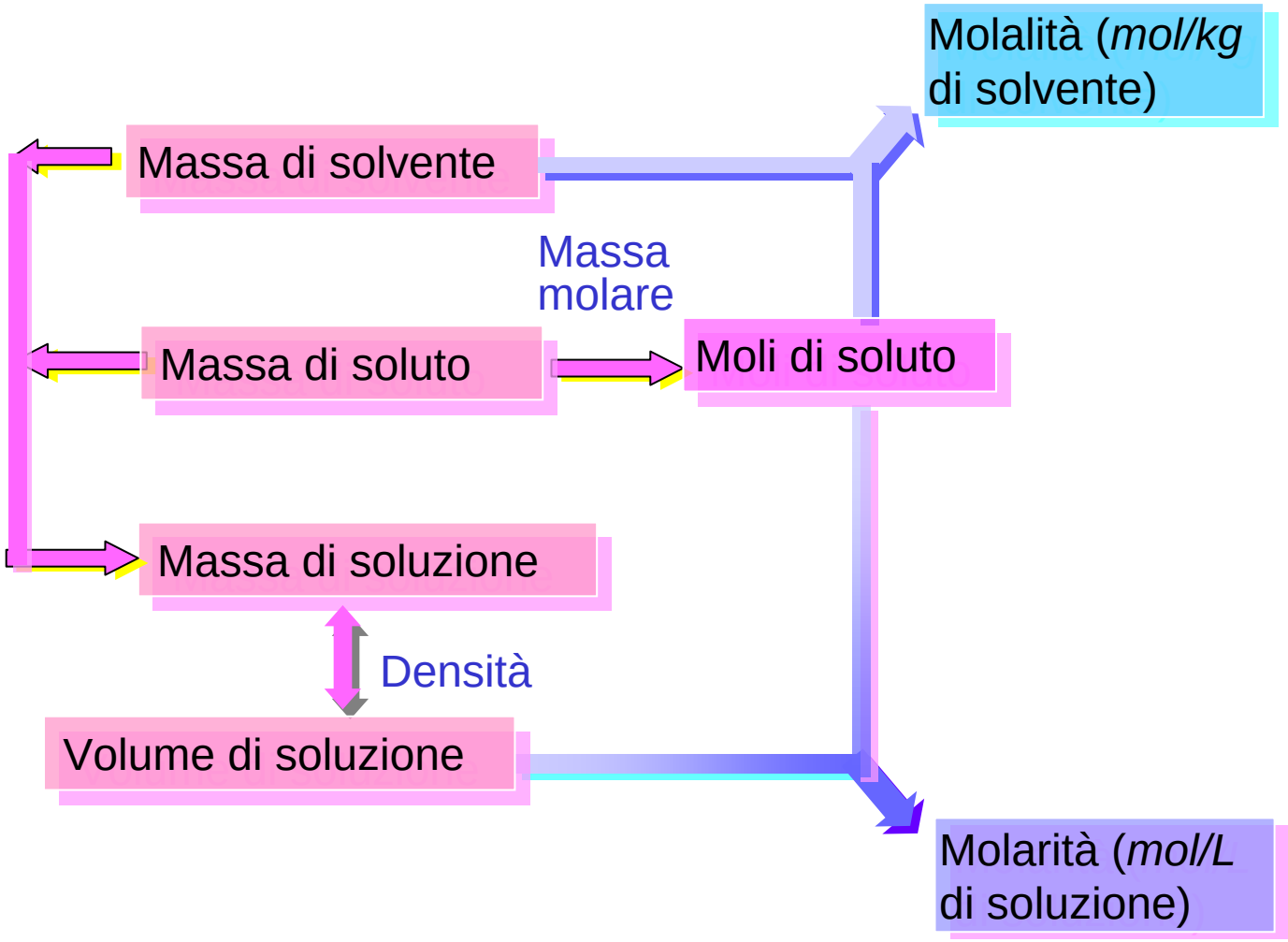
Possono esistere in fase gassosa (miscugli), solida (leghe, amalgami) o liquida. Il termine soluzioni spesso si identifica con queste ultime.

Modi di esprimere la composizione di soluzioni :

a) Frazione molare : $\chi = (n_i / \Sigma n)$
b) Molarità : $M = n_i / V$ (*moli litro*$^{-1}$) [*C*]
c) Normalità : $N = z_e\, n_i / V$ (*equivalenti litro*$^{-1}$)
d) Molalità : $M = 1000\, n_i / m$ (*moli / kg* di solvente)
e) % in peso : $\%(i) = 100\, m_i / m$
f) % in volume : $\%(i) = 100\, V_i / V$
g) % peso/volume : $\%(i) = 100\, m_i / V$

L'esistenza di soluzioni è legata :
1) all'esistenza di interazioni tra solvente e soluto favorevoli ($\Delta H_{solv} < 0$)
2) al maggior disordine del miscuglio rispetto ai componenti puri ($\Delta S > 0$)

Modi di Esprimere la Concentrazione



Il Processo di Dissoluzione

Variazioni di energia e formazione di soluzioni

- **Esistono tre stadi energetici nel formare una soluzione:**
  - **separazione delle molecole di soluto (ΔH_1),**
  - **separazione delle molecole di solvente (ΔH_2), e**
  - **formazione di interazioni soluto-solvente (ΔH_3).**
- **Si definisce come variazione di entalpia nel processo di soluzione la quantità**

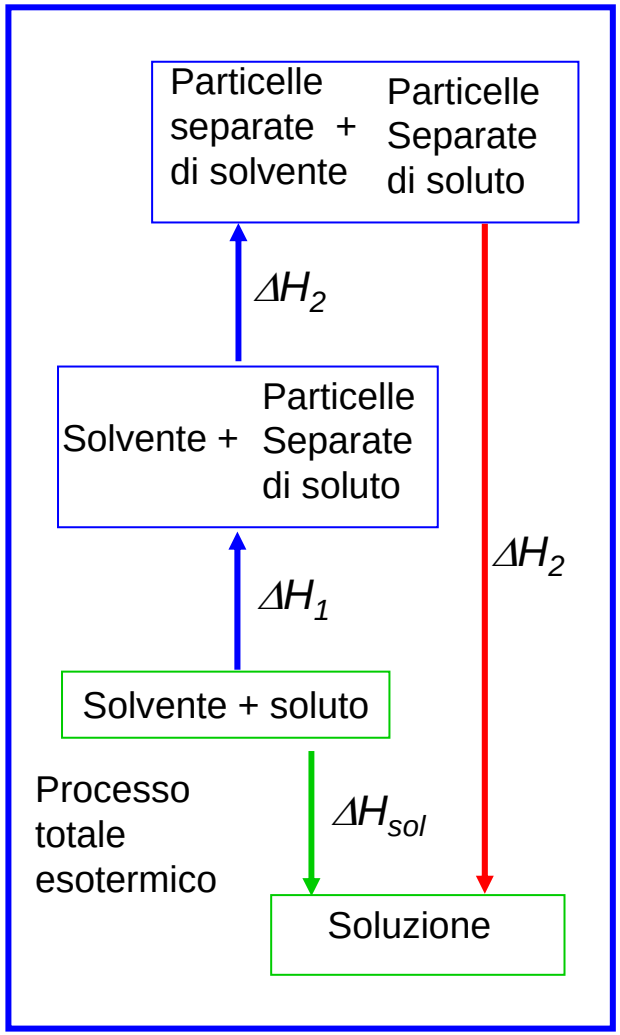
$$\Delta H_{soln} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

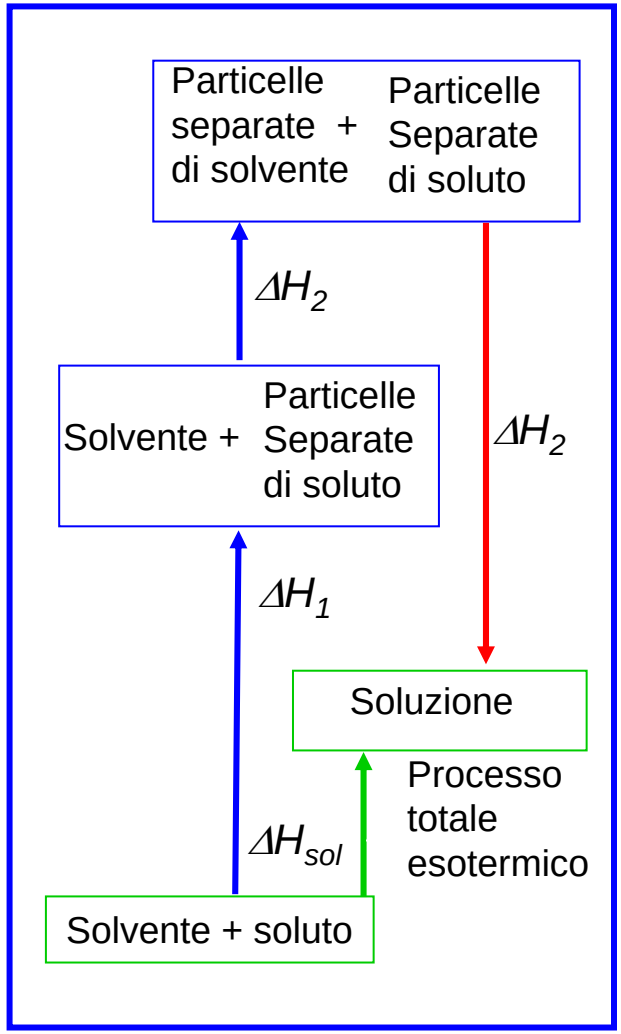
- **Il ΔH_{soln} può essere sia positivo che negativo in dipendenza dalle forze intermolecolari.**

Il Processo di Dissoluzione

- **Rompere le forze attrattive intermolecolari è sempre endotermico.**
- **Formare le forze attrattive intermolecolari è sempre esotermico.**
- **Per determinare se il ΔH_{soln} è positivo o negativo, si deve prendere in considerazione l'entità di tutte le interazioni soluto-soluto e soluto-solvente** :
  - ΔH_1 e ΔH_2 sono entrambe positive.
  - ΔH_3 è sempre negativo.
  - E' possibile avere sia $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ o $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

Variazioni di Energia e Formazione di Soluzioni





Variazioni di Energia e Formazione di Soluzioni

Esempi:

- L'aggiunta di NaOH all'acqua presenta un ΔH_{soln} = -44.48 *kJ/mol*.
- L'aggiunta di NH_4NO_3 all'acqua presenta un ΔH_{soln} = + 26.4 *kJ/mol*.

"Regola": i solventi polari sciolgono soluti polari. I solventi non-polari sciolgono soluti non-polari. Perché?

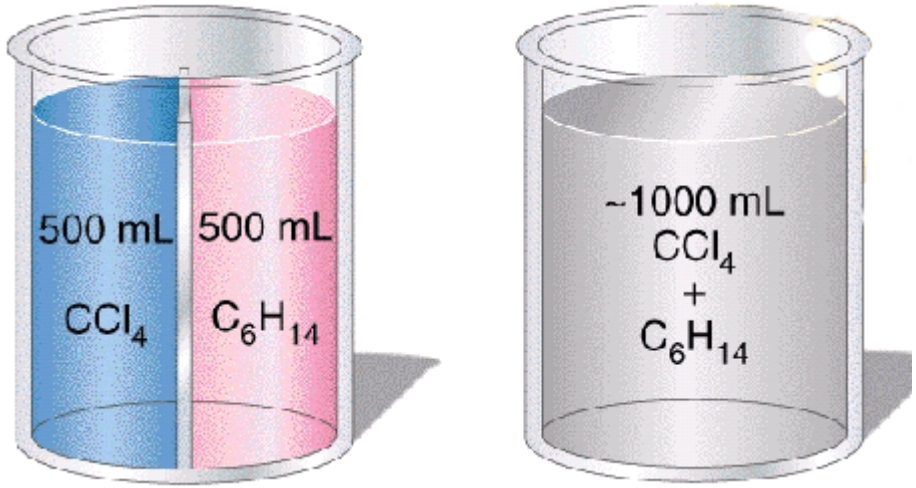
- Se il ΔH_{soln} è troppo endotermico una soluzione non si potrà formare.
- NaCl in benzina: le forze ione-dipolo sono deboli perché la benzina è non-polare. Perciò, le forze ione-dipolo non compensano la separazione degli ioni.
- Acqua in ottano: l'acqua ha forti legami a H. Non ci sono forze attrattive tra l'acqua e l'ottano per compensare i legami ad H.

Formazione di Soluzione, Spontaneità e Disordine

- Un processo spontaneo avviene senza intervento esterno.
- Quando l'energia del sistema diminuisce (p.es. caduta di un oggetto in un punto ad energia potenziale più bassa), il processo è spontaneo.
- Alcuni processi spontanei non implicano che il sistema passi ad uno stato energetico più basso (p.es. una reazione endotermica).
- Se il processo porta ad unmaggior stato di disordine, allora il processo è spontaneo.

Formazione di Soluzione, Spontaneità e Disordine

- Esempio: una miscela di CCl_4 and C_6H_{14} è meno ordinata dei due liquidi separati. Perciò, essi si mescolano spontaneamente anche se il ΔH_{soln} è molto vicino a zero. (In altri casi il ΔH_{soln} può essere positivo!)
- Ci sono soluzioni che si formano per processi fisici ed altre per processi chimici.



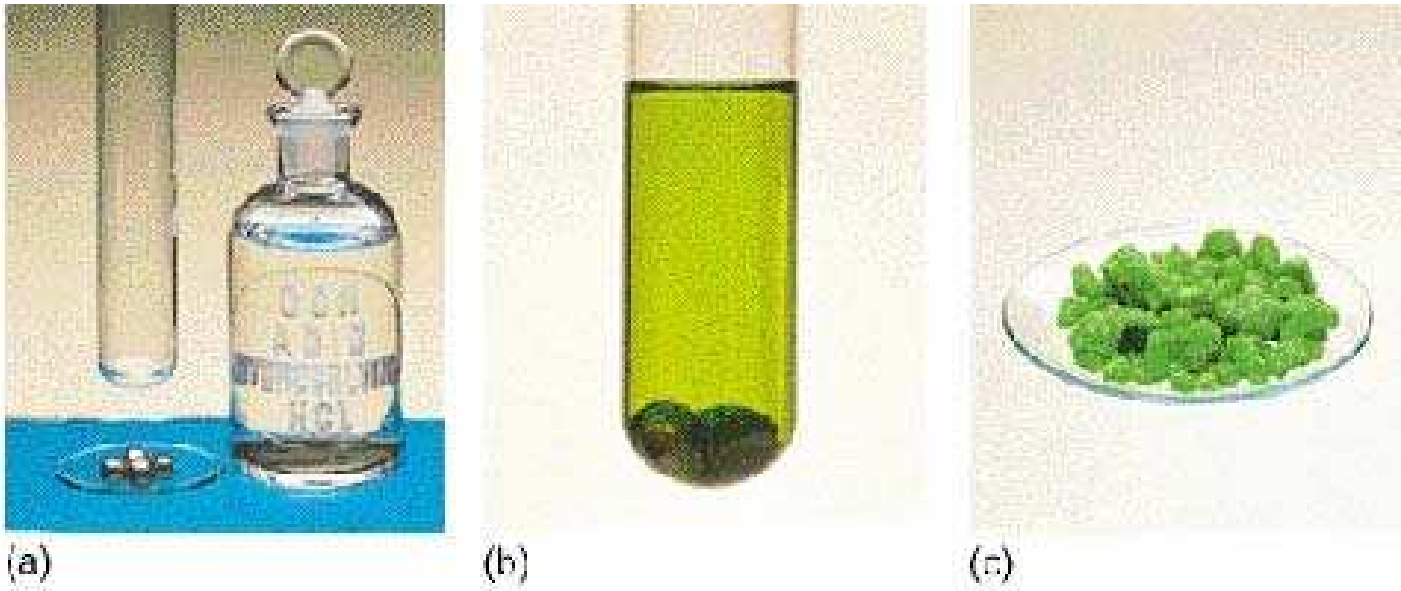
Formazione di Soluzione, Spontaneità e Disordine

Si consideri la reazione di attacco acido del Nichel:

$$\mathbf{Ni}(\boldsymbol{s}) + \mathbf{2HCl}(\boldsymbol{aq}) \rightarrow \mathbf{NiCl_2}(\boldsymbol{aq}) + \mathbf{H_2}(\boldsymbol{g})$$

(in cui la forma chimica della sostanza sciolta è variata (Ni $\rightarrow$ $NiCl_2$).

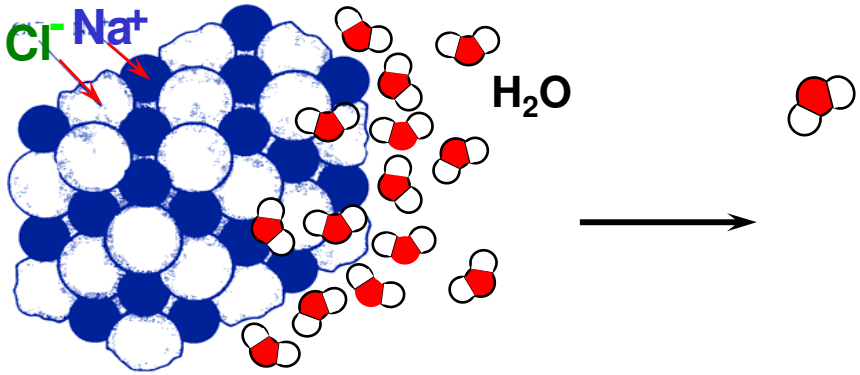
Quando si rimuove tutta l'acqua dalla soluzione, non si ha più Ni ma solo $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Perciò, la dissoluzione del Ni in HCl è un tipico processo chimico e non di dissoluzione di un composto in un solvente.

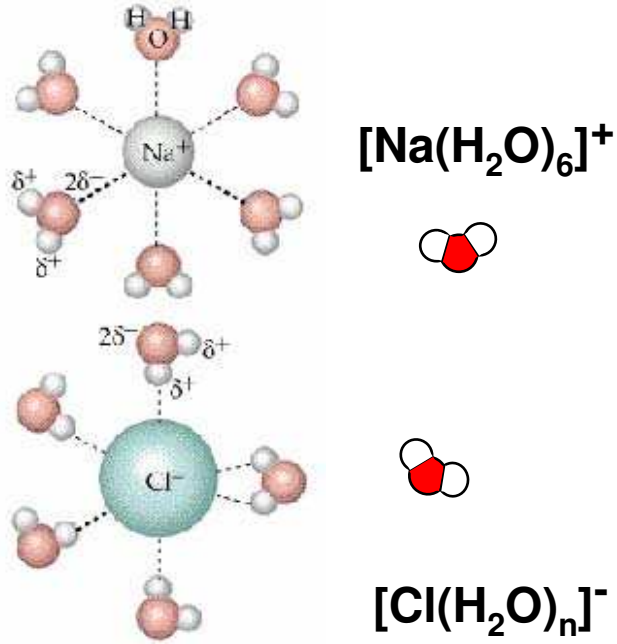


Ionizzazione e Dissociazione Ionica

solido ionico

liquido polare





$[Na(H_2O)_6]^+$

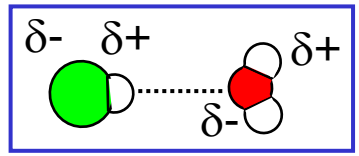
$[Cl(H_2O)_n]^-$

ionizzazione

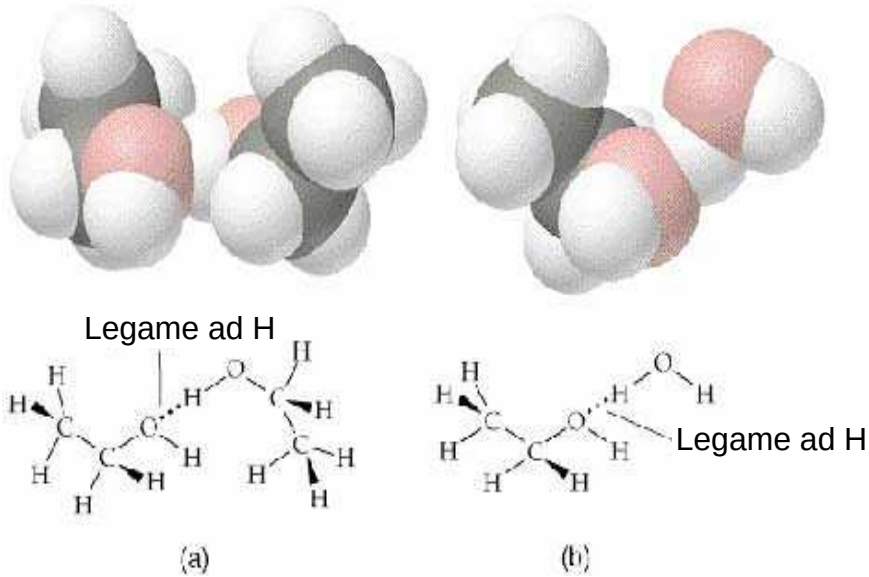
$$(Na^+Cl^-)_n + H_2O \longrightarrow Na^+_{id.} + Cl^-_{id.}$$

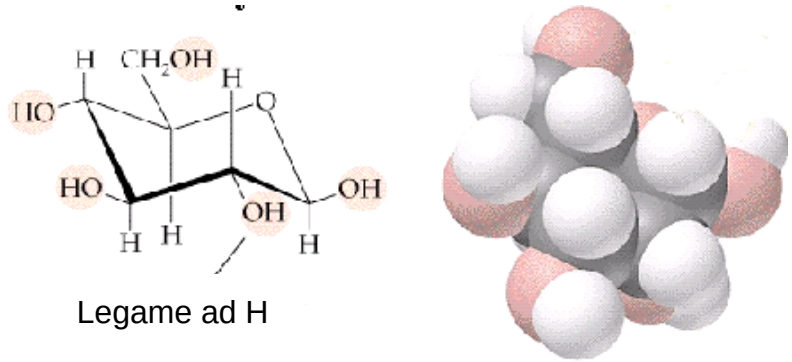
$$HCl_{(g)} + H_2O \longrightarrow H_3O^+_{id.} + Cl^-_{id.}$$

dissociazione



Fattori che Influenzano la Solubilità

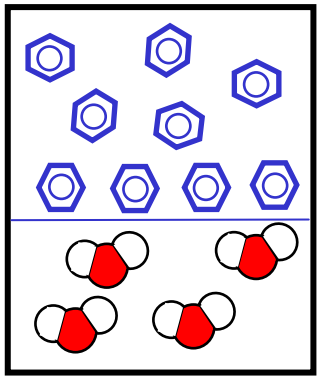




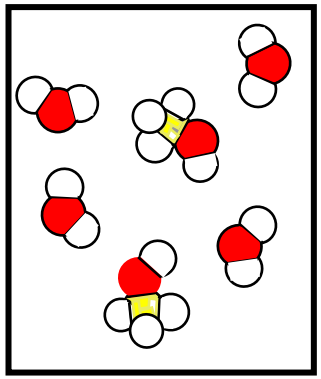
La presenza di gruppi -OH in una molecola la rende solubile in acqua se la parte idroc. è poca.

Il numero di gruppi -OH in una molecola ne aumenta la solubilità in acqua

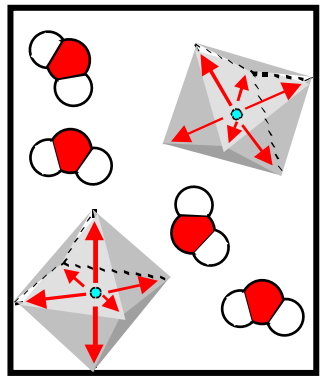
Il Simile Scioglie il Simile



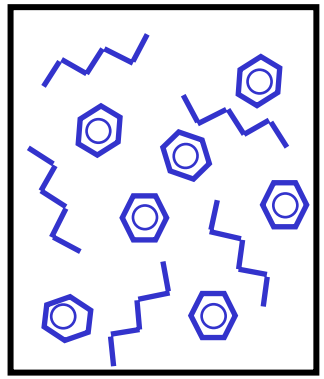
liquidi immiscibili
H_2O - C_6H_6



liquidi miscibili
H_2O - CH_3OH
polari



solido solubile
NaCl - H_2O
ione - dipolo



liquidi miscibili
C_6H_6 - n-C_6H_{13}
non polari

Solubilità di una sostanza in un determinato solvente **(S) in *g/L* :**

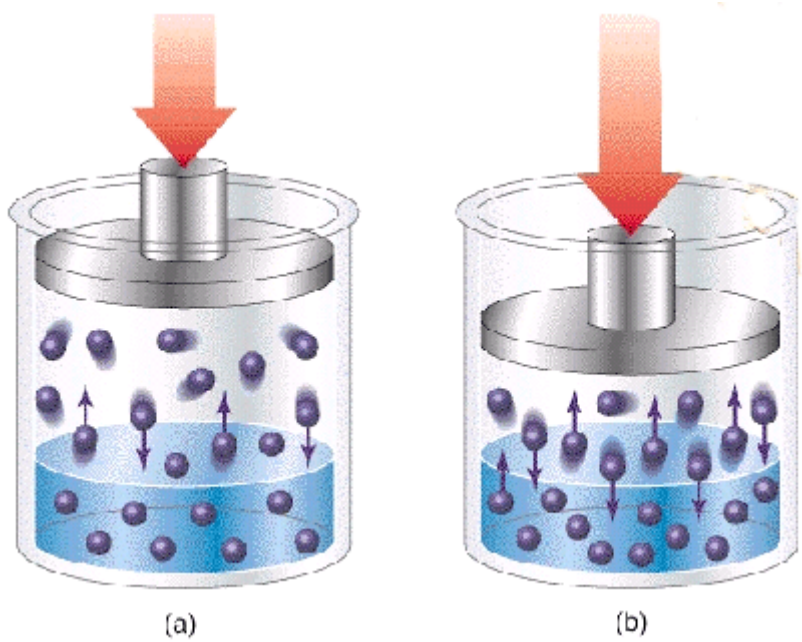
Concentrazione della soluzione in equilibrio con la sostanza pura (l o s). La soluzione si dice satura in quel componente. Cambia in funzione della composizione della soluzione.

$$A_{(s)} + S \rightleftharpoons A_{(solv)}$$

Effetti della Pressione

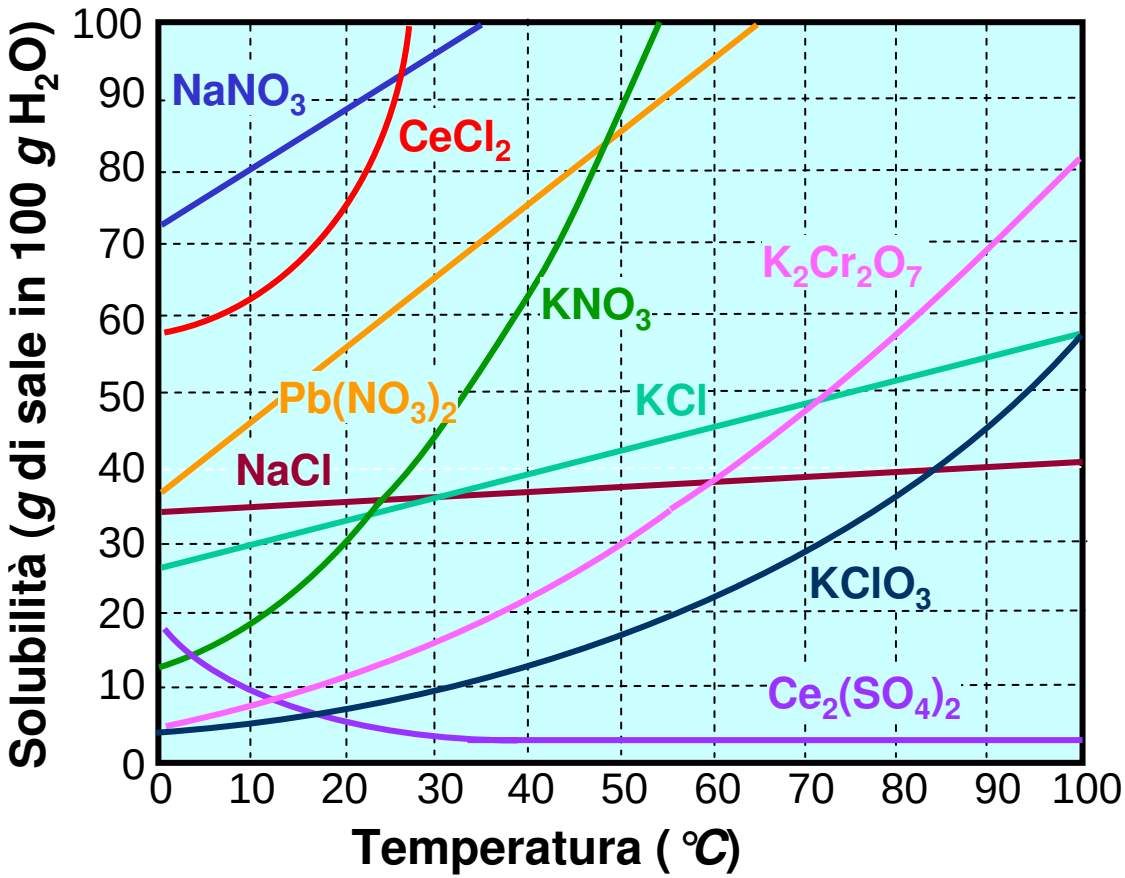
La solubilità di un gas in un liquido è funzione della pressione del gas.

Maggiore è la pressione, più le molecole del gas saranno vicine a quelle del solvente e maggiore sarà la probabilità di una molecola di gas di venire in contatto con la alla superficie e di entrare nella soluzione.

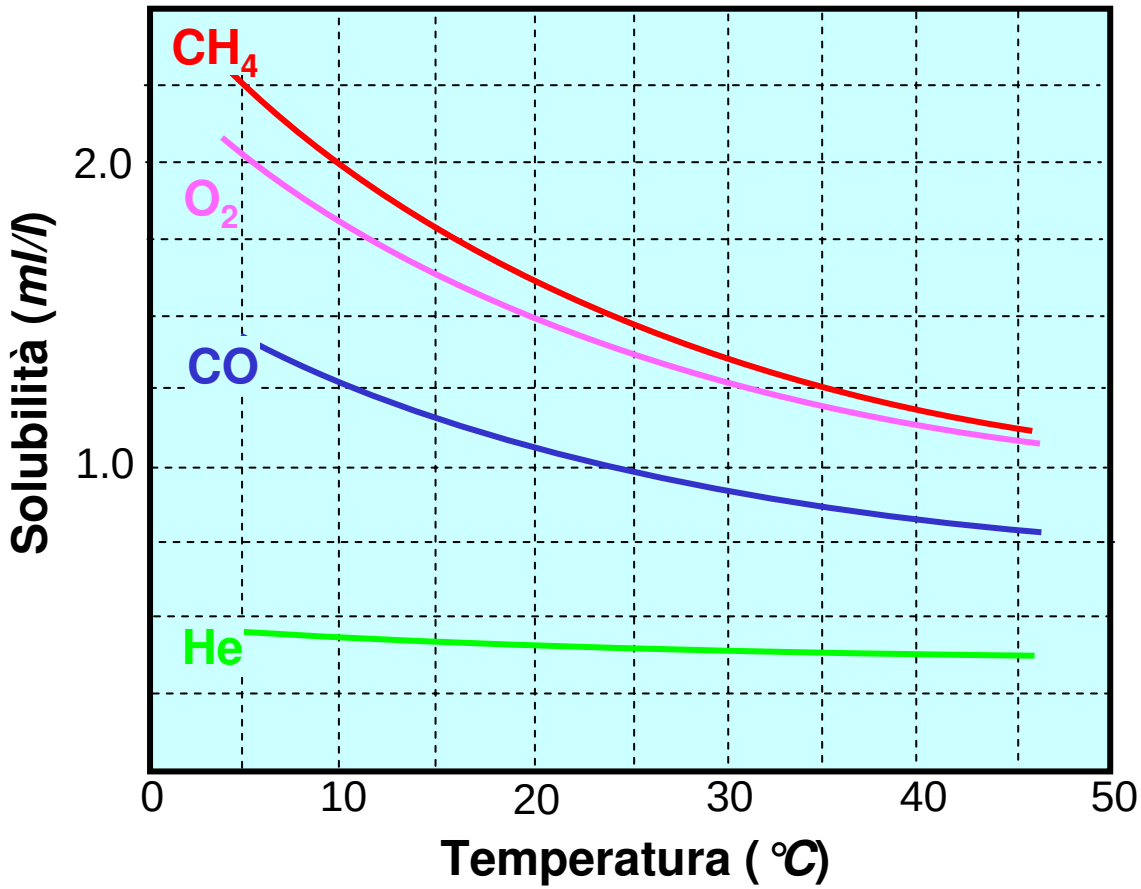


- Perciò,maggiore è la pressione, maggiore è la solubilità.
- Più bassa è la pressione, un numero inferiore di molecole del gas sono vicine a quelle del solvente e minore è la solubilità.

Fattori che Influenzano la Solubilità (Temperatura)



Fattori che Influenzano la Solubilità (Temperatura)



Soluzioni Ideali

Soluzione ideale : caratterizzata da $\Delta H_{sol.} = 0$; i legami intermolecolari formati nella dissoluzione del soluto nel solvente sono uguali alla media dei legami intermolecolari tra molecole di solvente e dei legami intermolecolari tra le molecole di soluto.

$$\mathbf{A_{(s)} + S \rightleftharpoons A_{(solv)}} \qquad \Delta H_{sol.} = \Delta H_{(A\text{-}S)} - \Delta H_{(A\text{-}A)} - \Delta H_{(S\text{-}S)} = 0$$

Calore di formazione di una mole di soluzione ideale :

$$\Delta H^{\circ}_{f\ (A\text{-}S)} = \chi_A \Delta H^{\circ}_{f\ (A\text{-}A)} + \chi_B \Delta H^{\circ}_{f\ (S\text{-}S)}$$

Entropia di una soluzione ideale (gas ideali (A e B)) [legge di stato] :

$$\begin{cases} \Delta S_A = n_A R \ln \dfrac{V}{V_A} \\ \Delta S_B = n_S R \ln \dfrac{V}{V_B} \end{cases} \Longrightarrow \Delta S_{Mix} = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}$$

$$= - n_A R \ln \chi_A - n_B R \ln \chi_B \quad \text{e per una mole}$$

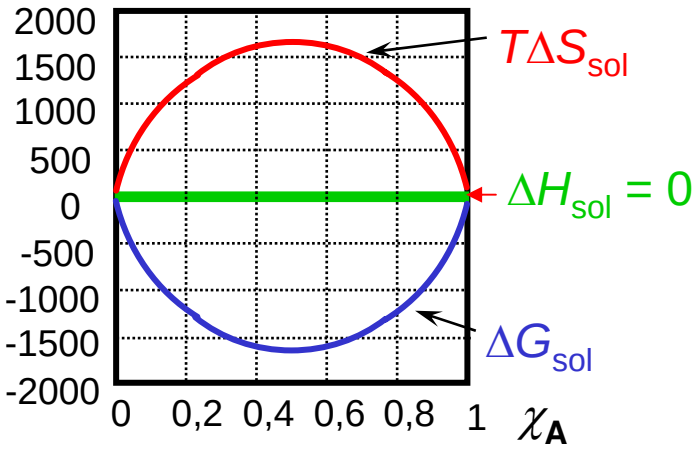
$$\boxed{\Delta S_{Mix} = - \chi_A R \ln \chi_A - \chi_B R \ln \chi_B}$$

Proprietà Termodinamiche delle Soluzioni

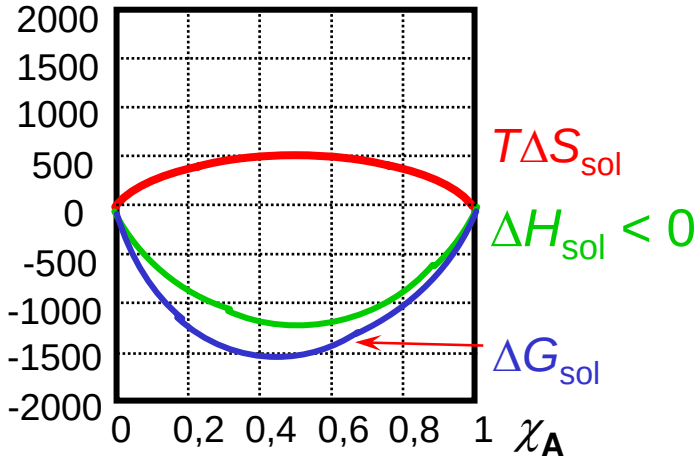
$$\Delta G_{sol} = \Delta H_{sol} - T\Delta S_{sol}$$
$$= \chi_A RT \ln \chi_A + \chi_B RT \ln \chi_B$$

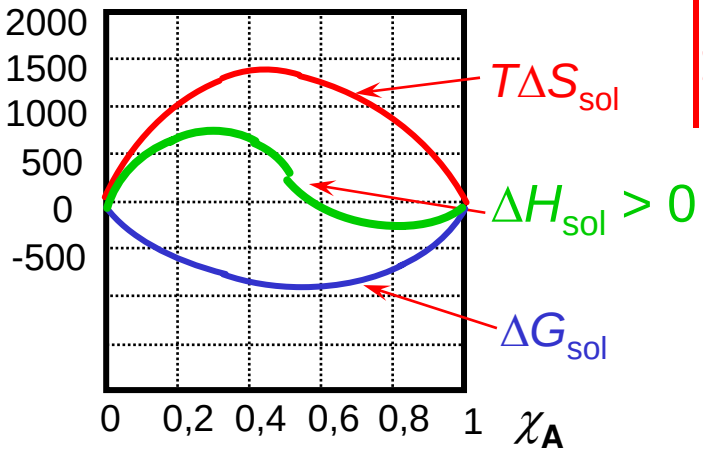
(per una mole di soluzione)

Soluzione ideale



Soluzioni reali

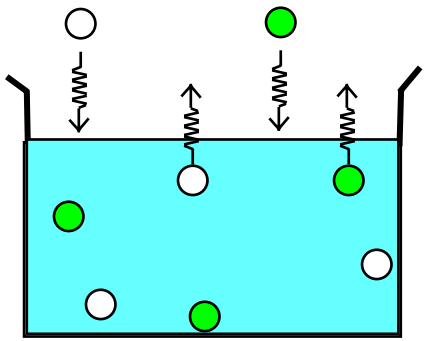




Proprietà Colligative delle Soluzioni

Sono le proprietà delle soluzioni che dipendono dal numero delle particelle (molecole, ioni) di soluto e solvente presenti, ma non dalla natura del soluto.

1) **Tensione di vapore;**
2) **Innalzamento del punto di ebollizione;**
3) **Abbassamento del punto di congelamento;**
4) **Pressione osmotica**

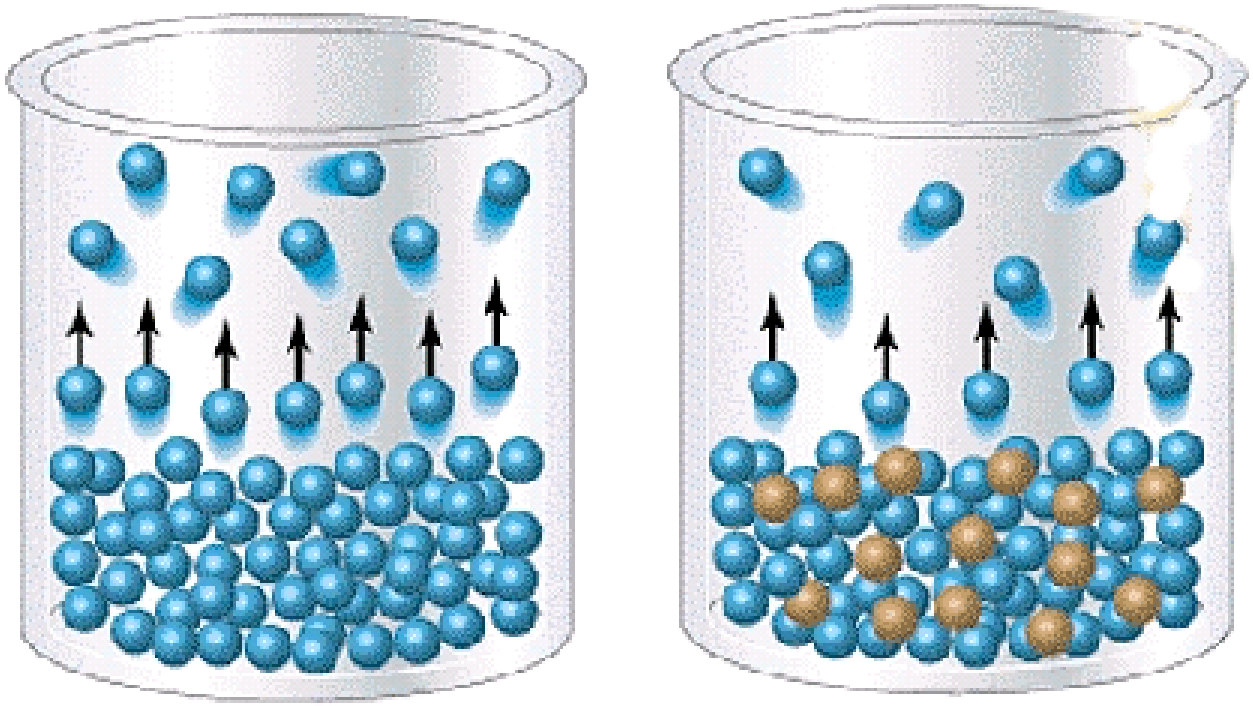


Tensione di vapore

E' la pressione del vapore presente all'equilibrio.
E' determinata dall'entità delle forze intermolecolari presenti nel liquido. Aumenta con la temperatura.
La tensione di vapore di un componente in una soluzione è pari al prodotto della frazione molare per la tensione di vapore del componente puro

$$P_A = \chi_{A(l)} P^\circ_A \; ; \qquad P_B = \chi_{B(l)} P^\circ_B$$

Abbassamento della Tensione di Vapore



Legge di Roult (Soluzioni Ideali)

La presenza di un soluto non volatile abbassa la tensione di vapore di un solvente.

$$P_{soln} = \chi_{solvente} P^{\circ}_{solvente}$$

P_{soln} = tensione di vapore della soluzione

$\chi_{solvente}$ = frazione molare del solvente

$P^{\circ}_{solvente}$ = tensione di vapore del solvente puro

$$P_A = \chi_{A(l)} P^{\circ}_A \; ; \qquad P_B = \chi_{B(l)} P^{\circ}_B$$

$$P = P_A + P_B = \chi_{A(l)} P^{\circ}_A + \chi_{B(l)} P^{\circ}_B$$

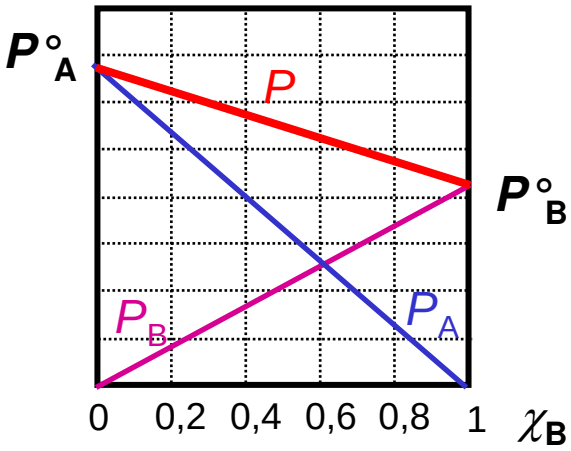
Tensione di Vapore e Composizione

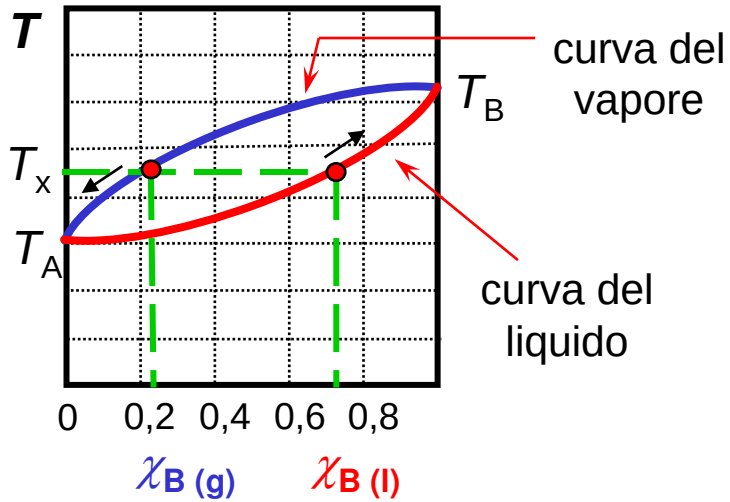
Il vapore in equilibrio con una soluzione presenta una composizione diversa da quella del liquido.

(gas) $\chi_{A(g)} = \dfrac{P_A}{P} = \dfrac{P_A}{\chi_{A(l)} P^\circ_A + \chi_{B(l)} P^\circ_B} = \dfrac{\chi_{A(l)}}{\chi_{A(l)} + \chi_{B(l)} P^\circ_B / P^\circ_A}$ (liquido)

divid. per P°_A

Poiché $\chi_{A(l)} + \chi_{B(l)} = 1$ si deduce : se $P^\circ_A \gtrless P^\circ_B$ è : $\chi_{A(g)} \gtrless \chi_{A(l)}$

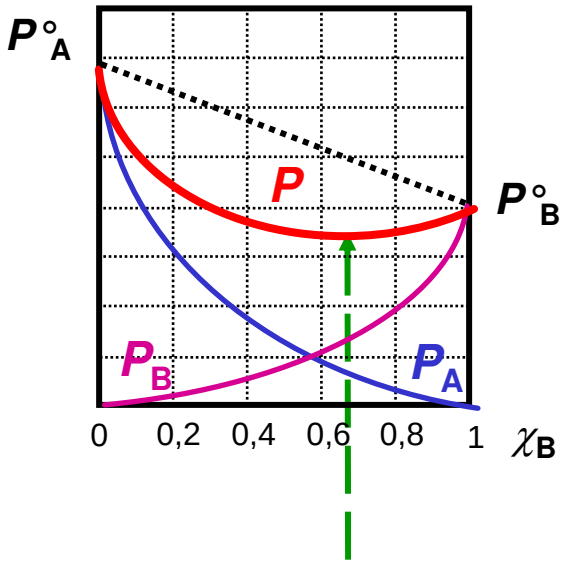




Liquidi che Deviano dalla Legge di Roult

Azeotropo di massimo

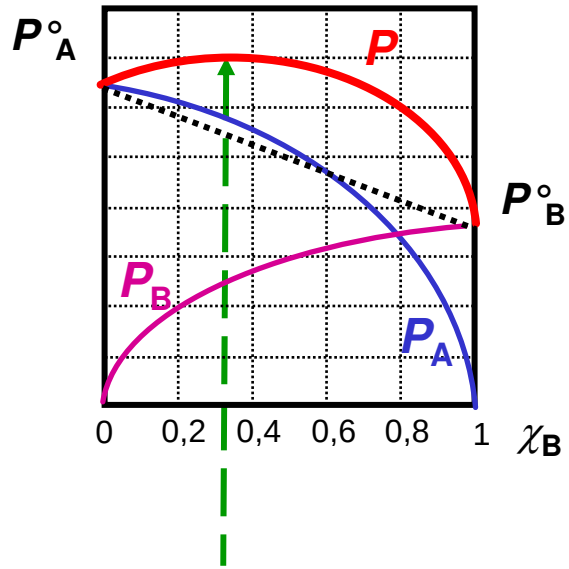
$\Delta H_{sol} < 0$ (inter. più forti)



Tensione di vapore della soluzione inferiore a quella dei due liquidi puri.

T_{eb} superiore a $T_{eb.(A)}$ e $T_{eb.(B)}$

$\Delta H_{sol} > 0$ (inter. più deboli)

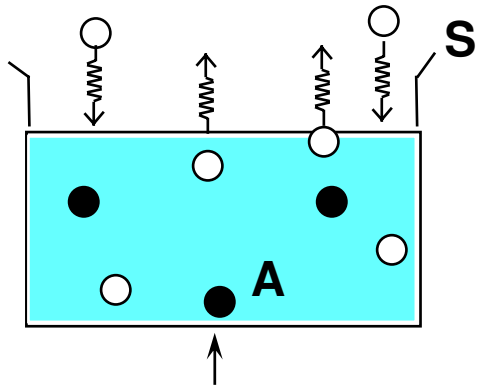


Tensione di vapore della soluzione superiore a quella dei due liquidi puri.

T_{eb} inferiore a $T_{eb.(A)}$ e $T_{eb.(B)}$

Azeotropo di minimo

Innalzamento Ebullioscopico ($\Delta T_{eb.}$) (Soluzioni di Soluti non Volatili)



soluto non volatile
(sale, o molecola a PM elevato)

$$P = P_A + P_S = \chi_{A(l)} P^\circ_A + \chi_{S(l)} P^\circ_S$$
$$= \chi_{S(l)} P^\circ_S = (1 - \chi_A) P^\circ_S$$

$$(P^\circ_S - P) / P^\circ_S = \Delta P / P^\circ = \chi_A$$

L'abbassamento relativo della tensione di vapore della soluzione di un soluto non volatile è pari alla frazione molare del soluto

$$\Delta P / P^\circ = \chi_A = n_A / n_S = n_A M_S / m_S = (M_2/1000) \cdot (1000\, n_A / m_S) = k\mathcal{m} \quad \text{(molalità)}$$

$$\Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot \mathcal{m}$$

Solvente	H_2O	C_6H_6	CH_3COOH
k_{eb}	0,515	2,57	3,07

N.B. : In soluzioni diluite la frazione molare del soluto è praticamente uguale a moli (soluto) / moli (solvente).

Abbassamento Crioscopico ($\Delta T_{crio.}$)

Per raffreddamento di una soluzione diluita ad una certa *T* si separa il solvente solido puro. L'equilibrio si instaura sempre a temperature inferiori a quella del solvente puro (abbassamento crioscopico)

$$\Delta T_{crio} = k_{crio} \cdot m \cdot \nu$$

costante crioscopica — molalità

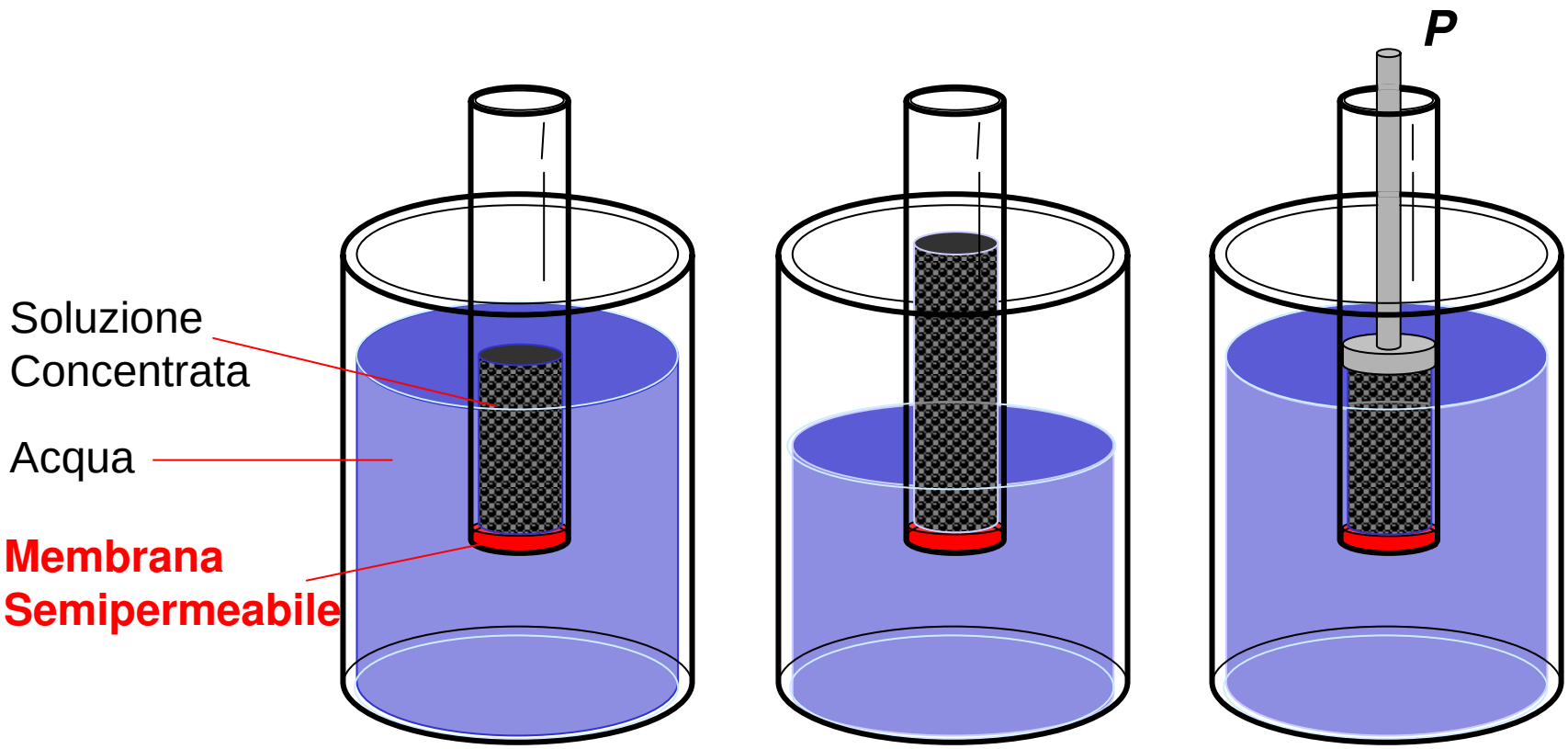
Solvente	H_2O	C_6H_6	CH_3COOH
T_{fus} (°C)	0	5,6	16,6
k_{crio}	1,853	5,10	3,90

ν = moli di particelle liberate in soluzione per mole di composto (che si dissocia)

$$k_{crio} = \frac{RT_{fus}^2}{n_A \Delta H_{fus}}$$

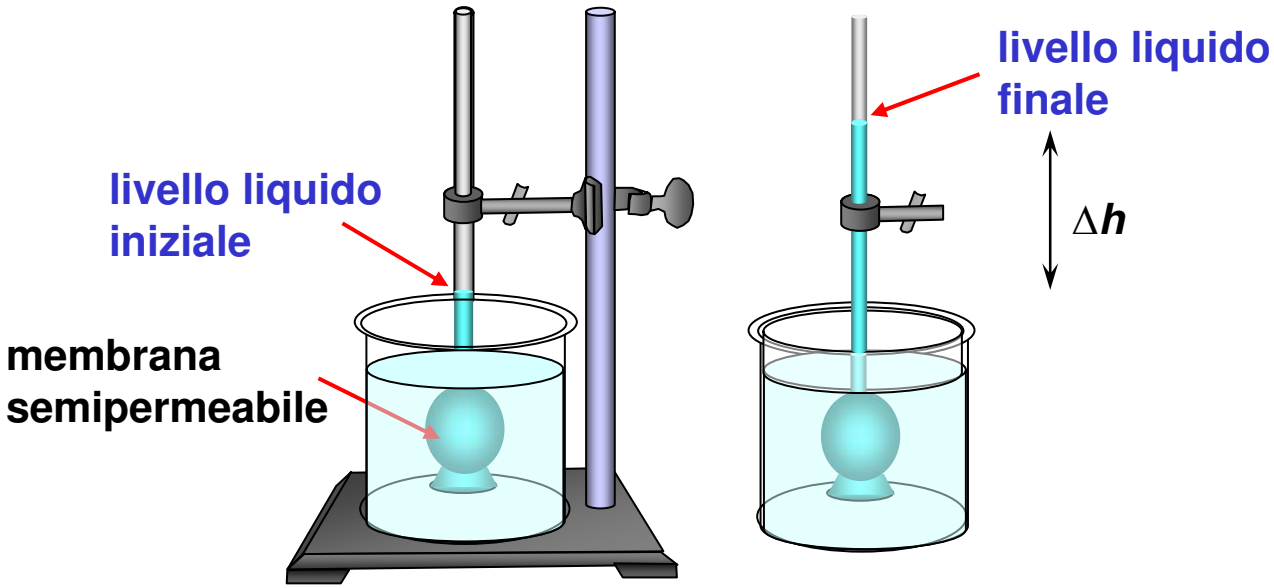
La cristallizzazione è un metodo di purificazione di composti da soluzioni. L'abbassamento del punto di fusione in seguito alla presenza di impurezze è usato come metodologia per caratterizzare la purezza di un composto.

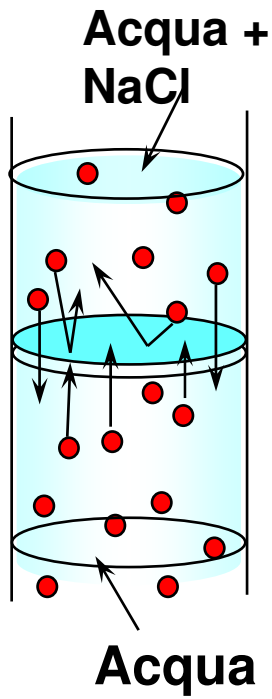
Osmosi



Pressione Osmotica

E' la pressione esercitata da un liquido puro a contatto con una membrana semipermeabile sul cui lato opposto insiste una soluzione.





Pressione osmotica

$$\pi = \frac{n \cdot \nu}{V} \cdot R \cdot T$$

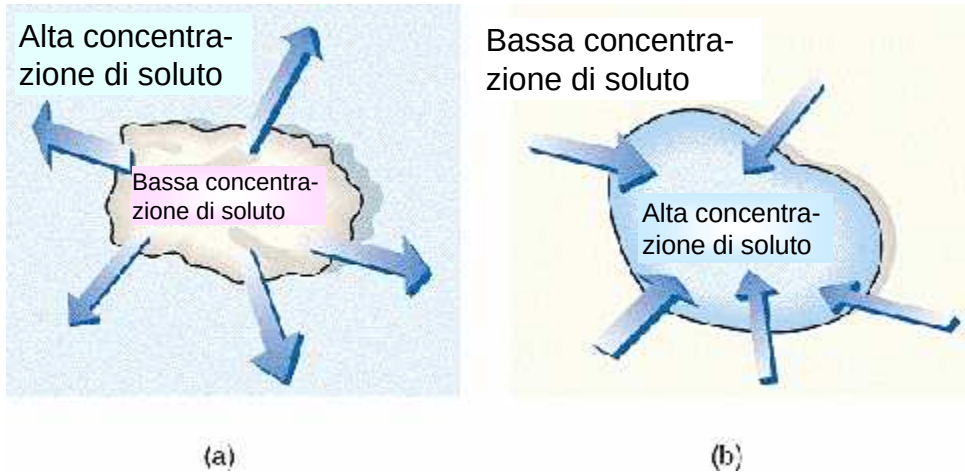
Osmosi

- La pressione osmotica,π, è la pressione richiesta per bloccare l'osmosi:
- Soluzioni isotoniche: due soluzioni con la stessaπ separate da una membrana semipermeabile.
- Soluzione ipotonica: una soluzione diπ inferiore ad una soluzione ipertonica.
- L'osmosi è spontanea.
- I globuli rossi, i frutti, etc. sono circondati da membrane semipermeabili.

Osmosi

Crenazione :

- I globuli rossi posti in soluzione ipertonica (relativa alla soluzione intracellulare);
- Esiste una concentrazione minore di soluto nel globulo che nel tessuto circostante;



- Si ha osmosi e l'acqua passa attraverso la membrana fuori dal globulo. Il globulo rinsecchisce

- **Emolisi:** globuli rossi posti in soluzione ipotonica: si ha osmosi e l'acqua entra nel globulo che si rigonfia.

Diagrammi di fase

Stati della materia in funzione della temperatura e pressione

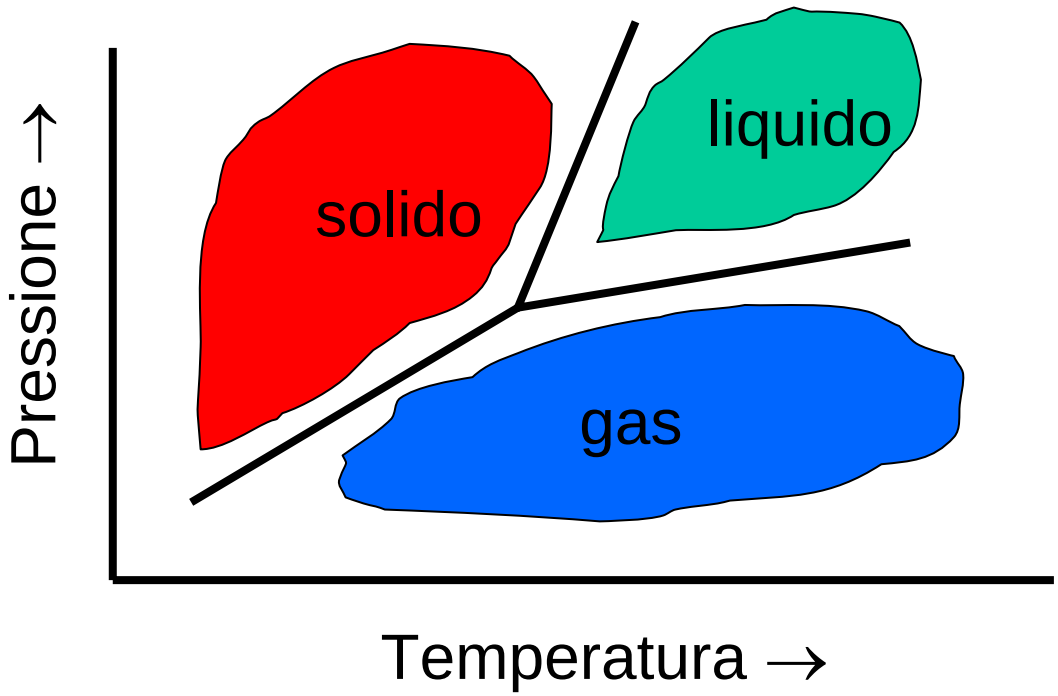
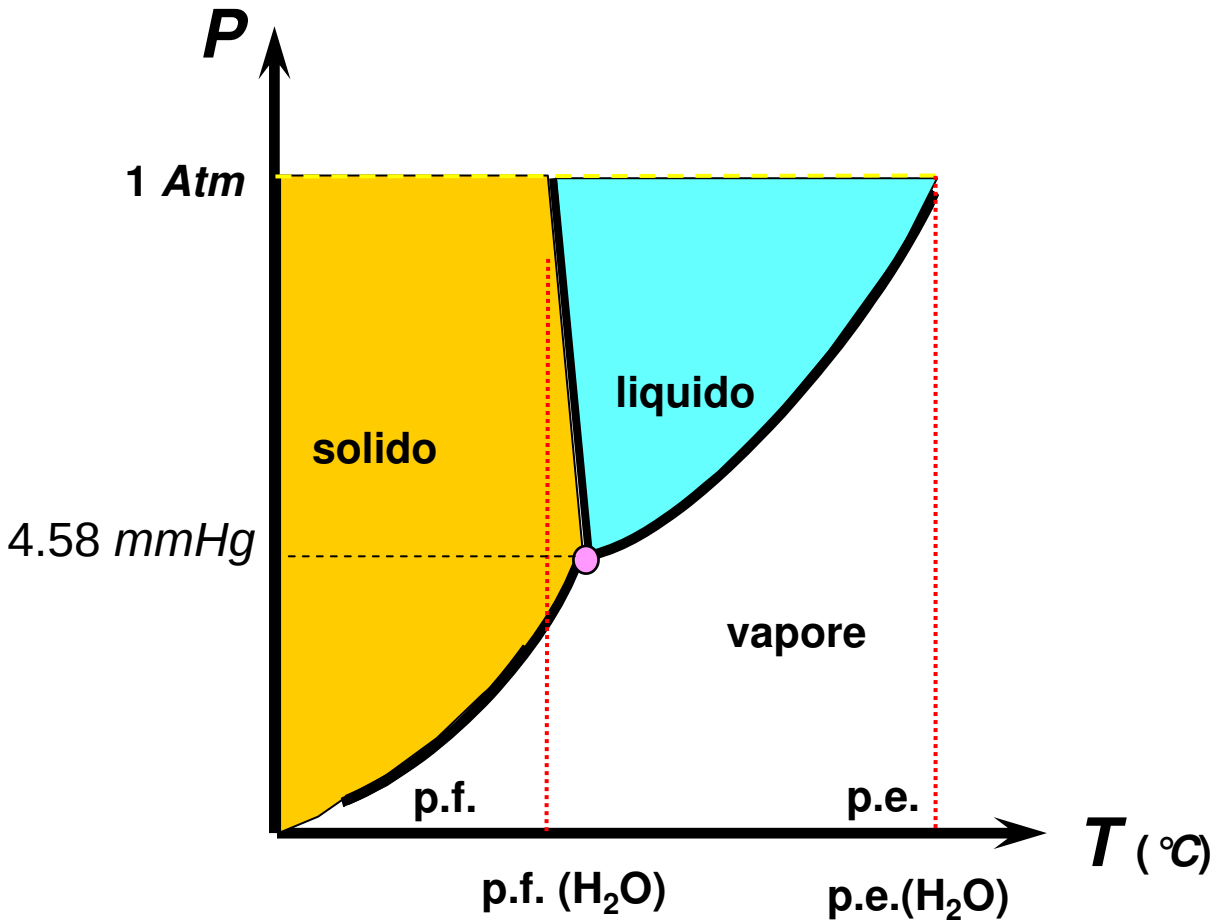
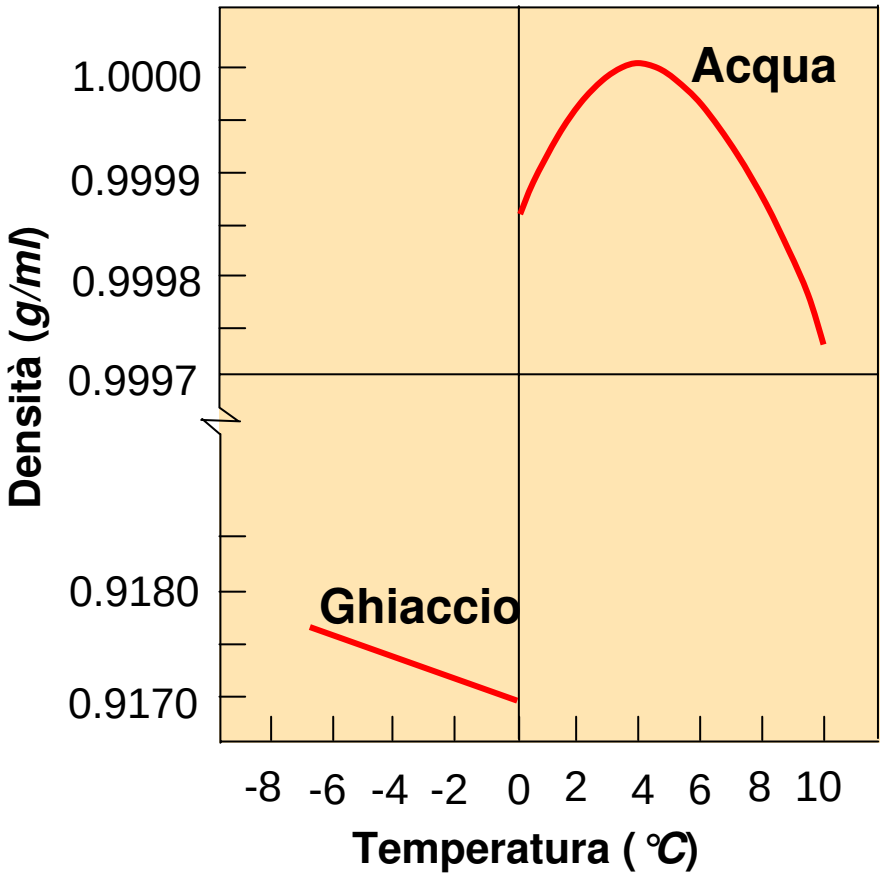


Diagramma di Stato dell'Acqua



Il ghiaccio galleggia sull'acqua liquida

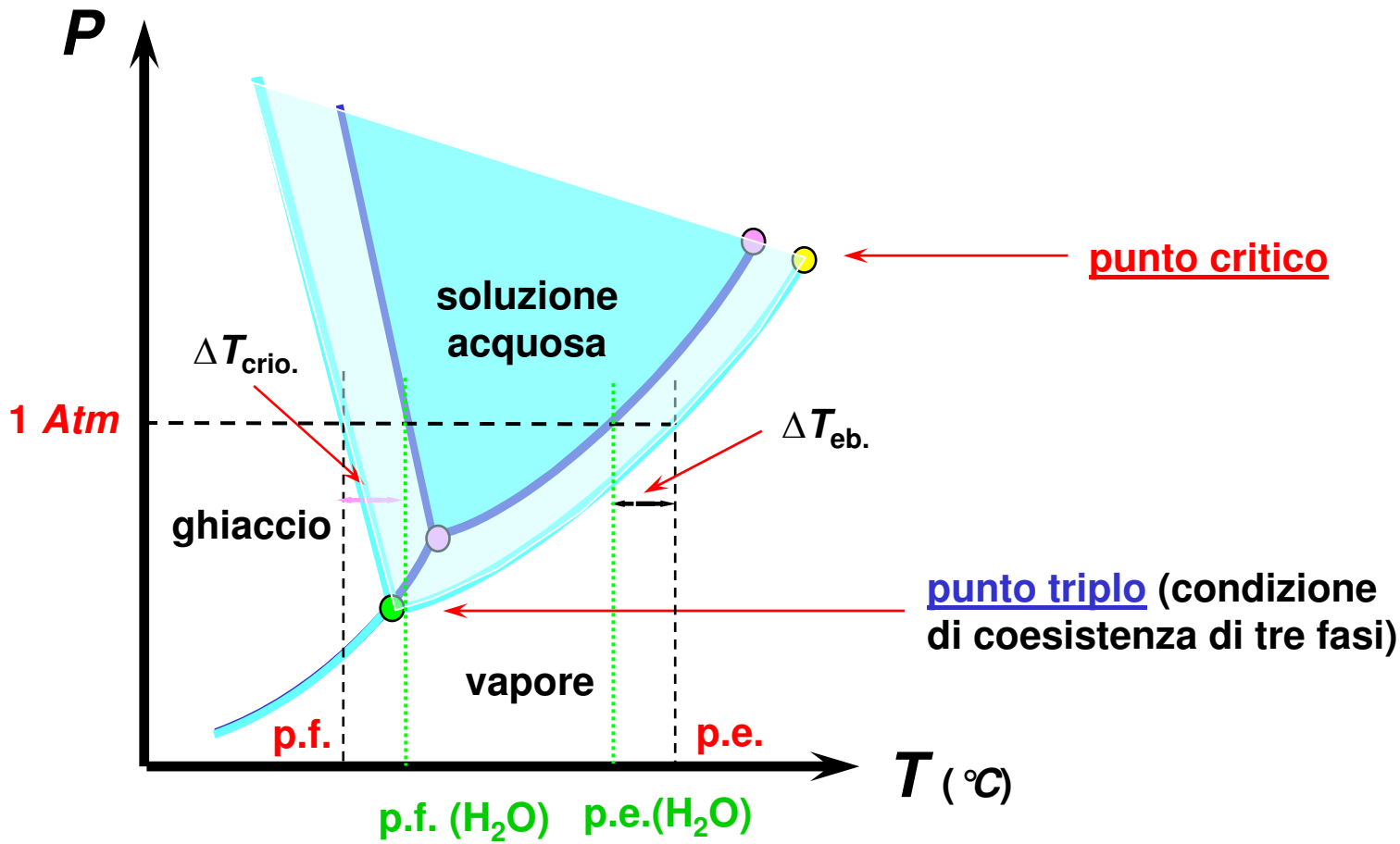
L'Acqua ha un Massimo di Densità a 4 °



Proprietà Anomale dell'Acqua
(conseguenze del legame ad idrogeno)

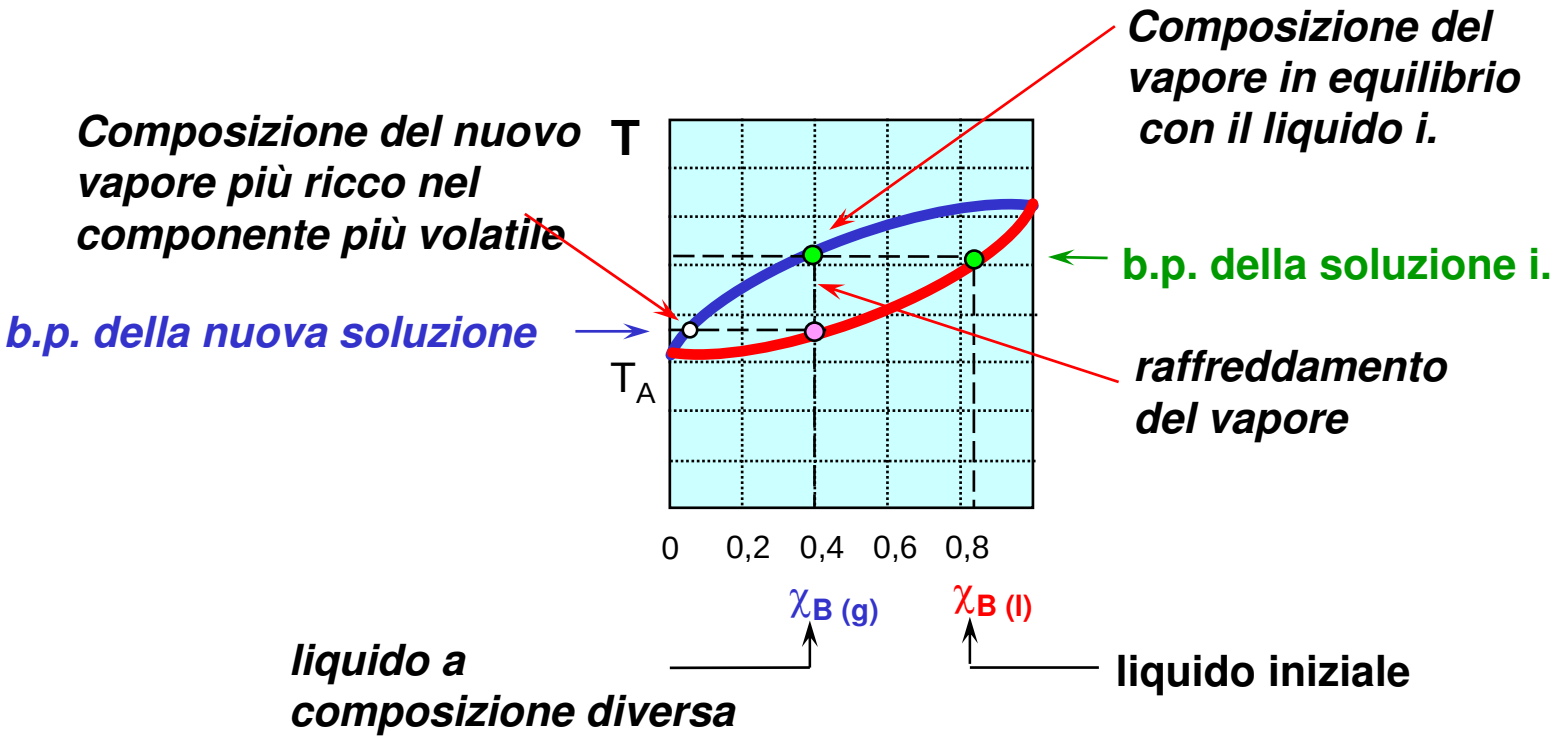
Proprietà	Confronto con Altre Sostanze	Importanza nell'Ambiente Fisico e Biologico
Calore specifico (4.18 *J/g·K*)	Il più alto di tutti i liquidi e solidi eccetto NH_3	Previene rapidi cambi di temperatura; il trasferimento di calore via movimentazione dell'acqua è molto grande; tende a mantenere la temperatura corporea
Calore di fusione (= 333 *J/g*)	Il più alto ad eccezione dell'NH_3	Effetto termostatico al punto di fusione a seguito dell'assorbimento o rilascio di calore
Calore di ebollizione (= 2250 *J/g*)	Il più alto di tutte le sostanze	Importante nel trasferimento di calore ed acqua nell'atmosfera
Tensione superficiale (=$7.2 \cdot 10^9$ *N/m*)	La più elevata di tutti i liquidi	Importante nella fisiologia delle cellule: controlla certi fenomeni superficiali e il comportamento e formazione delle gocce
Conduzione del calore	La più alta di tutti i liquidi	
Viscosità (=10^{-3} $N \cdot s/m^2$)	Inferiore a molti altri liquidi ad una temperatura simile	Fluisce rapidamente per equilibrare la pressione
Costante dielettrica (=80 a 20 ℃)	La più alta di tutti i liquidi eccetto H_2O_2 e HCN	In grado di mantenere gli ioni separati in soluzione

Diagramma di Stato di H_2O in Presenza di Soluto non Volatile

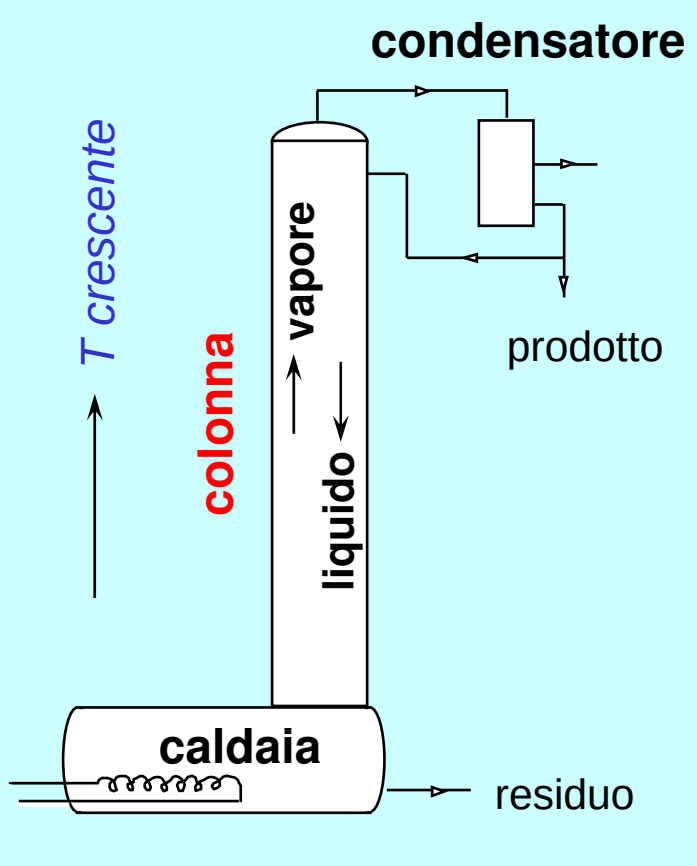


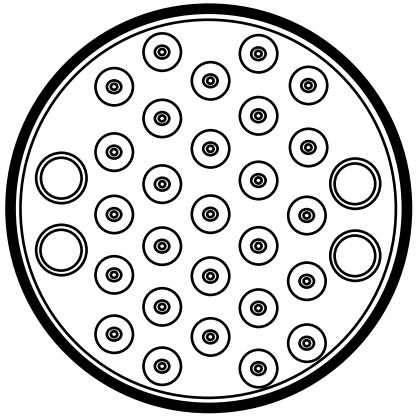
Distillazioni Frazionate

Separazioni di due o più componenti chimici di una soluzione per equilibrazione di vapori con liquidi a diversa composizione soggetti a gradiente di temperatura.

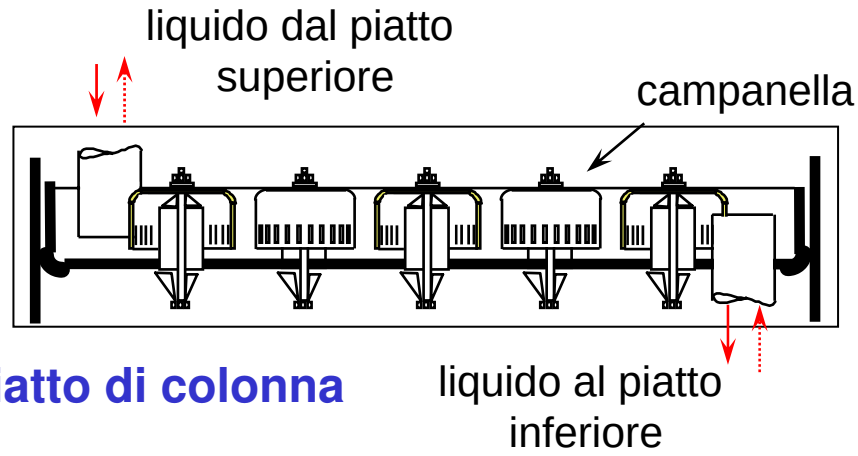


Colonne di Distillazione





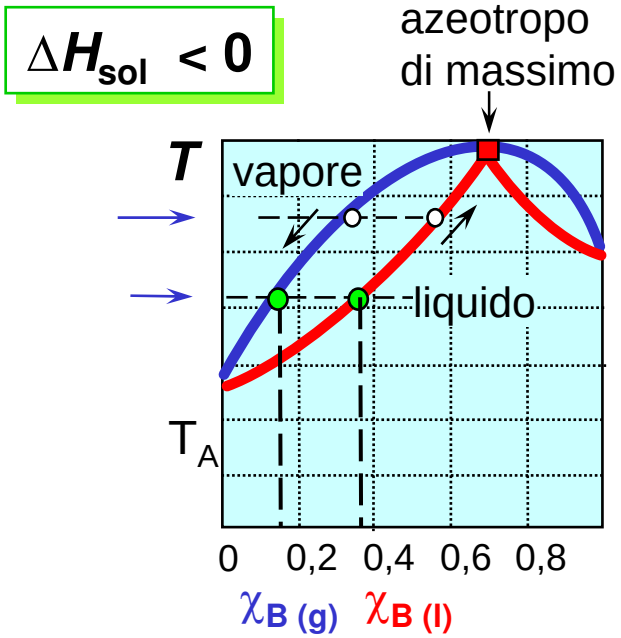
sezione di colonna a campanelle



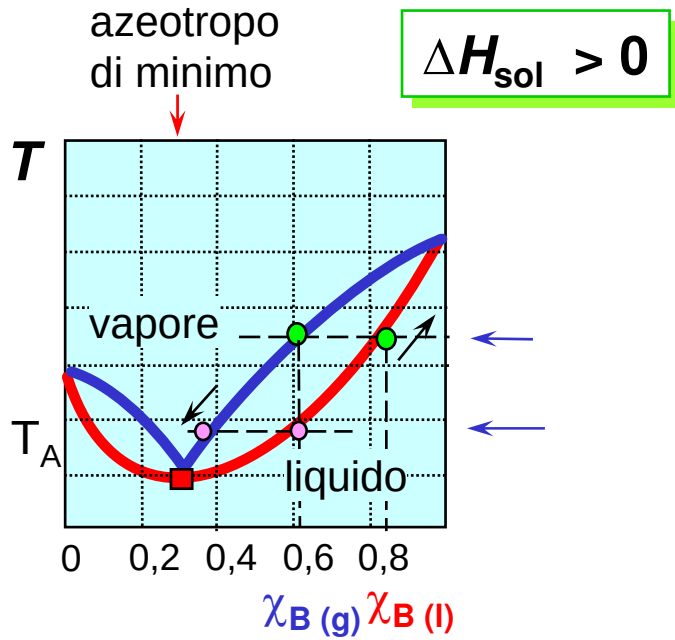
piatto di colonna

Distillazioni di Miscele Azeotropiche

Soluzioni reali che deviano rispetto alla legge di Roult sottoposte a distillazione separano una miscela di composizione costante (azeotropo).



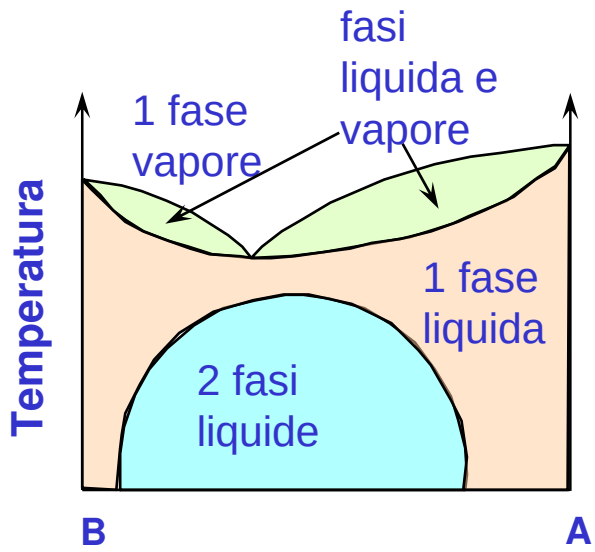
Miscela a b.p. più alto dei componenti che bolle inalterata.



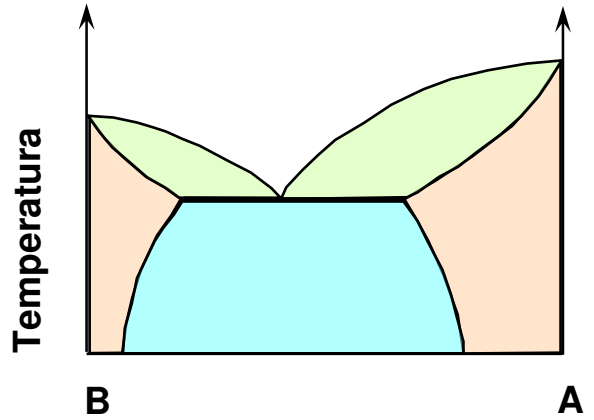
Miscela a b.p. più basso dei componenti che bolle inalterata

Equilibri l/g per Liquidi in Parte Miscibili

Sistema a 2-componenti in una regione di temperature e pressioni in cui i liquidi sono parzialmente miscibili e il liquido e il vapore formano anche un azeotropo basso bollente con temperatura di consulate superiore sotto la temperatura azeotropica.

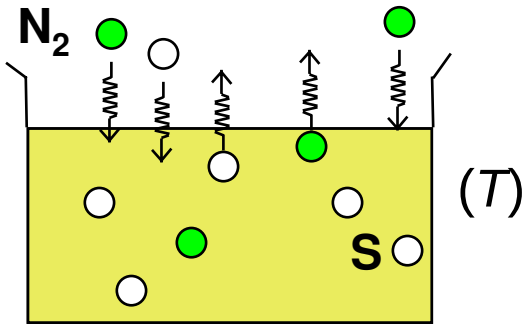


Sistema a 2-componenti in cui la the temperatura di consulate superiore è sopra la temperatura dell'azeotropo bassobollente.



Solubilità di Gas in Liquidi

- **Gas reagenti (soluzioni ioniche):** $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
- **Gas non reagenti : N_2 + H_2O → Soluzione di N_2 in acqua**



$$\chi_{N2(g)} = \frac{P_{N2(g)}}{P^{\circ}_{N2(g)}}$$

pressione del gas sopra la soluzione

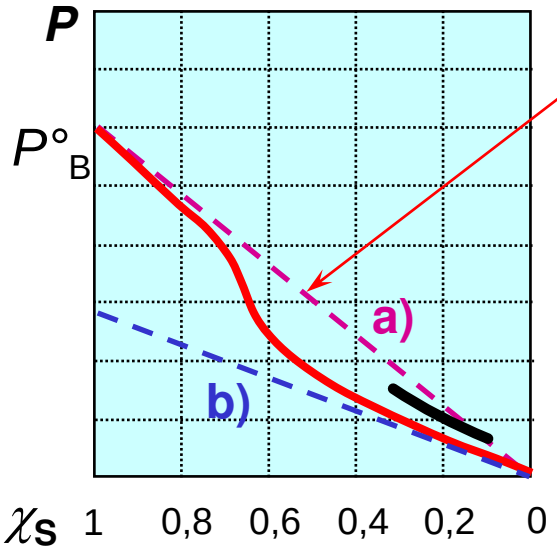
pressione del gas liquefatto a *T* [dalla legge di Roult]

1. - A *T* = cost. la frazione molare di gas disciolto è proporzionale a p_g
2. - La solubilità di un gas ($\chi_{(g)}$) è indipendente dalla natura del solvente
3. - La solubilità (*S*) di un gas a P_{gas} = cost. diminuisce all'aumentare di *T*.

Legge di Henry $\boxed{S = k \cdot P}$

Criteri di Scelta degli Stati Standard per il Solvente (S) e il Soluto (AB)

Comportamento reale

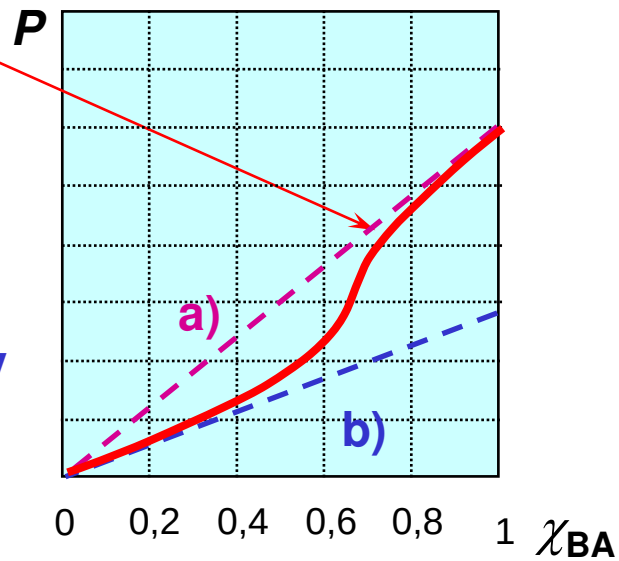


(a) Legge di Roult

$$P_S = \chi_{S(l)} \cdot P^\circ_S$$

(b) Legge di Henry

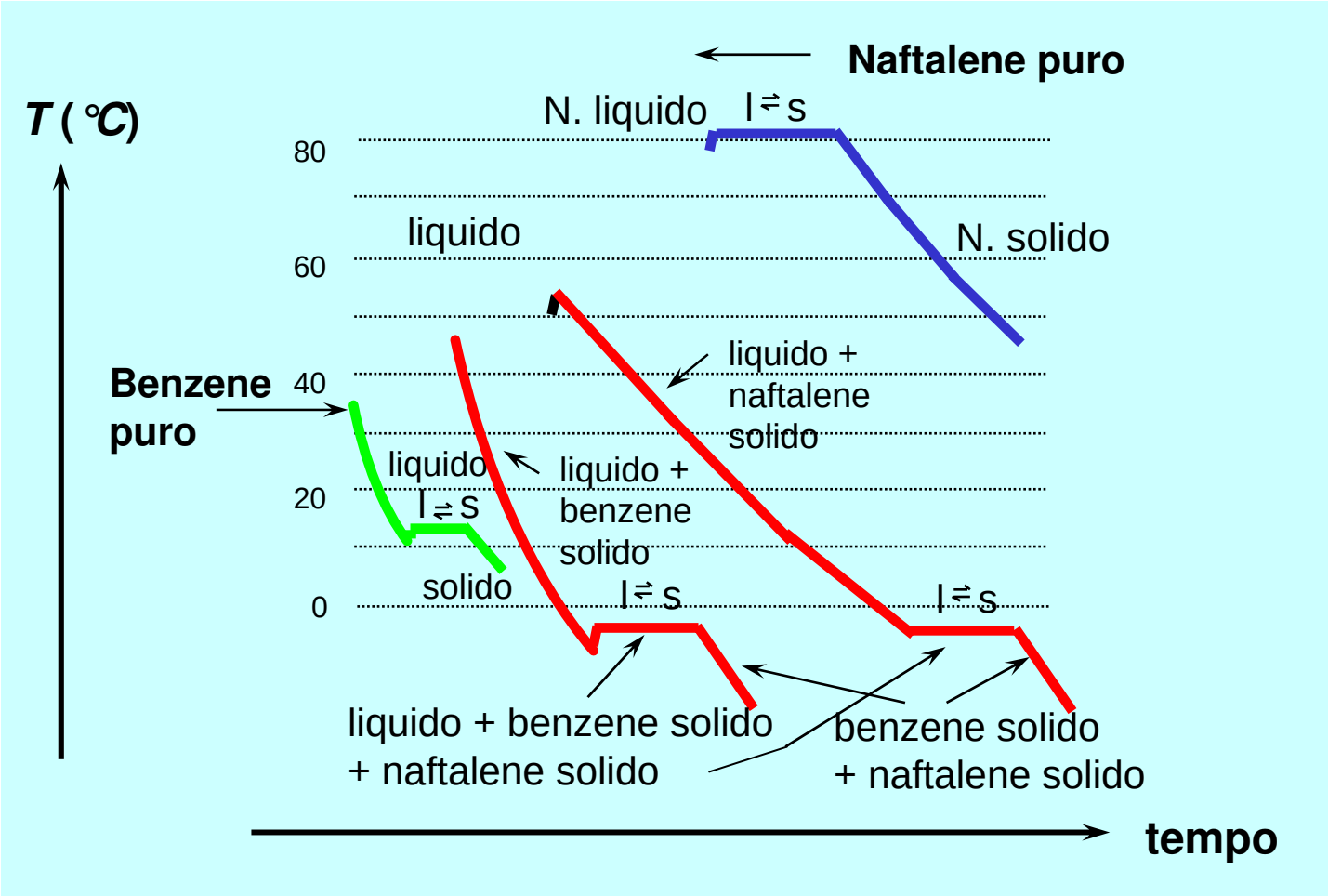
$$P_S = \chi_{AB(l)} \cdot k$$



Soluzione di AB in S a diluizione infinita

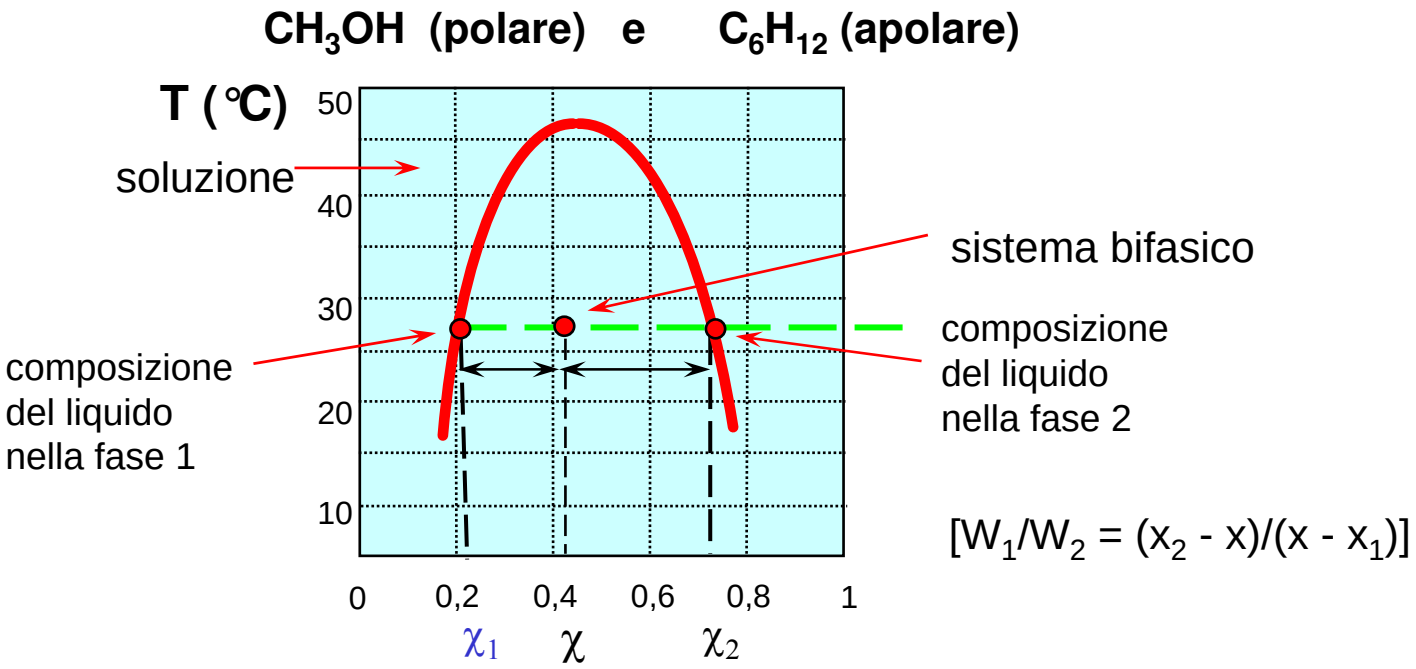
Soluzione di AB in S a diluizione infinita

Curve di Raffreddamento di Soluzioni di Due Componenti Totalmente Miscibili

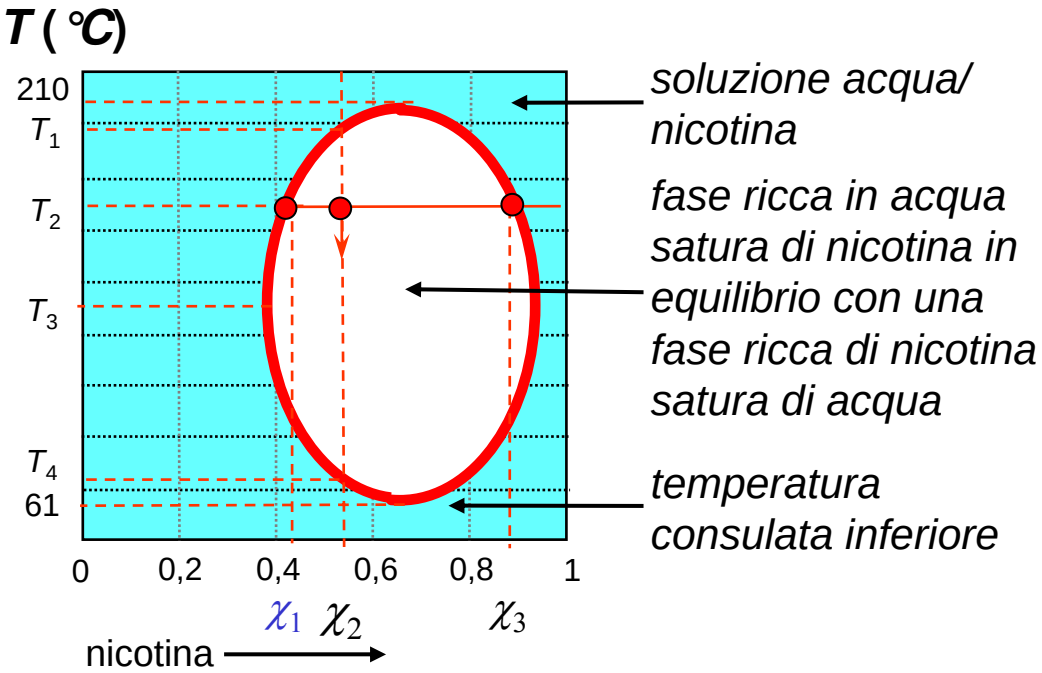


Liquidi Parzialmente Miscibili

Liquidi con polarità diversa si mescolano parzialmente, lasciando, se in eccesso sulla solubilità e a temperatura costante, due fasi liquide di diversa composizione. E' possibile che a determinate temperature si formi una soluzione omogenea originando una lacuna di miscibilità.



Liquidi Parzialmente Miscibili (2)

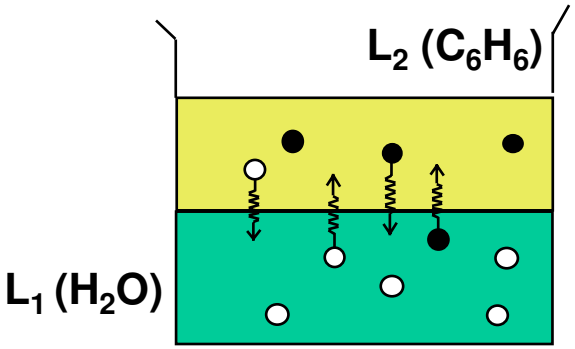


A $T > T_1$, il movimento termico previene la separazione in 2 fasi e la nicotina e l'acqua sono miscibili. A T_1, il movimento termico non è più capace di prevenire la separazione di fase e si inizia a formare una fase ricca di nicotina satura di acqua ed è in equilibrio con una fase predominante ricca in acqua e satura di nicotina.

Per ulteriore raffreddamento si forma altra fase ricca di nicotina satura di acqua a spese della fase ricca di acqua e satura di nicotina. Nella regione bifasica le quantità relative delle fasi presenti sono date dalla legge delle leve, e.g. a T_2 : $n_{X1} (\chi_2 - \chi_1) = n_{X3} (\chi_3 - \chi_2)$

Ripartizione tra Liquidi Immiscibili

Due liquidi immiscibili si scambiano sostanze disciolte tramite la superficie di separazione fino al raggiungimento dell'equilibrio di ripartizione tra le fasi.



$$K = \frac{[\,A\,]_1}{[\,A\,]_2}$$

Coefficiente di ripartizione

Separazione di componenti per ripartizione $K_A >> K_B$

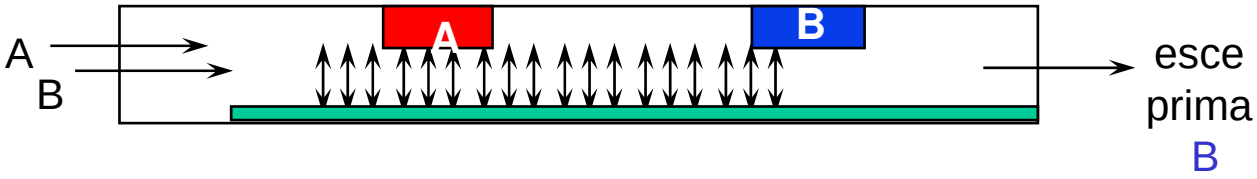
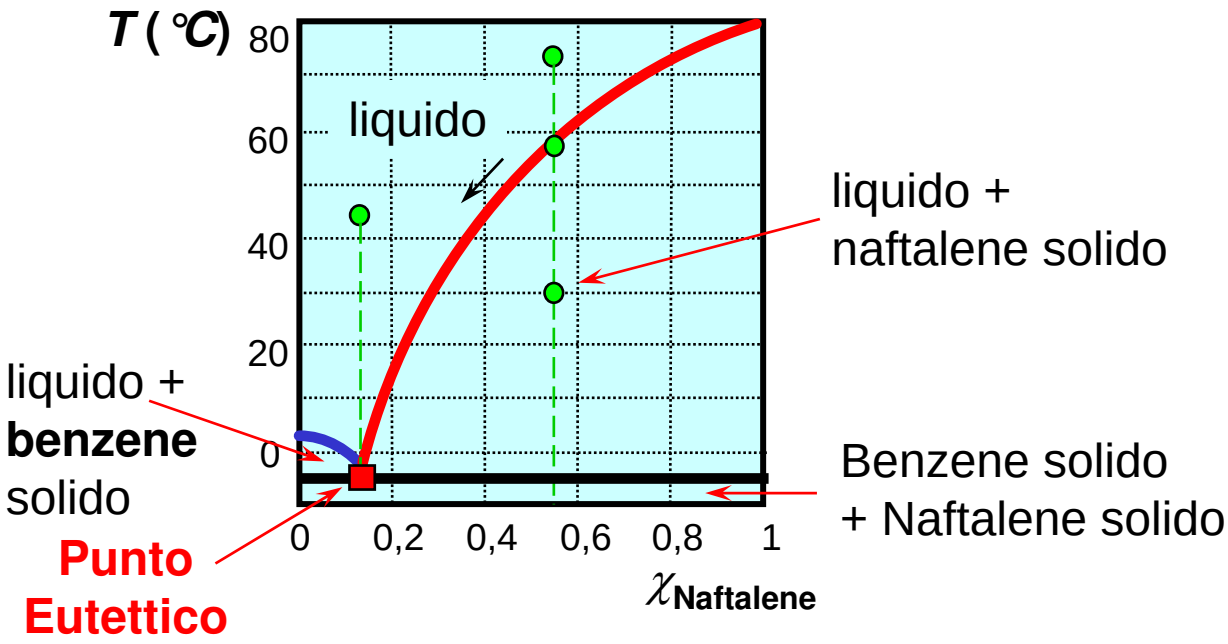
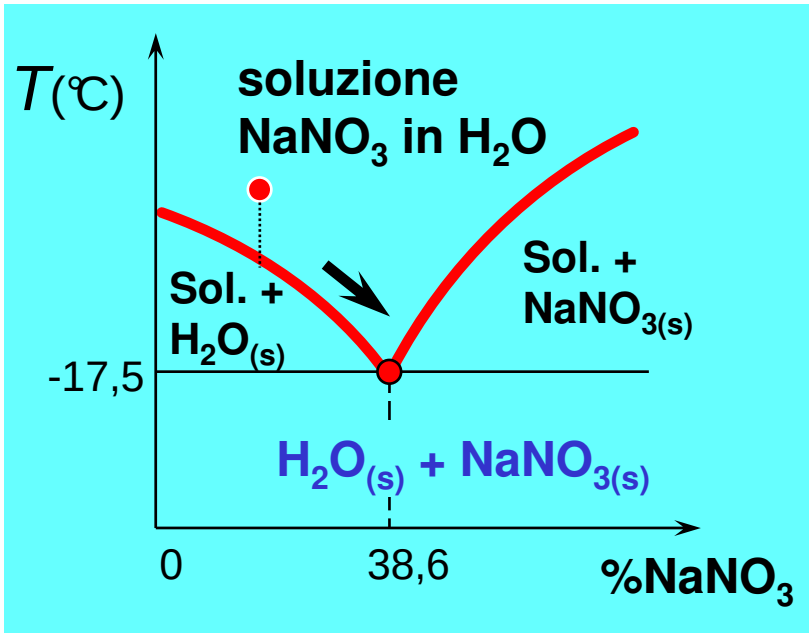


Diagramma Eutettico

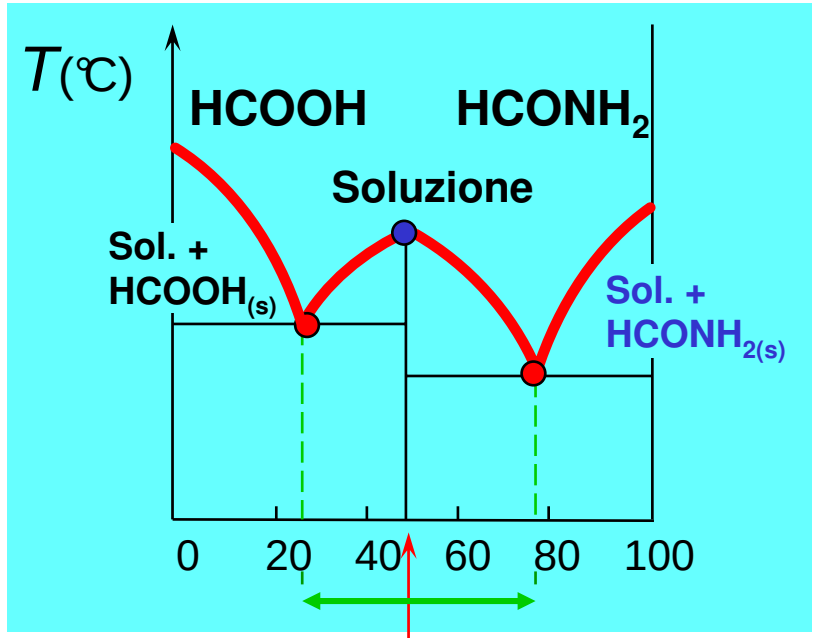
Diagramma di stato (composizione/temperatura) per una miscela binaria di composti miscibili allo stato liquido. Si evidenzia un punto (eutettico del sistema) in cui il liquido di composizione uguale alla miscela dei due solidi fonde ad una temperatura inferiore a quella dei componenti puri. Si costruisce sulla base delle curve di raffreddamento.



Esempi di Diagrammi Eutettici



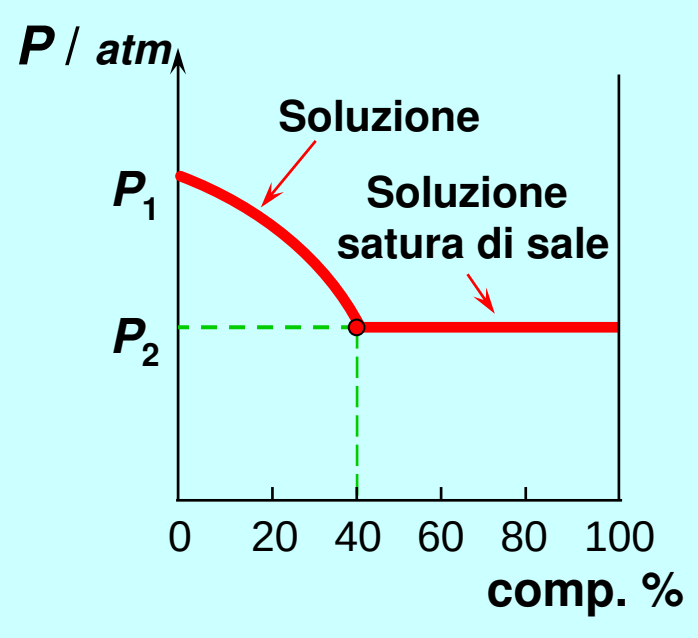
Eutettico semplice di un sale in acqua.



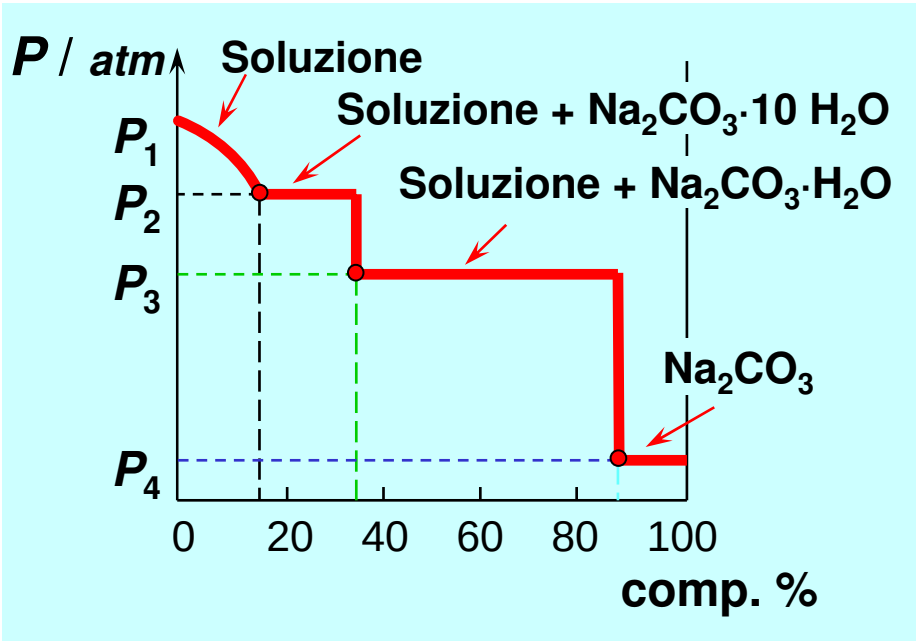
Intervallo di precipitazione

Composto 1:1 allo stato solido

Tensione di Vapore di Soluzioni Saline



Cristallizzazione di un sale anidro



Cristallizzazione di sali idrati a diverso contenuto di H_2O

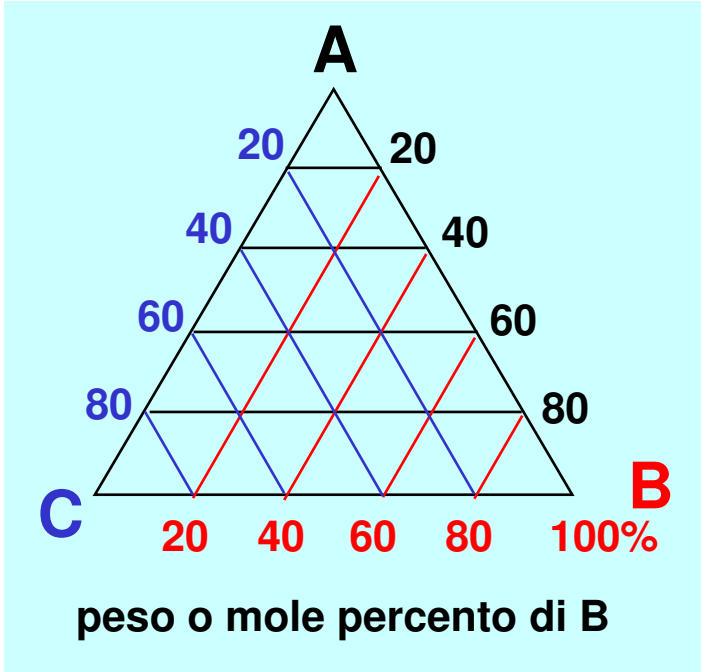
Diagrammi di Fase Ternari

Nei sistemi ternari che implicano 3 componenti la regola delle fasi di Gibbs predice un massimo di:

$$F = C - P + 2 = 3 - 1 + 2 = 4$$

gradi di libertà, quando solo una singola fase è presente. Nel riportare questi diagrammi in genere sia la pressione che la temperatura sono mantenute costanti e le variabili di composizione vengono riportati l'uno contro l'altro su un diagramma triangolare.

Localizzate il punto sul diagramma ternario di fase dove il sistema sia costituito da 25% di A e 50% di B.



Colloidi

I colloidi sono sospensioni in cui le particelle sospese sono più grandi delle comuni molecole ma troppo piccole (< 1 μm) da separarsi dalla sospensione per gravità.

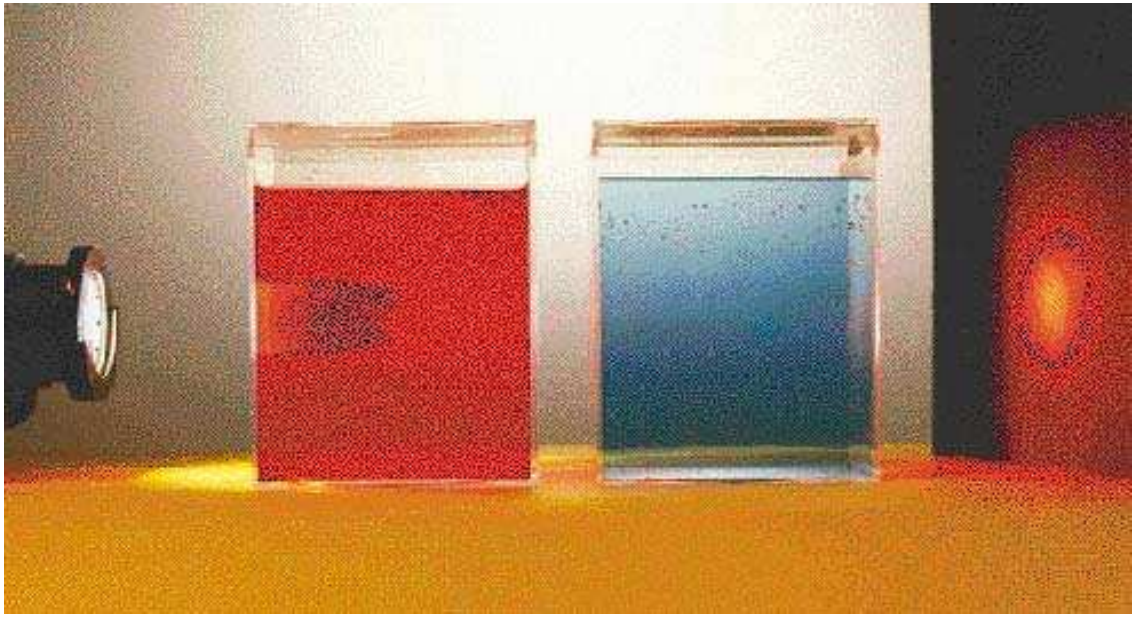
Dimensioni tipiche delle Particelle: 10 - 2000 $\AA$.

Esistono molti tipi di colloidi:

- aerosol (gas + liquido o solido, p.es. nebbia e fumo),
- schiume (liquido + gas, p.es. panna),
- emulsione (liquido + liquido, p.es. latte),
- sol (liquido + solido, p.es. vernice),
- schiuma solida (solido + gas, p.es. caramelle gommose),
- emulsione solida (solido + liquido, p.es. burro),
- sol solido (solido + solido, p.es. vetro rosso).

Colloidi ed Effetto Tyndall

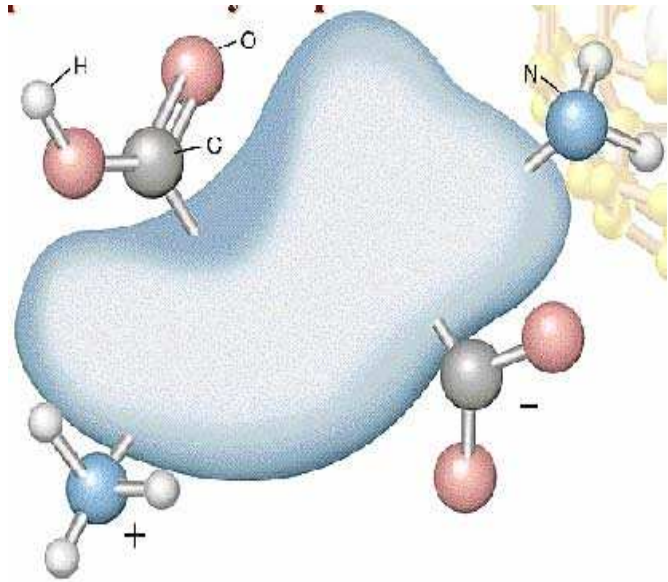
- Effetto Tyndall: capacità di un Colloide di diffondere la luce. Il raggio di luce si può vedere attraverso il colloide.



Colloidi Idrofili e Idrofobi

Prendendo in considerazione colloidi in acqua.

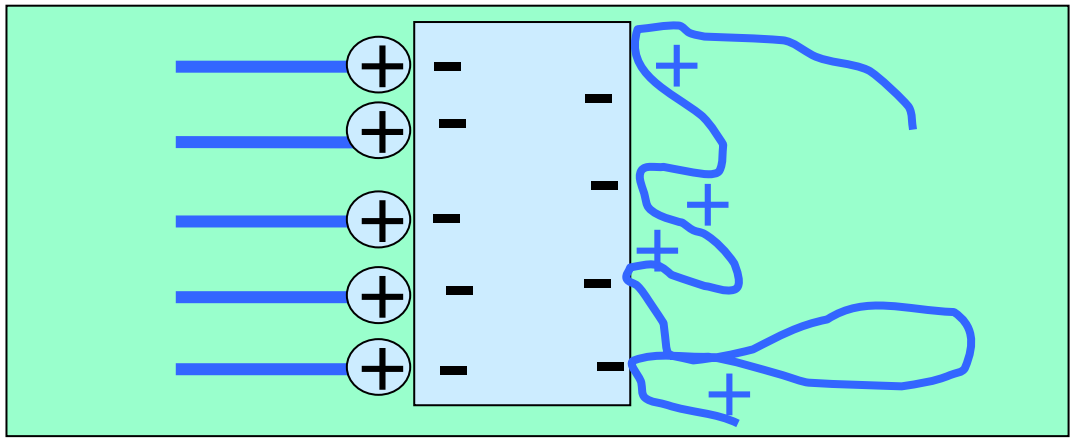
- Colloidi “amanti dell’acqua” : idrofili.
- Colloidi “che non amano l’acqua” : idrofobici.
- Le molecole si dispongono in modo che le loro porzioni idrofobiche siano orientate tra loro.



- Se una grossa macromolecola idrofobica (molecola gigante) vuol rimanere in acqua (p.es. in una cellula), le molecole idrofobiche si imbevono nella macromolecola lasciando le estremità idrofiliche interagire con l’acqua.

Colloidi Idrofili e Idrofobi - Adsorbimento

- Tipici gruppi idrofilici sono polari (contenendo legami C-O, O-H, N-H) o cariche.
- I colloidi idrofobici devono essere stabilizzati in acqua
- Adsorbimento: quando qualcosa aderisce ad una superficie si dice che è adsorbita.
- Se degli ioni sono adsorbiti sulla superficie di un colloide, questa appare idrofilico ed è stabilizzato in acqua.
- Se si adsorbono molecole amfifiliche le proprietà superficiali mutano



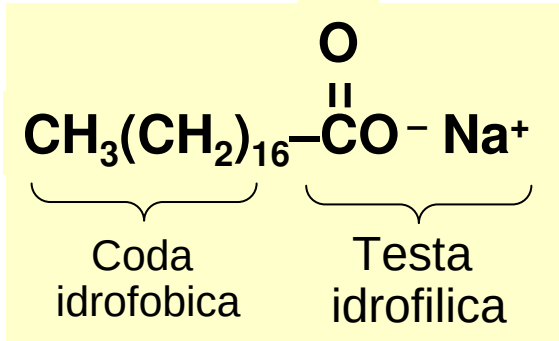
Stabilità dei Colloidi

- **Stabile**: le particelle colloidali non si aggregano sulla scala temporale di interesse.
- **Aggregazione**: termine aspecifico che sta ad indicare che le particelle sono costrette a riunirsi.
- **Coagulazione**: I colloidi aggregati sono in un minimo primario (aggregazione irreversibile) ed è normalmente causato da eccessi di elettroliti.
- **Flocculazione**: le particelle aggregate sono in un minimo secondario (si possono ridisperdere). Anche usato per descrivere l'aggregazione causata da polimeri ad alto peso molecolare (flocculanti).
- **Coalescenza**: quando le particelle in un aggregato fondono assieme. Per esempio, due gocce di olio si aggregano formando una singola goccia più grande.

Tensioattivi

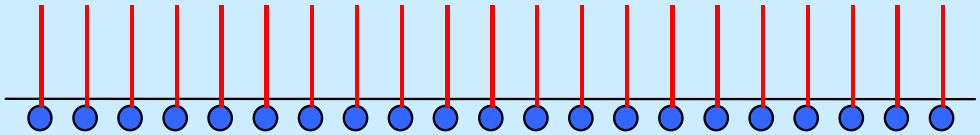
- Esempio Sodio Stearato su una piccola goccia di olio in acqua.
- Questo composto ha una lunga coda idrofobica ($CH_3(CH_2)_{16}$-) ed una piccola testa idrofilica ($-CO_2^-\ Na^+$).
- La coda idrofobica si può adsorbire sulla goccia dell'olio, lasciando la testa idrofilica sulla superficie.
- La testa idrofilica così può interagire con l'acqua e la goccia di olio è stabilizzata in acqua (tensioattivo).

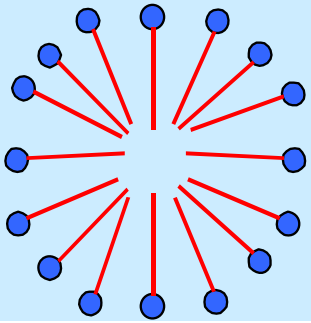
Stearato di sodio



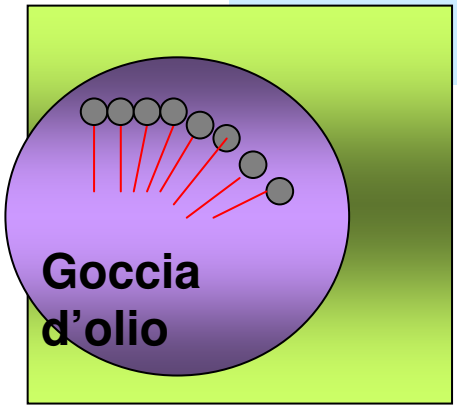
Abbassamento della Tensione Superficiale e Formazione di Micelle

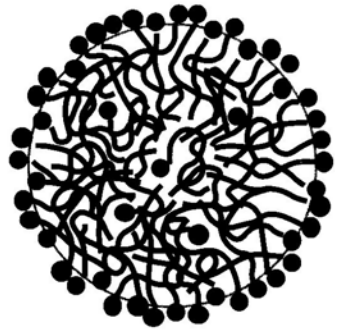
Le code idrofobiche si accumulano sulla superficie



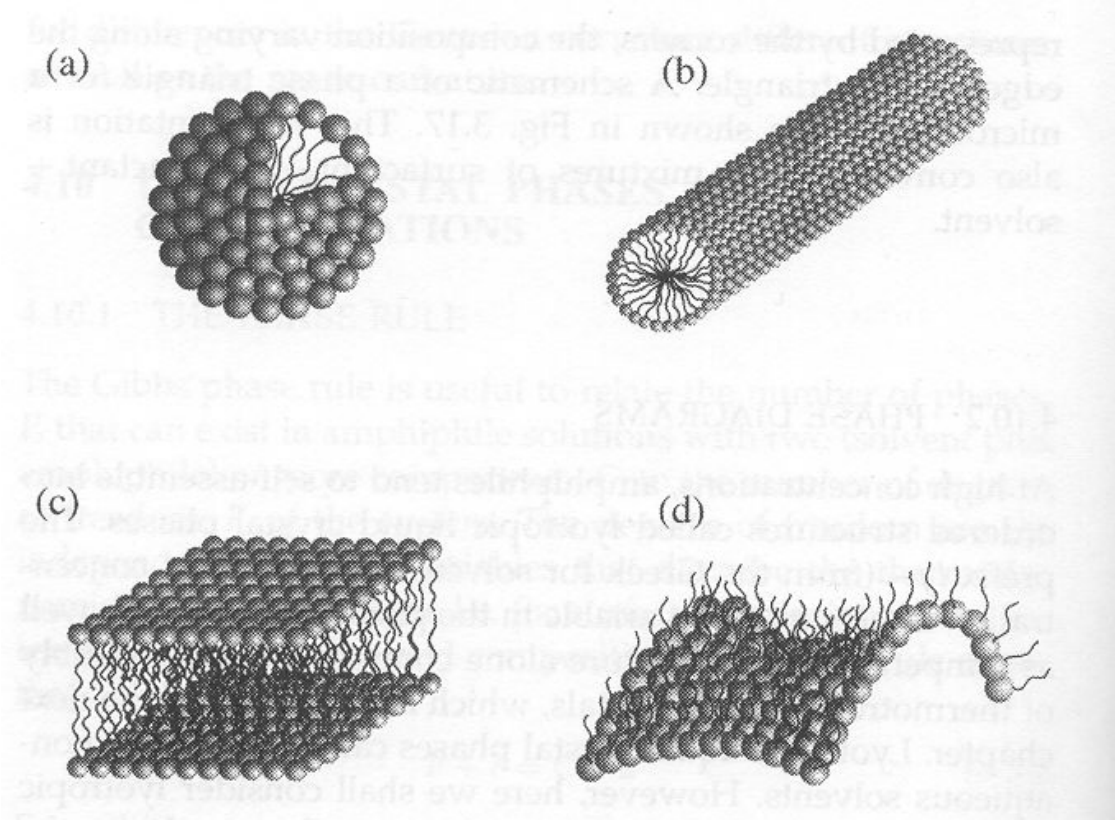


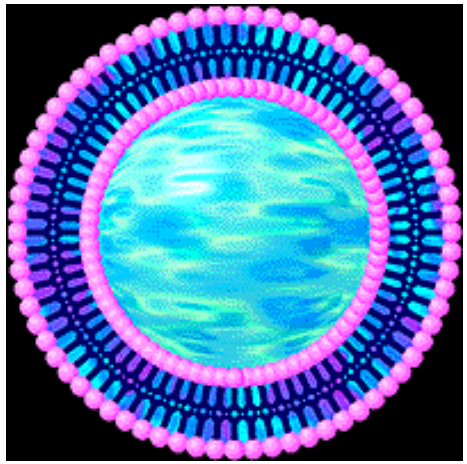
Un eccesso di molecole di tensioattivo formano gocce organizzate dette *micelle in grado di emulsionare l'olio*





Organizzazione dei Tensioattivi in Soluzione

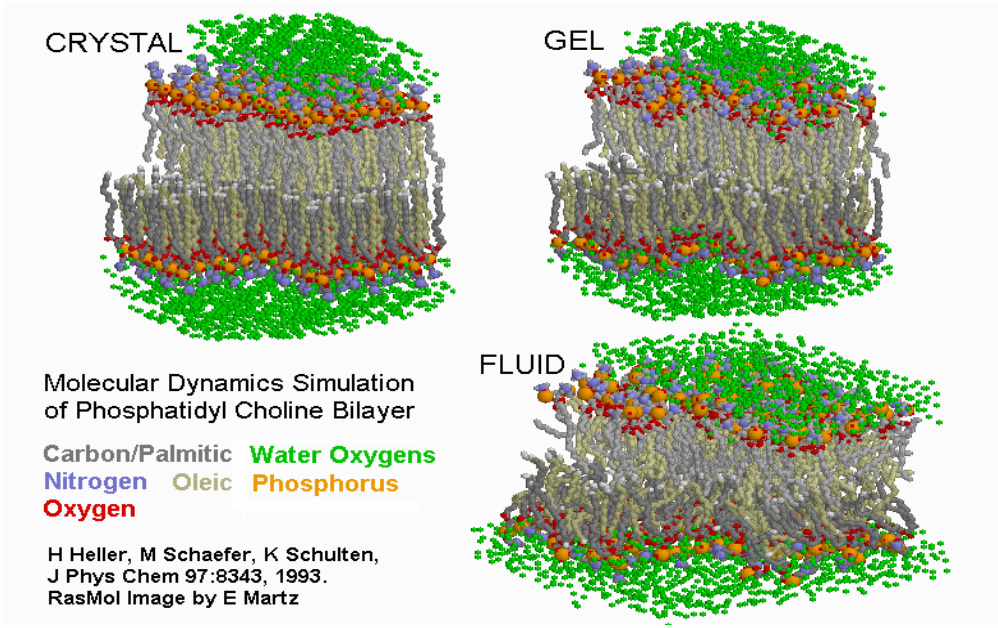


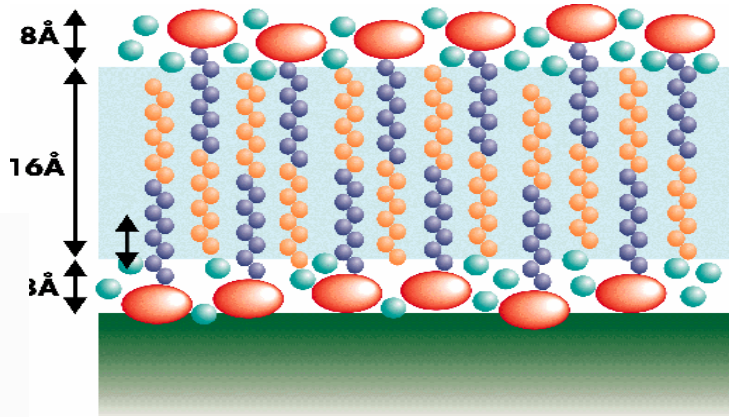


(e)

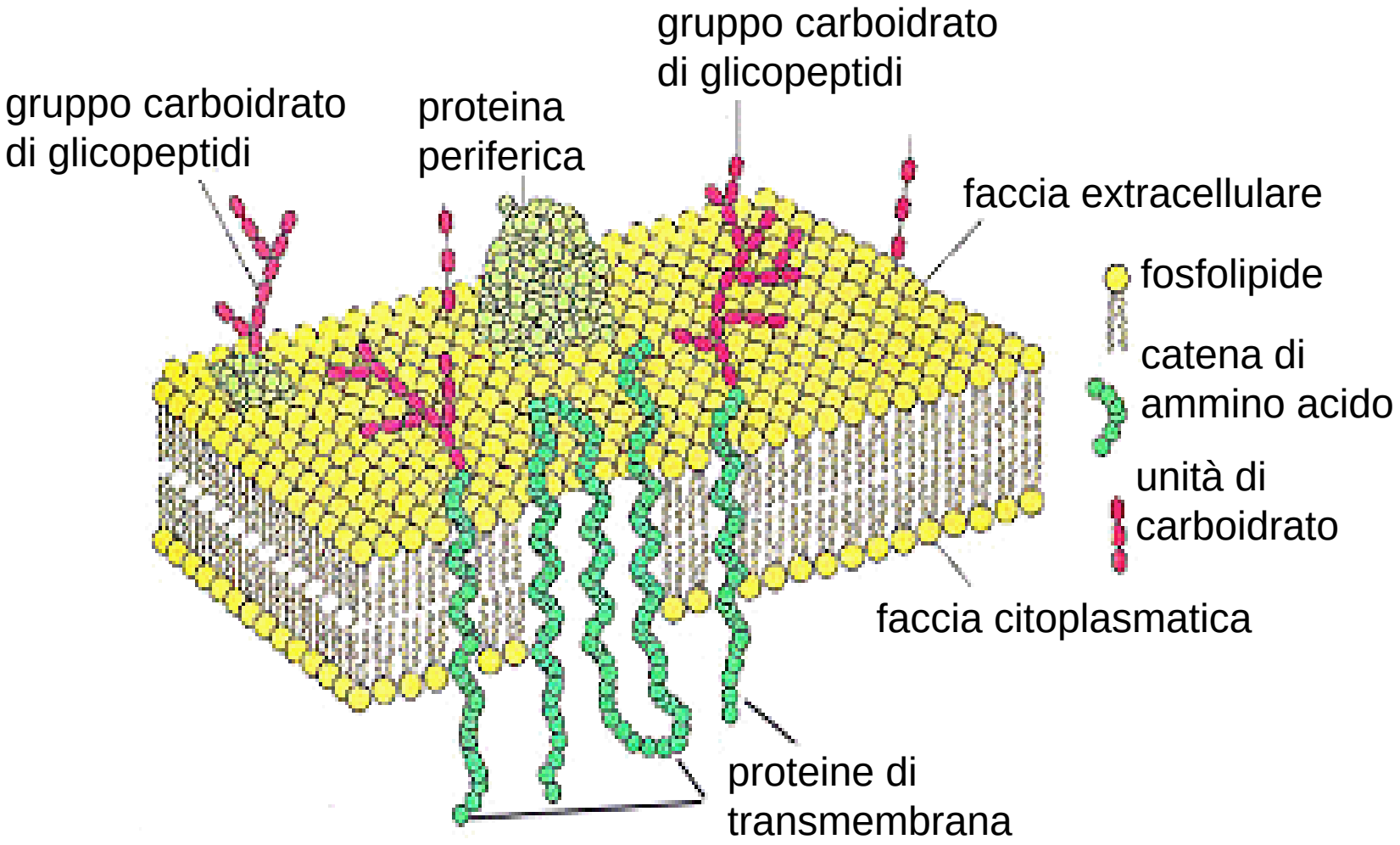
I tensioattivi possono organizzarsi in micelle sferiche (a), micelle cilindriche (b), bistrati (membrane) (c), superfici a sella in strutture bicontinue (d) o vescicole (e).

Formazioni di Fasi Lamellari





Membrane di Cellule



Rimozione di Particelle Colloidali

- Le particelle di colloidi sono troppo piccole per essere separate con mezzi fisici (p.es. filtrazione).
- Le particelle di colloidi sono coagulate (ingrandite) fino a poter essere rimosse per filtrazione.
- Metodi di coagulazione:
  - riscaldamento (le particelle di colloidi si muovono e sono attratte tra loro quando collidono);
  - Aggiunta di un elettrolita (neutralizzazione delle cariche superficiali sulle particelle del colloide).
- Dialisi: utilizzo di membrane semipermeabili per separare ioni dalle particelle colloidali.

POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

STRUTTURA DEI SOLIDI

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Stati Condensati - Solidi

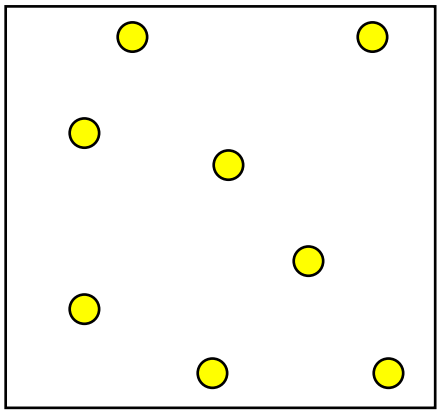
- Tipi di solidi e Legami nei solidi
- Introduzione alla Cristallografia
- Reticoli e celle elementari
- Impaccamento compatto di Sfere
- Struttura dei solidi ionici
- Analisi di Strutture Ioniche e Covalenti Importanti

- P.A. COX, « *The electronic structure and chemistry of solids* » Oxford Science Publications - ISBN13: 978-0-19-855204-8
- Stephen Elliott, S. R. Elliott, «*The Physics and Chemistry of Solids* » **ISBN:** 0471981958 Wiley&Son
- C. KITTEL, «*Physique de l'état solide* » Dunod Université
- J. BURDETT, « *Orbital interactions in chemistry* » Wiley&Son

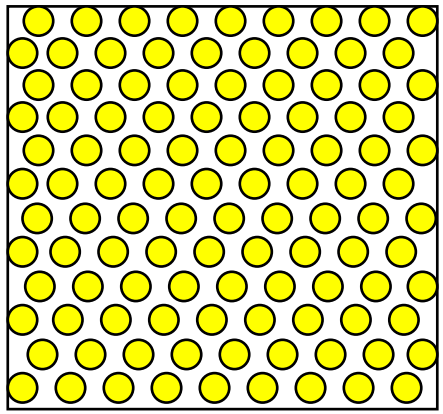
Stato Liquido

Stato "fluido" della materia (intermedio tra il solido ed il gas) in cui le particelle scorrono per azione di deboli forze esterne a seguito di una marcata libertà traslazionale. I liquidi hanno volume proprio ma non forma propria.

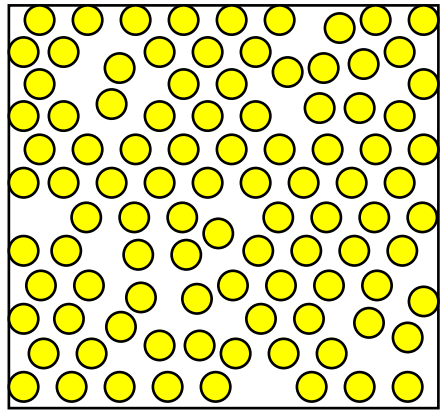
- **Possiedono proprietà isotrope**
- **Sono pressoché incomprimibili**
- **Hanno densità molto simile tra loro (spesso < dei solidi cor.)**
- **Non sono descrivibili con leggi semplici**



gas



Solido monocristallo



liquido

Solidi
Modalità di Disposizione delle Particelle

In un solido (materiale) gli atomi (o molecole) si possono disporre in diversi modi.

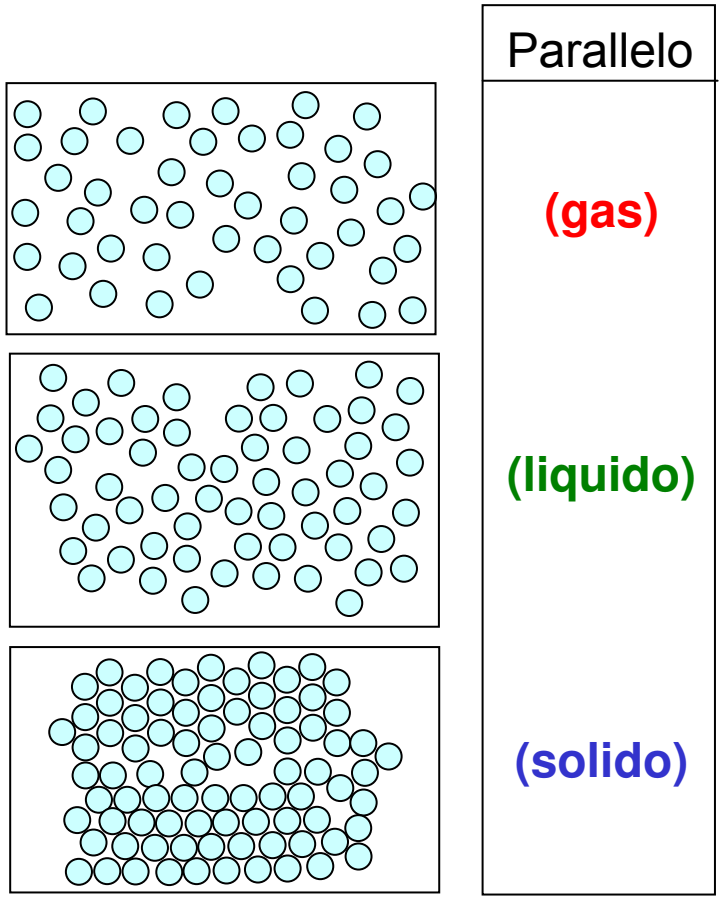
casuale

Non si trova una organizzazione ordinata a qualsiasi livello dimensionale

ordinato

Con ordine a breve distanza
Si identifica una certa organizzazione su scala locale.

Con ordine a grandi distanze
Si trova una disposizione ripetitiva ben organizzata in estese parti del solido.



Termini Usati per Distinguere l'Ordine nei Solidi

Amorfo

Il materiale ha una disposizione casuale di atomi o molecole.

Cristallo singolo

L'ordine si ripete nell'intero blocco di materiale.

Policristallino

Il materiale appare composto di "molti cristalli singoli", in cui di nota un ordine su grandi distanze nei cristalliti (o granuli).

Vetroso

Il materiale ha un ordine a breve distanza di atomi o molecole (come un liquido congelato).

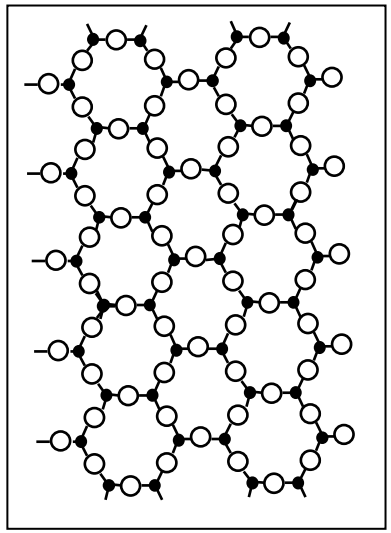
Ordine Tipico Riscontrato in Materiali

Materiale	ordine tipico	esempi
metalli	policristallino	lame, strutture portanti
polimeri	cristallino vetroso amorfo	bottiglie per liquidi (per lo più contengono regioni cristalline, vetrose e amorfe)
ceramici	cristallo singolo	sabbia, quarzo, mica, zaffiro
	policristallino	argilla, porcellana, allumina
	vetroso	vetri
semiconduttori	cristallo singolo	wafer Si o Ge, strati InP

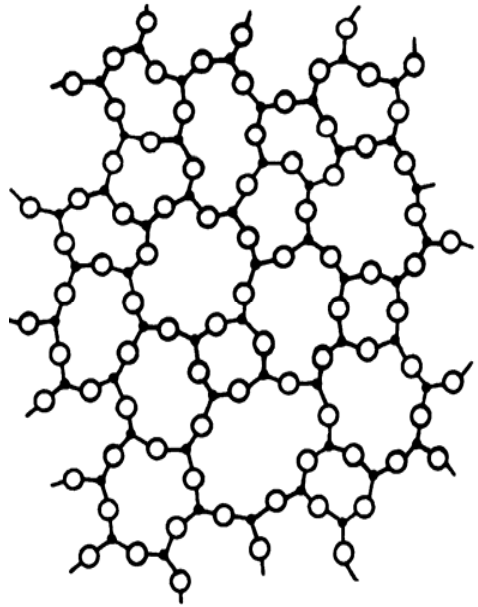
N.B. : Quali materiali sono fatti da atomi e quali da molecole?

Solidi Cristallini e Amorfi

L'esistenza di unità a livello microspopico ripetute identiche nelle tre dimensioni dello spazio è la premessa per avere solidi cristallini, la non esistenza di queste unità porta a solidi amorfi, caratterizzati dal non possesso di un netto punto di fusione.

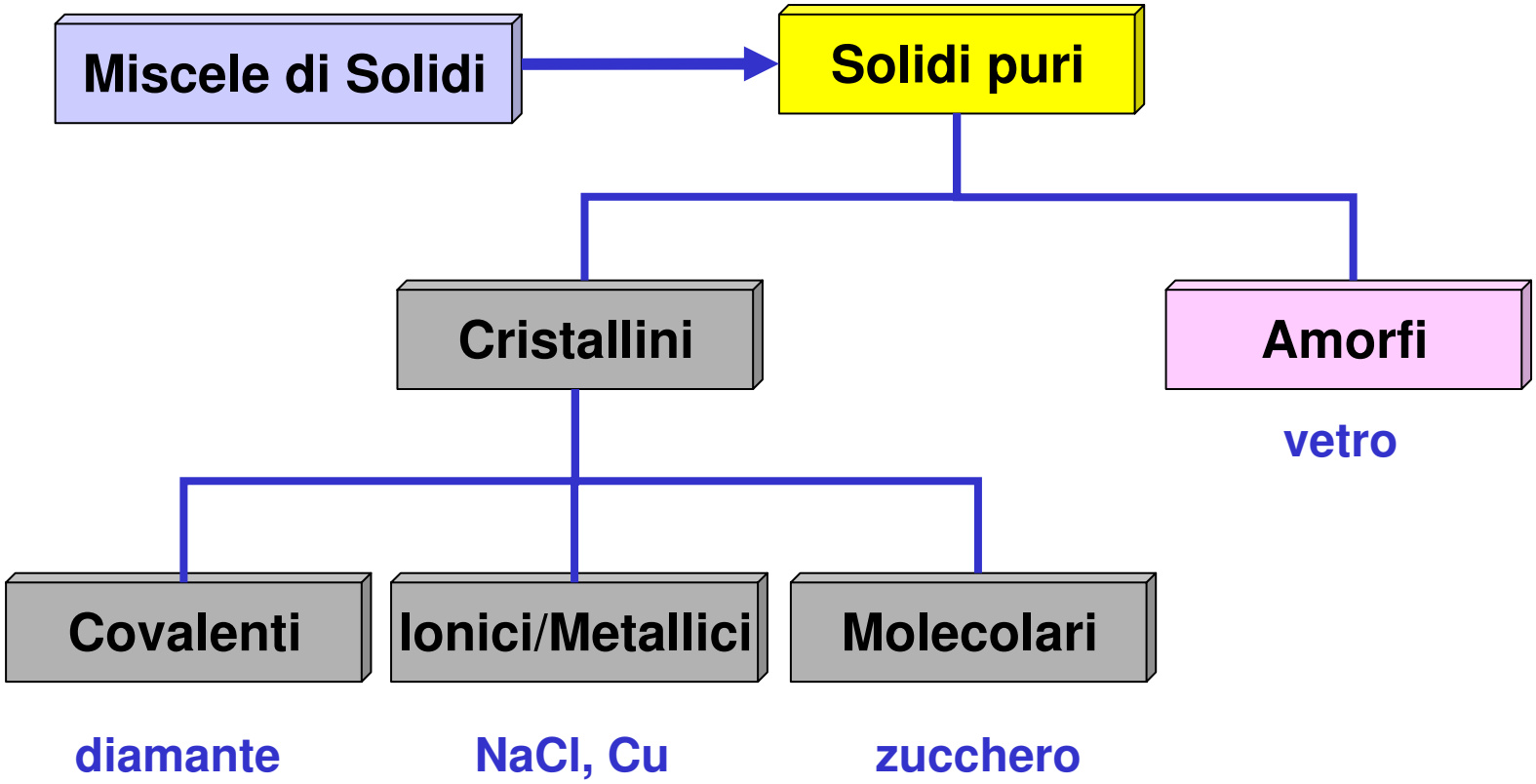


Struttura ordinata tridimensionale
Solido cristallino



Struttura disordinata tridimensionale
Solido vetroso

Classificazione Semplificata dei Solidi



Solidi Cristallini: Unità e Legami

	MOLECOLARE	COVALENTE	METALLICO	IONICO
Unità :	Molecola	Atomo	Atomo	Ioni (+ / -)
Entità inter.:	Debole	Forte	Variabile	Forte
Tipo di Legame :	Van der Vaals	Covalente	Mare elettroni e ioni positivi	Interazione elettrostatica
Proprietà :	Soffice, basso p.f., Isolante	Duro, Alto p.f. Isolante, semic.	Durezza var. Conduttore	Duro, Alto p.f Isolante
Si trova in :	Non metalli e loro composti	Non metalli al centro della tab. periodica	Metalli a sinistra nella tab. periodica	Composti di metalli e non metalli.
Esempi :	Ar, N_2 , H_2O, Br_2	$C_{diam.}$, Si, SiO_2	Li, Ag, Cu/Zn	NaCl, LiH,

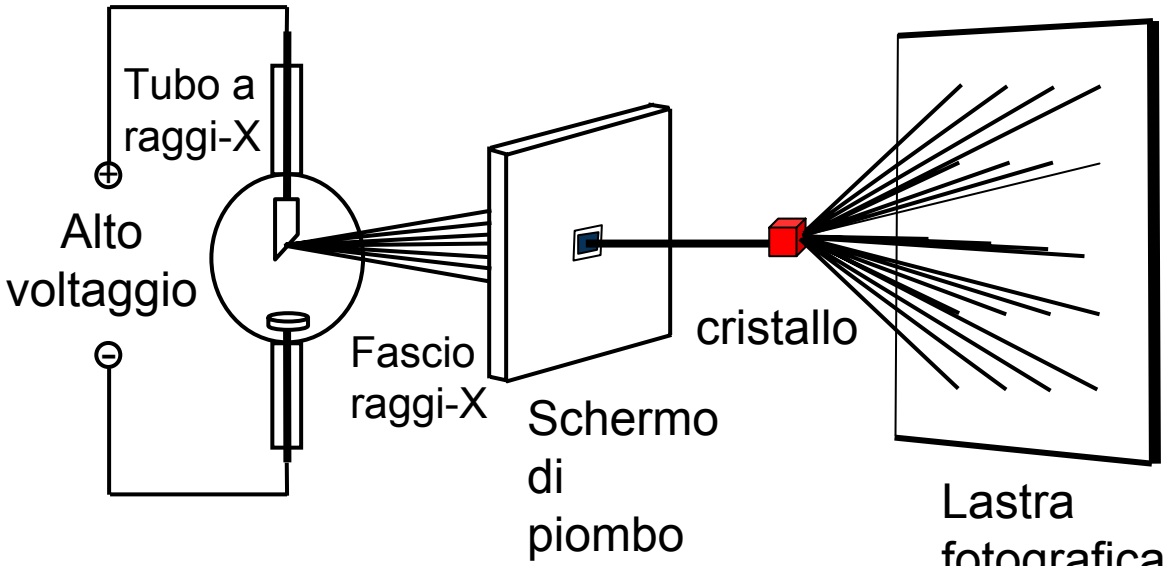
Determinazione della Struttura dei Solidi

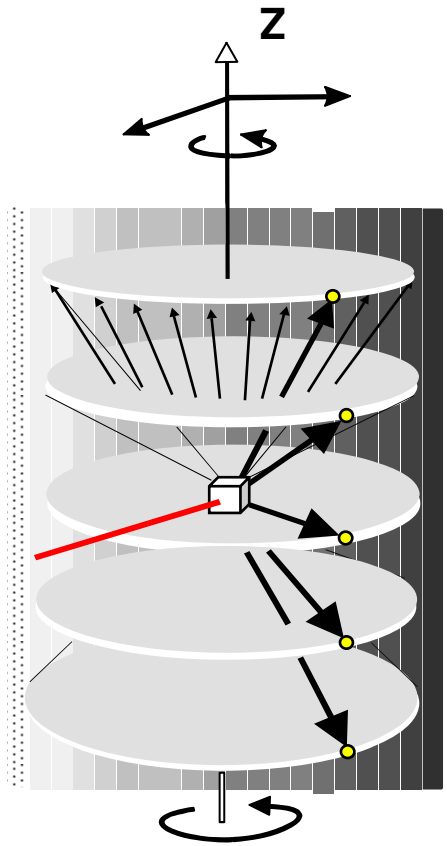
- Tecniche diffrattometriche (raggi X, neutroni)
- Tecniche di scansione termica
- Tecniche dimensionali
- Tecniche spettrometriche
- Tecniche superficiali
  - Microscopia elettronica
  - SEM
  - TEM

Diffrazione ai Raggi X

- Quando delle onde vengono fatte passare attraverso una piccola fenditura esse sono diffratte.
- Quando delle onde vengono fatte passare attraverso un reticolo di diffrazione (molte piccole fenditure in parallelo) esse interagiscono a formare un reticolo di diffrazione (aree di luce e bande scure).
- Una diffrazione efficiente si verifica quando la lunghezza d'onda della luce è vicina alle dimensioni delle fenditure.
- La spaziatura tra gli strati in un cristallo è di 2 - 20 Å, che corrisponde all'intervallo dei raggi X.

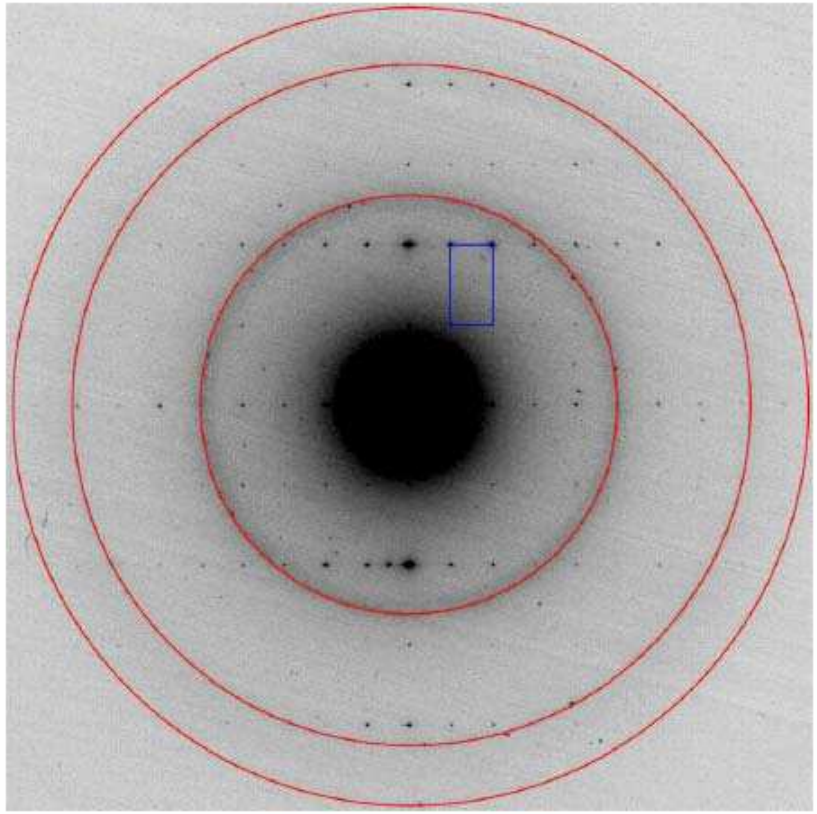
Diffrazione ai Raggi-X



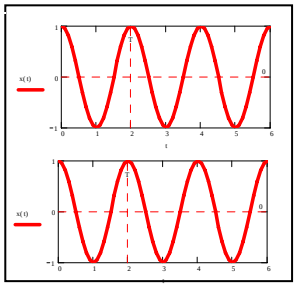


Equivalente alla visione su uno schermo di una diapositiva illuminata da una luce monocromatica (laser)

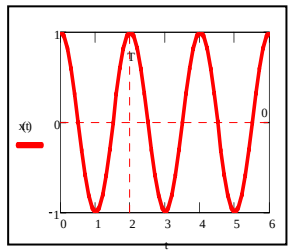
Diffrattogramma ai Raggi X

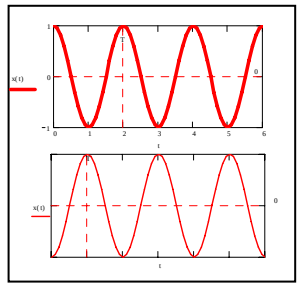


Condizioni per la Diffrazione di Bragg

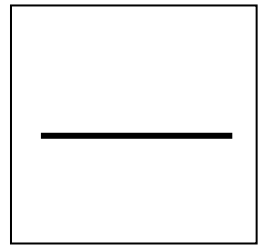


Interferenza costruttiva

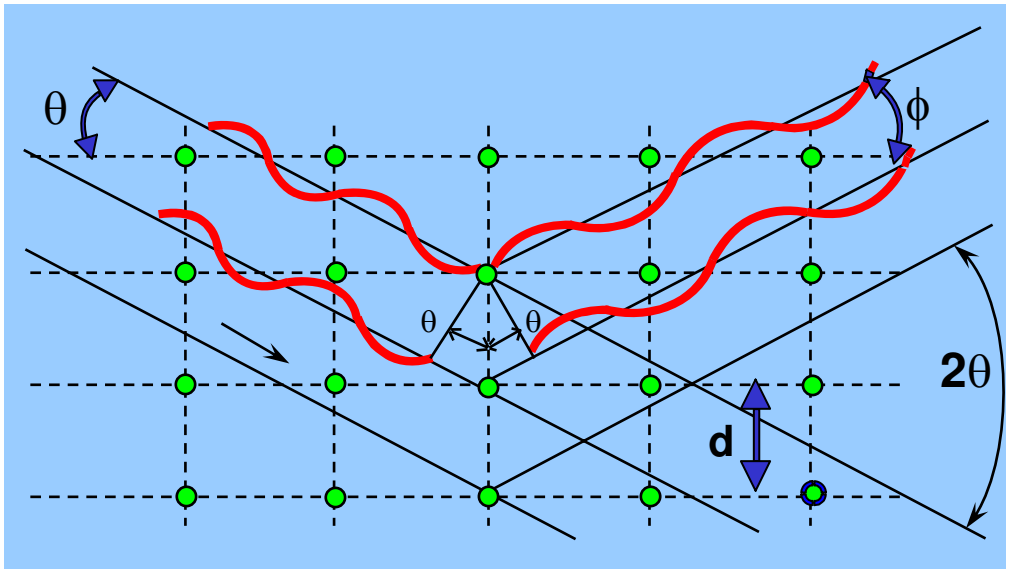




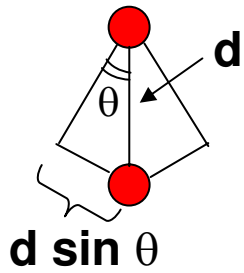
Interferenza distruttiva



radiazione incidente (raggi X)

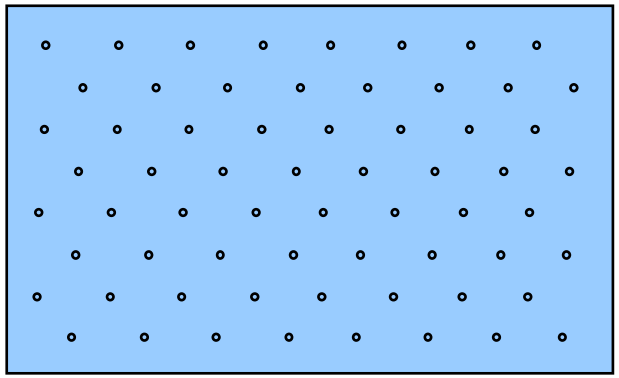


radiazione diffratta

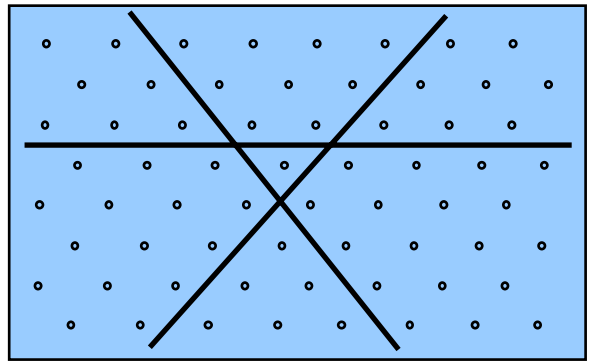


Diffrazione ai raggi X (cristallografia a raggi X):

- I raggi X vengono fatti passare attraverso il cristallo e sono rivelati da un piatto fotografico o da fotomoltiplicatore.
- Il piatto fotografico ha una macchia brillante al centro (raggio incidente) ma anche un reticolo di diffrazione.
- Ogni impaccamento ravvicinato ordinato produce un diverso reticolo di diffrazione.
- Conoscendo il reticolo di diffrazione, si può calcolare le posizioni degli atomi richiesti per produrre quel reticolo.
- Si calcola la struttura di un cristallo in base alla conoscenza del reticolo di diffrazione.

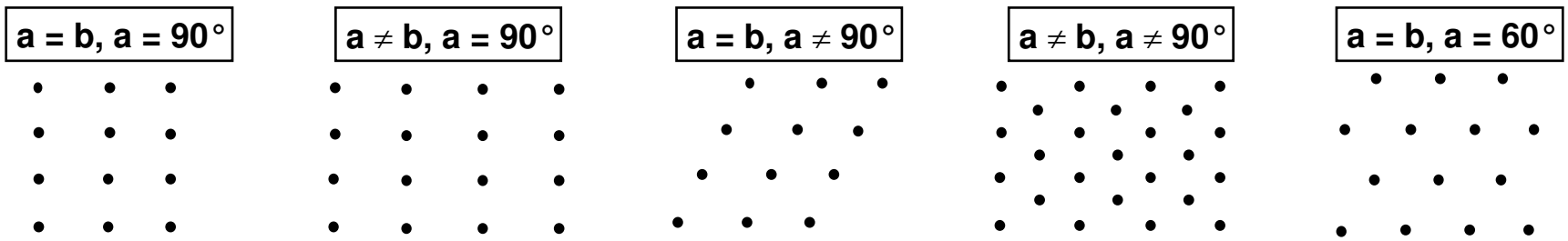


Modello di cristallo ipotetico bidimensionale



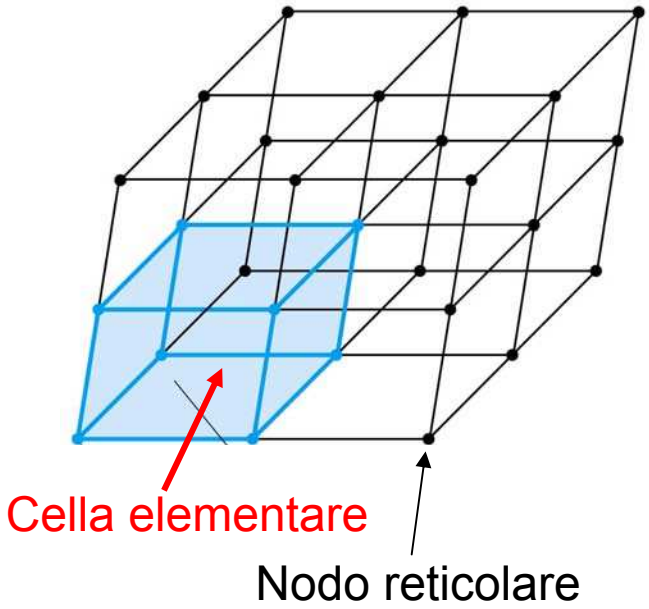
Direzioni preferenziali di frattura (linee nel piano, piani nello spazio)

TIPI FONDAMENTALI DI RETICOLI BIDIMENSIONALI



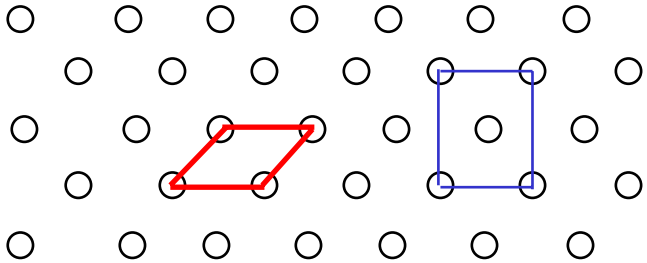
Cella Elementare

- Solidi Cristallini : disposizione ben-ordinata e definita di molecole, atomi o ioni nello spazio.
- I cristalli possiedono una struttura ordinata, ripetitiva.
- La più piccola unità ripetitiva in un cristallo è la **cella elementare** o unitaria.
- La cella elementare è la più piccola unità con tutta la simmetria dell'intero cristallo.
- Un impaccamento tri-dimensionale di celle elementari costituisce un **reticolo cristallino**.

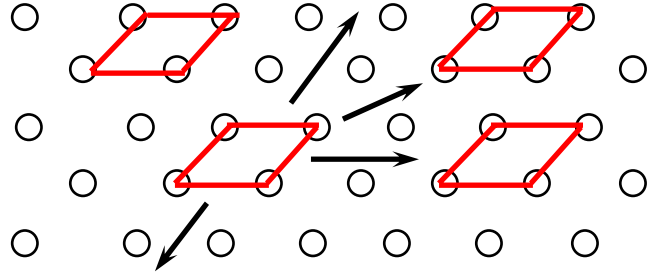


Cella Elementare

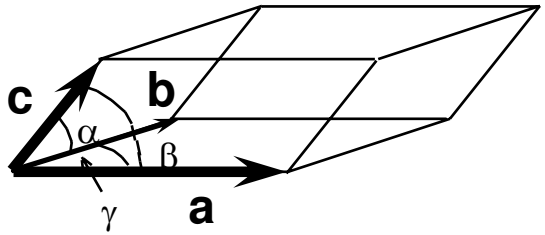
Disposizione tridimensionale più semplice di atomi che si ripete nell'intero reticolo cristallino.



Cella elementare
e
non elementare



Generazione del reticolo per traslazione della cella elementare in direzioni definite

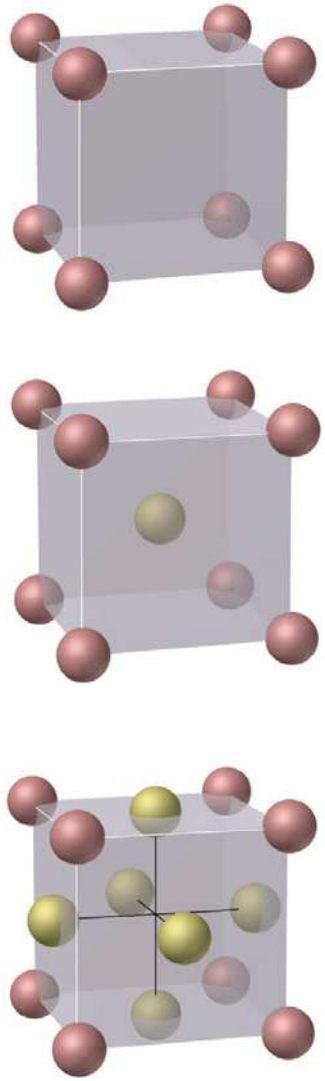


Cella elementare tridimensionale - Parametri dimensionali caratteristici

3 dimensioni degli spigoli di cella: (a, b, c) e 3 angoli: (α, β, γ)

Celle Elementari più Semplici

- I tre tipi comuni di celle elementari.
  - **Cubica Primitiva**, atomi ai vertici di un cubo,
    - ogni atomo condiviso da 8 celle elementari;
  - **Cubica a Corpo-centrato** (bcc), atomi ai vertici del cubo più uno al centro del cubo,
    - Gli atomi ai vertici sono condivisi con 8 celle elementari, l'atomo al centro è completamente all'interno della cella;
  - **Cubica a Facce-centrate** (fcc), atomi ai vertici del cubo più un atomo al centro di ciascuna faccia,
    - Gli atomi ai vertici sono condivisi con 8 celle elementari, quelli sulle facce sono condivisi tra due celle elementari.



14 Reticoli di Bravais

7 Reticoli Primitivi

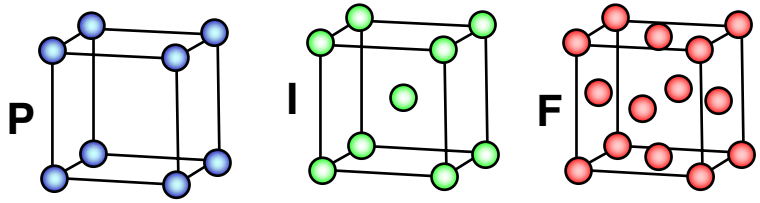
1. Triclino
2. Monoclino
3. Ortorombico
4. Tetragonale
5. Romboedrico (o Trigonale)
6. Esagonale
7. Cubico

7 Reticoli Complessi

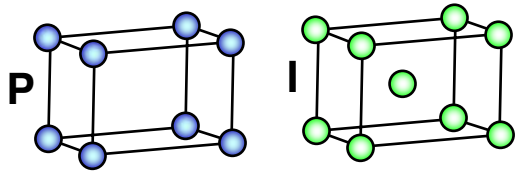
1. Monoclino a Base-Centrate
2. Ortorombico a Facce-Centrate
3. Ortorombico a Base-Centrate
4. Ortorombico a Corpo-Centrato
5. Tetragonale a Corpo-Centrato
6. Cubico a Facce-Centrate
7. Cubico a Corpo-Centrato

Reticoli Fondamentali di BRAVAIS (14)

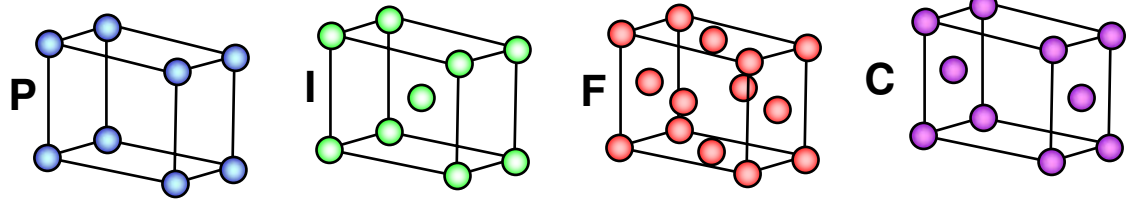
CUBICO
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



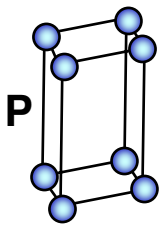
TETRAGONALE
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



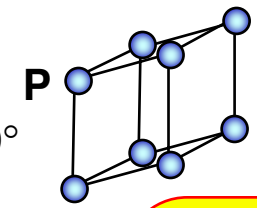
ORTOROMBICO
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$



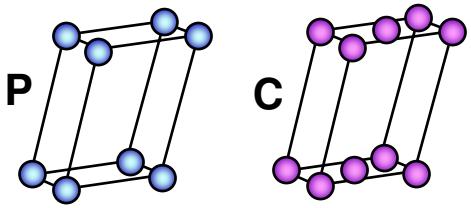
ESAGONALE
$a = b \neq c$
$\alpha = \beta = 90°$
$\gamma = 120°$



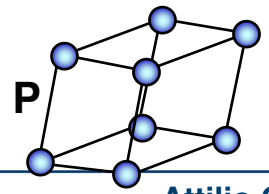
TRIGONALE
$a = b = c$
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$



MONOCLINO
$a \neq b \neq c$
$\alpha = \gamma = 90°$
$\beta \neq 120°$



TRICLINO
$a \neq b \neq c$
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$



4 Tipi di Celle Unitarie
P = Primitiva
I = a Corpo centrato
F = a Facce Centrate
C = a basi centrate
+
7 Classi Cristallografiche

I 7 Sistemi Cristallografici e le 32 Classi Cristallografiche

Associate Permesse in Base alle Restrizioni di Simmetria

Sistema Cristallografico	Relazione Assiale/Angolare	Classi Cristallografiche
TRICLINO	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	C_1 C_i 1 $\bar{1}$
MONOCLINO	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°, \beta \neq 120°$	C_2 C_1 C_{2b} 222 mmm 2mm
ORTOROMBICO	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	D_2 D_{2h} C_{2v} 222 mmm 2mm
TETRAGONALE	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	S_d C_4 C_{4v} C_{4h} D_4 D_{4h} D_{2d} $\bar{4}$ 4 4mm 4/m 422 4mmm $\bar{4}$2m
TRIGONALE	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	C_3 C_{3v} C_{3h} D_3 D_{3h} D_{3d} 3 3m $\bar{6}$ 32 $\bar{6}$m2 $\bar{3}$m
ESAGONALE	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90° \gamma = 120°$	C_6 C_{6v} C_{6h} D_6 D_{6h} C_{3i} 6 6mm 6/n 622 6/mmm $\bar{3}$
CUBICO	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	T T_d T_h O O_h 23 $\bar{4}$32 m$\bar{3}$ 432 m$\bar{3}$m

Impaccamenti Compatti di Sfere

Le interazioni elettrostatiche non sono da prendere in considerazione per reticoli composti di atomi non carichi come in metalli o in cristalli di atomi di gas nobili.

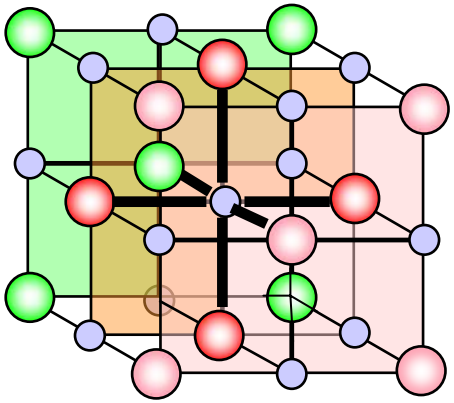
Il parametro più importante che porta alla formazione di solidi da questi materiali è rappresentato dall'impaccamento efficiente di sfere in modo da produrre solidi ad alta densità.

Numero di Coordinazione	Tipo di Struttura	Densità
6	Cubico Semplice	0.5236
8	Esagonale Semplice	0.6046
8	Cubico a Corpo-Centrato	0.6802
10	Tetragonale a Corpo-Centrato	0.6981
11	Tetragonale ad Impac. Compatto	0.7187
12	Esagonale ad Impac. Compatto	0.7405
12	Cubico ad Impac. Compatto **(Cubico a Facce-Centrate)**	0.7405

Numero di Coordinazione in Solidi

Il Numero di Coordinazione è il numero degli atomi o ioni a contatto diretto con un determinato atomo o ione in un reticolo cristallino: varia con il tipo di reticolo ed è legato alle dimensioni dell'atomo o ione.

In NaCl il Numero di Coordinazione dello ione Na^+ e dello ione Cl^- è 6 (geometria ottaedrica). In CsCl il N.C. è 8, mentre nella blenda (ZnS) è 4.

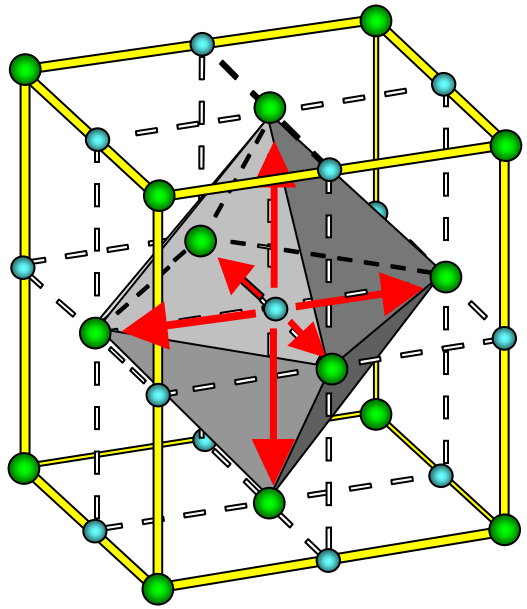


Na^+

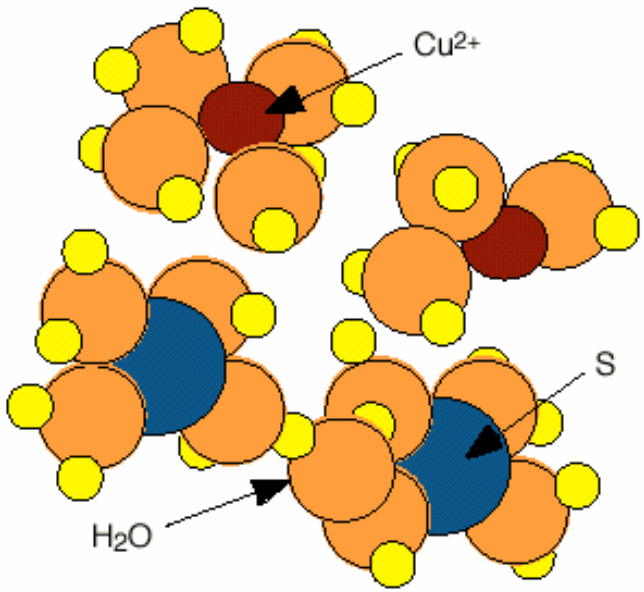
Cl^- **sul piano di fondo**

Cl^- **sul piano intermedio**

Cl^- **in primo piano**

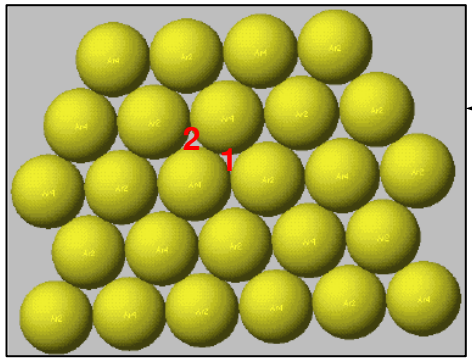


$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

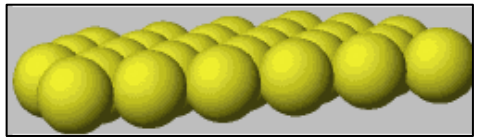


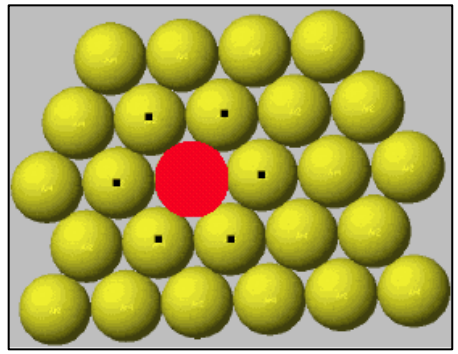
I cristalli di solfato di rame sono costituiti da unità ripetitive contenenti due unità di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Ogni ione Cu^{2+} è coordinato ottaedricamente con 6 atomi di ossigeno, quattro dell'H_2O e 2 degli ioni SO_4^{2-}, (di cui uno immediatamente sopra e non riportato). La quinta molecola di H_2O di idratazione (quella indicata) è legata con legami di idrogeno agli atomi di ossigeno degli ioni solfato di due unità adiacenti.

Impaccamento Compatto di Sfere
(1 ° strato)



Strato compatto di sfere.
Ogni sfera è circondata
da altre sei sfere (N.C. = 6)

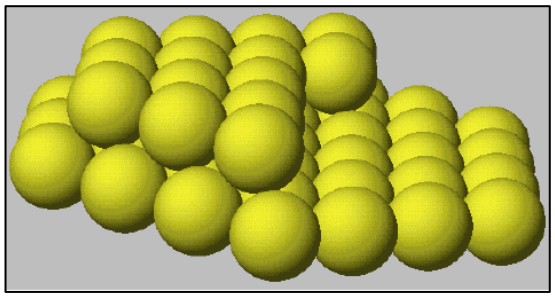




Visione laterale

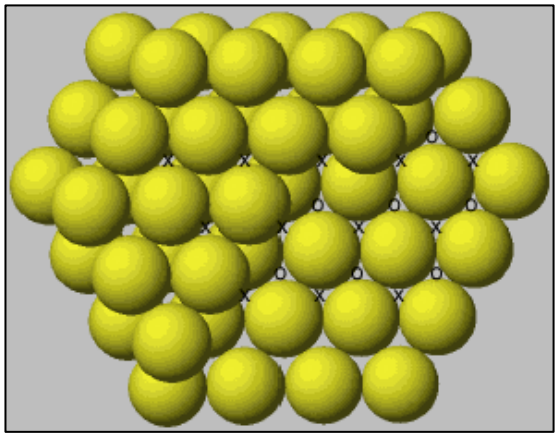
Atomi sferici o qualsiasi oggetto sferico si dispone nel modo più compatto adottando questa disposizione spaziale.

Impaccamento Compatto di Sfere
(2° strato)



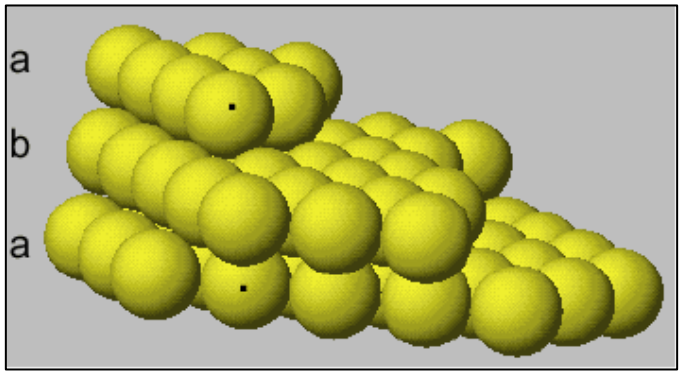
Visione laterale

secondo strato come il precedente ma spostato in modo che le nuove sfere occupano 1/2 dei buchi del primo strato.



Visione dall'alto
(occupa o ma non x)

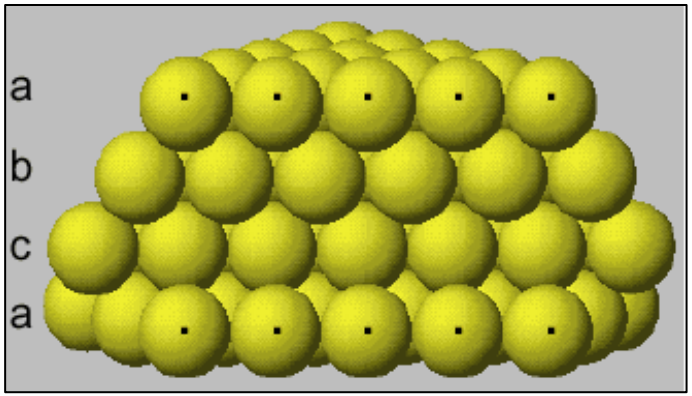
Impaccamento Compatto di Sfere
(3° e 4° strato - HCP e CCP)



1) Impaccamento esagonale compatto (HCP)

Il terzo strato occupa i buchi o del 2° strato, direttamente sopra il primo

Sequenza strati : **ababab…..**



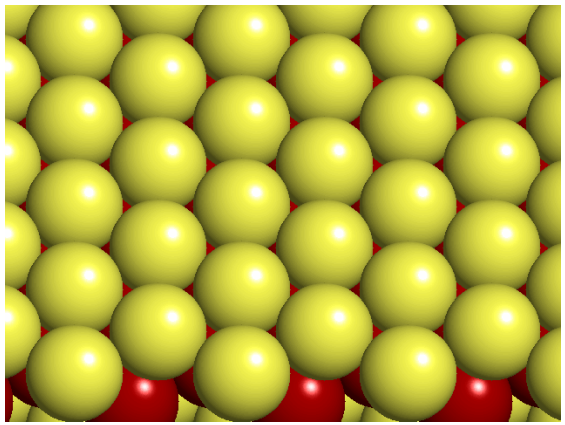
2) Impaccamento cubico compatto (CCP)

Il terzo strato occupa i buchi x del 2° strato, il quarto strato occupa o

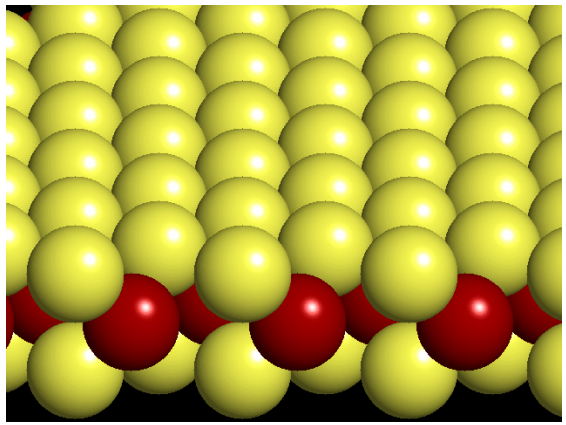
Sequenza strati : **abcabc…..**

Impaccamento Esagonale Compatto
(visioni degli strati a diverse inclinazioni)

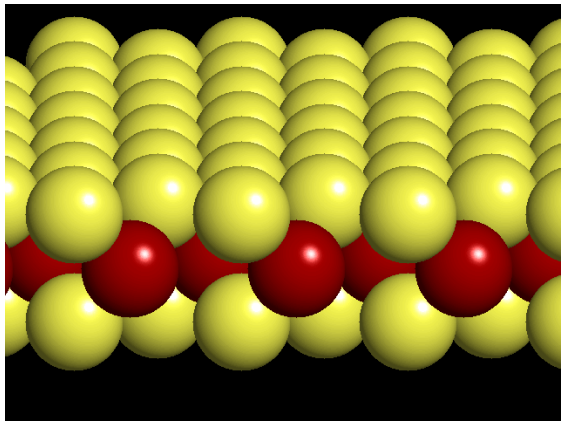
90 °



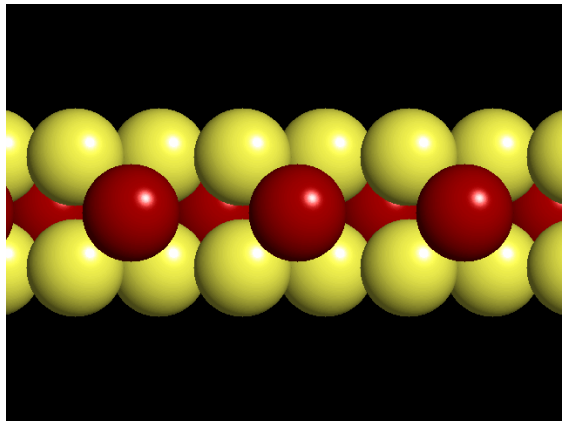
60 °



30 °



0 °



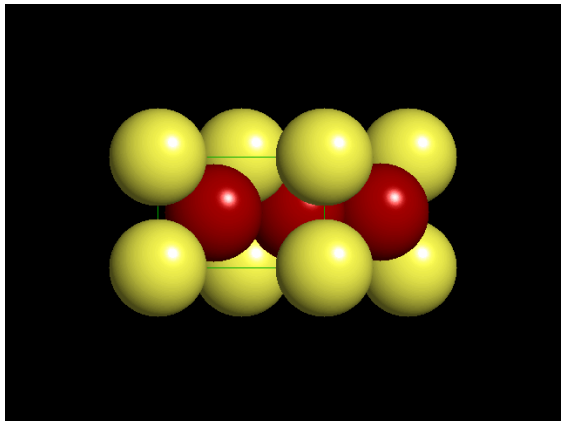
A
B
A

Cella Elementare HCP

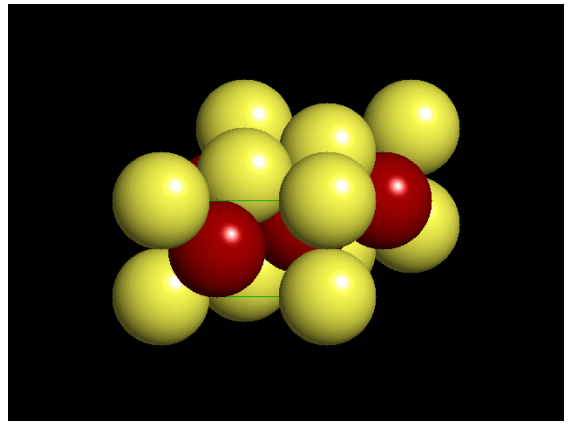
Vista di lato della cella elementare HCP

0 °

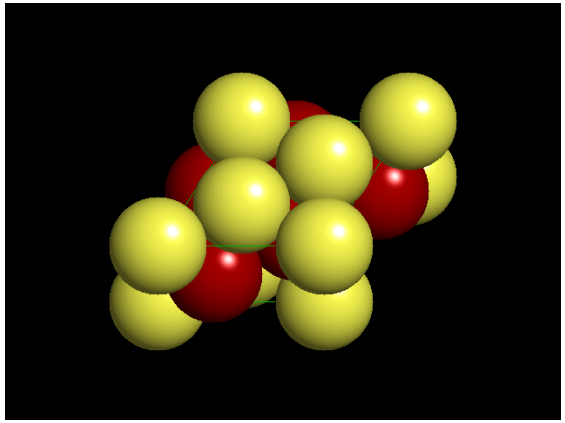
||



30 °

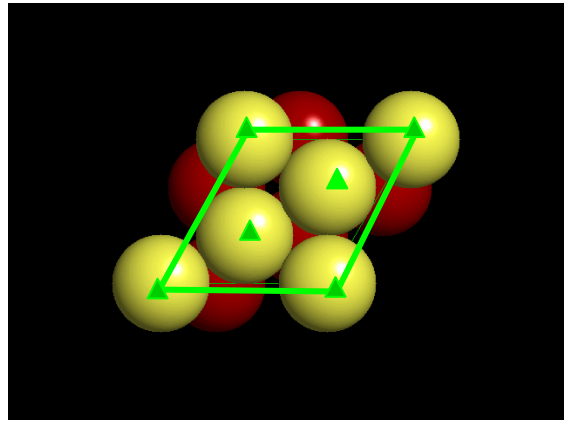


60 °



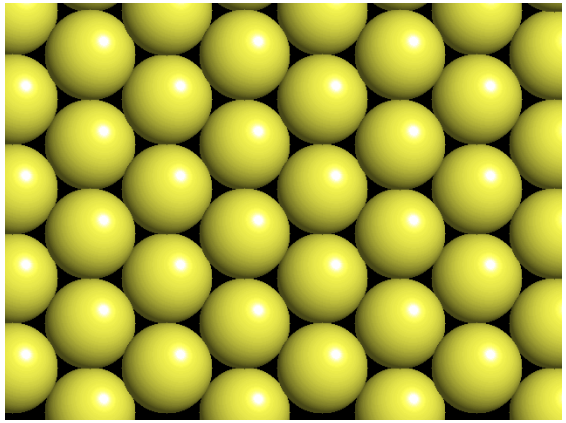
90 °

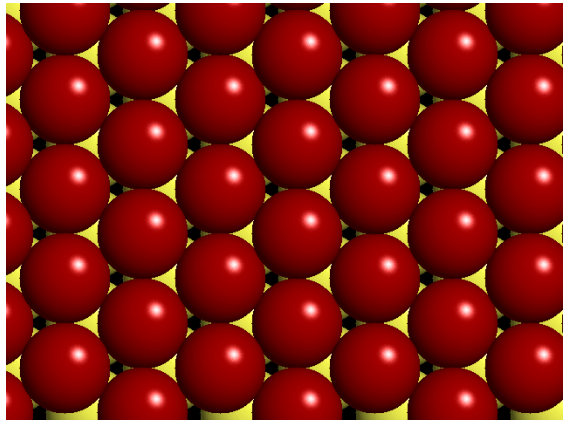
⊥

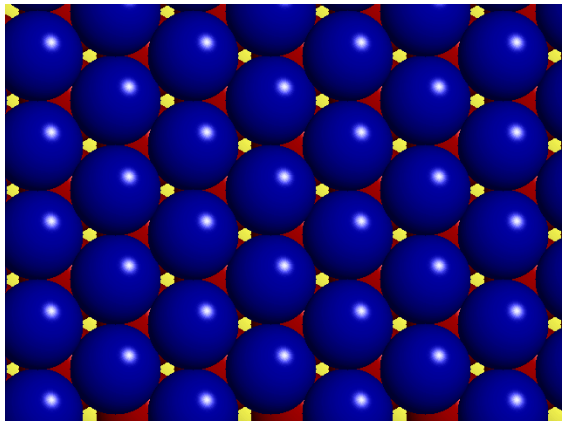


Vista dall'alto della cella elementare HCP

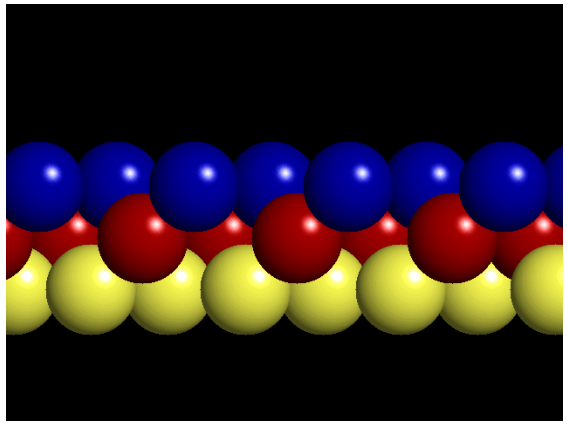
Impaccamento Cubico Compatto di Sfere







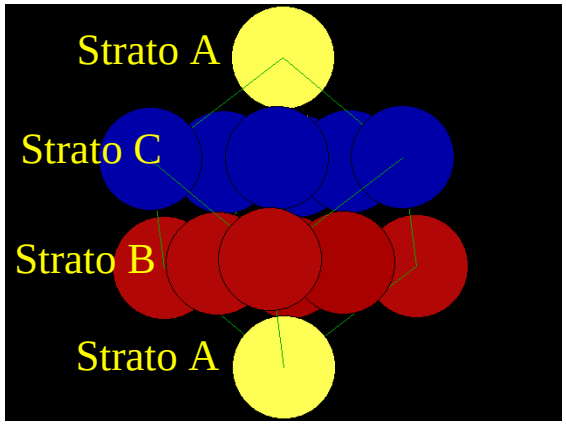
Gli strati di atomi blu sono ora in un unica posizione sopra i buchi tra gli atomi negli strati A e B



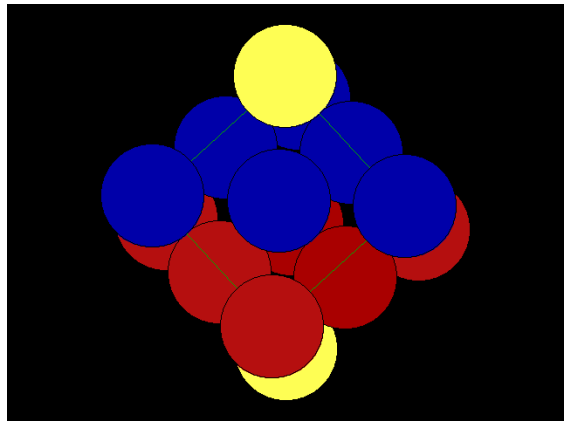
C
B
A

Impaccamento Cubico Compatto di Sfere

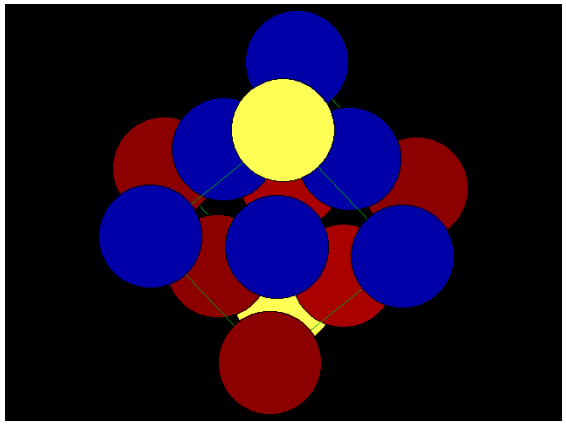
Atomi lieve-mente esplosi



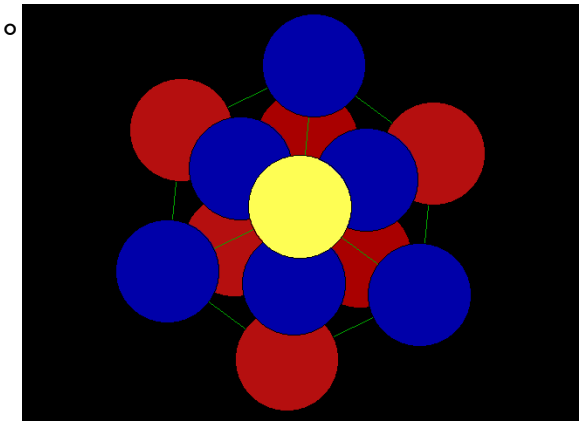
30 °



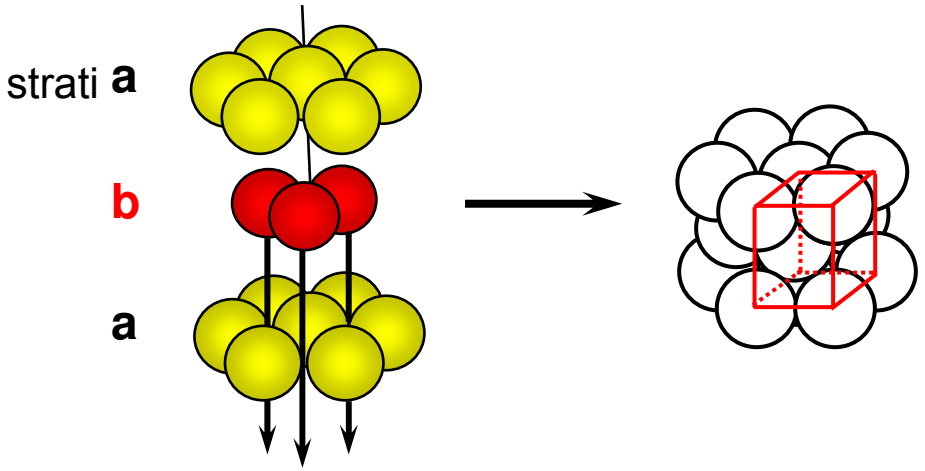
60 °



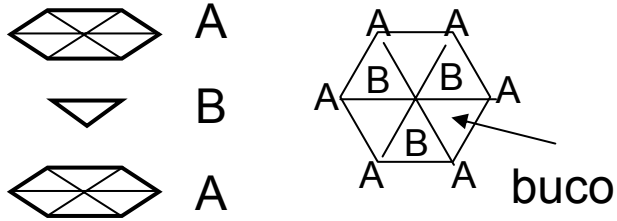
90 °

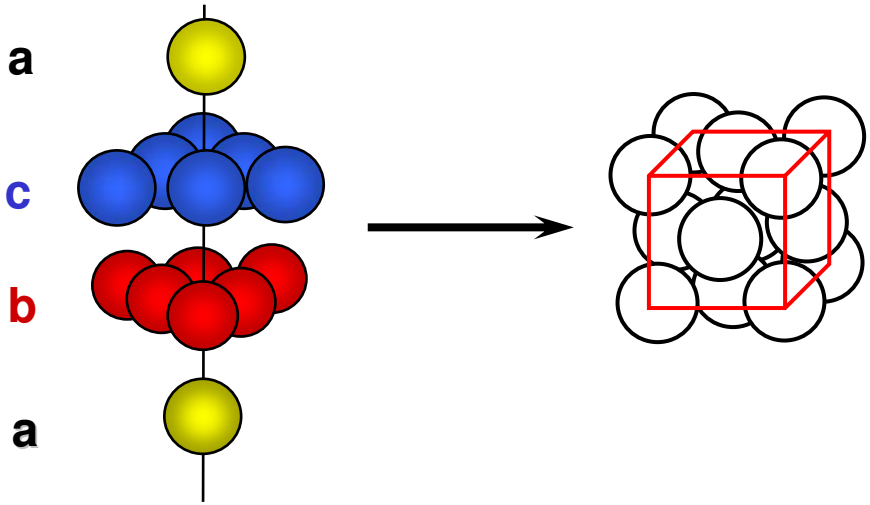


Impaccamento Compatto in Metalli

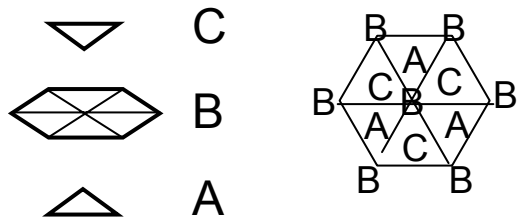


A) Sfere del terzo strato sopra quelle del primo strato. Cella elementare esagonale compatta.



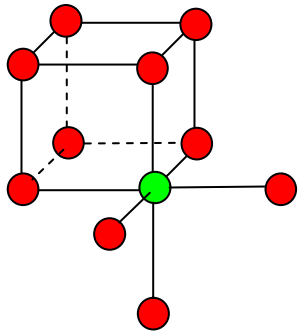


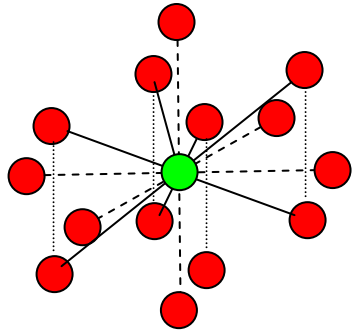
B) Sfere del quarto strato sopra quelle del primo strato. Cella elementare cubica compatta.



Tipi di Impaccamenti Compatti

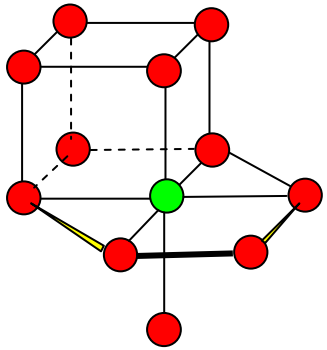
Cubico semplice

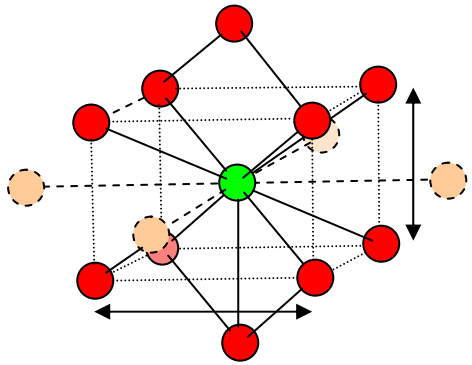




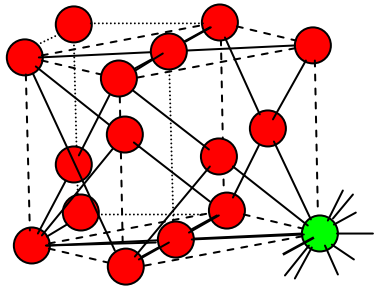
Esagonale semplice

Cubico a corpo-centrato





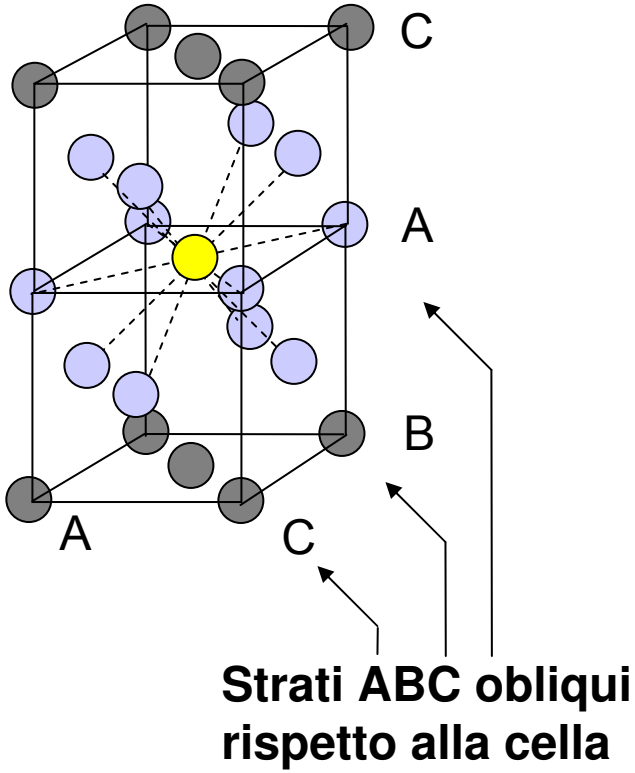
Tetragonale a corpo-centrato



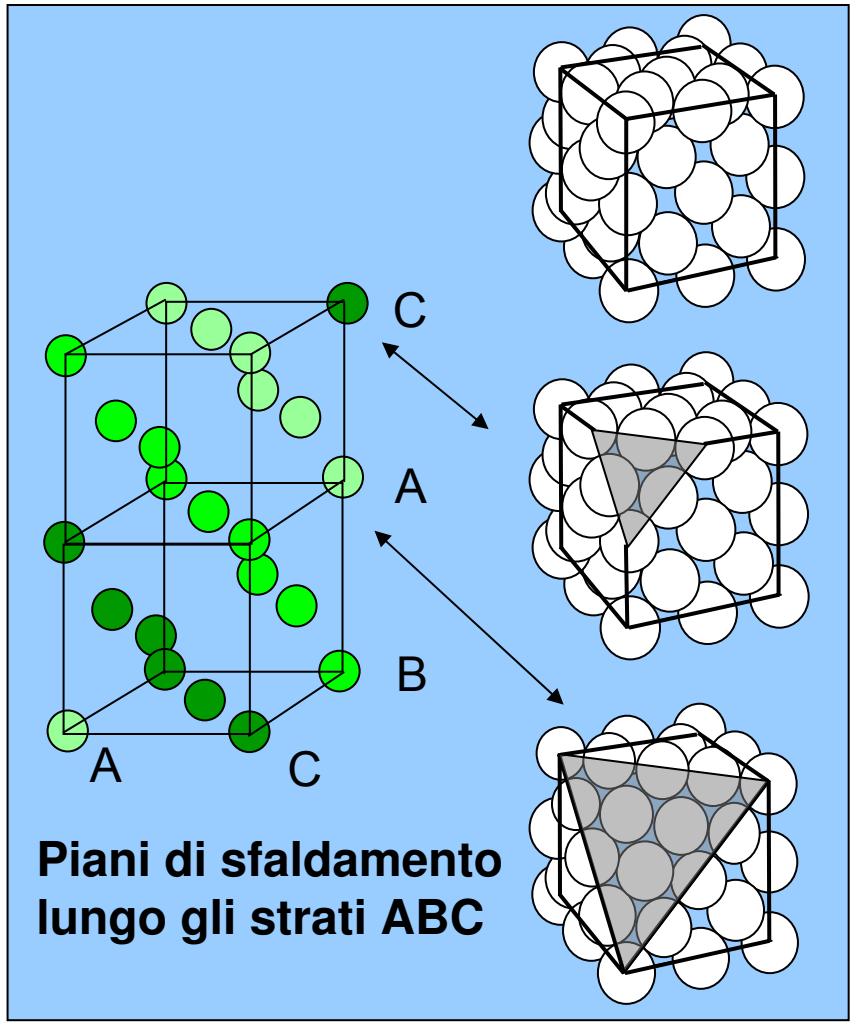
Cubico compatto

Reticolo Cubico Compatto (ccp) - Rame

N° atomi più vicini : 12

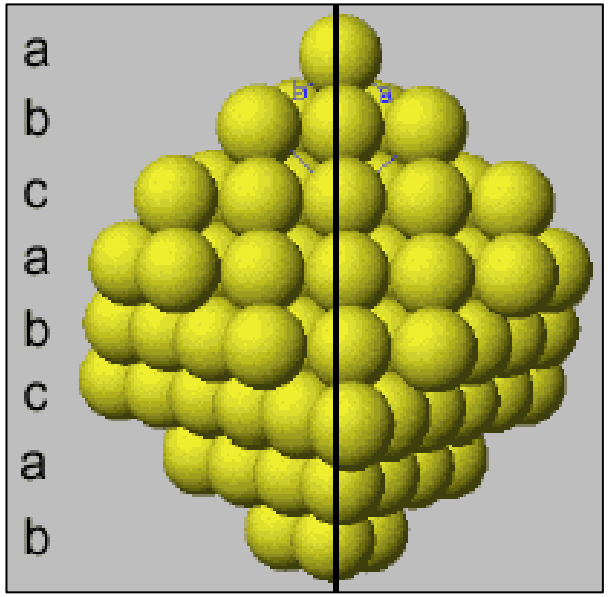


Strati ABC obliqui rispetto alla cella

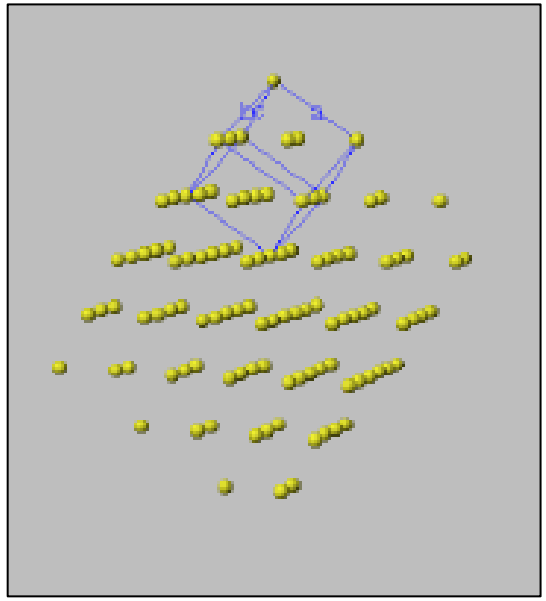


Piani di sfaldamento lungo gli strati ABC

Reticolo “ccp”

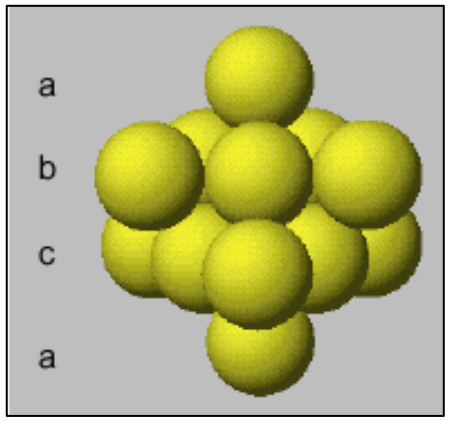


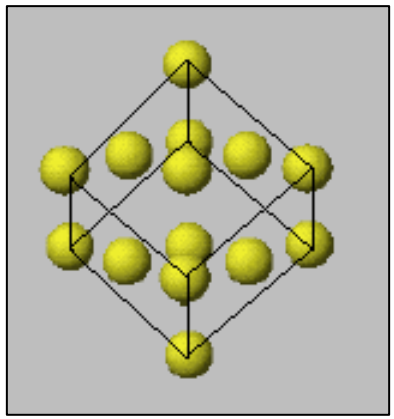
La diagonale del cubo è perpendicolare agli strati

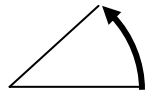


L’unità minima è un cubo: cella elementare ruotata di 45 ° rispetti ai piani

Cella Elementare

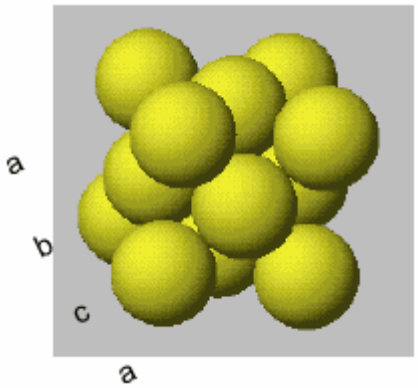


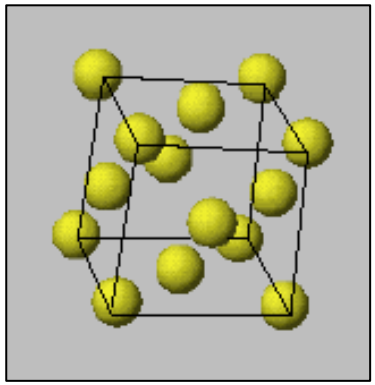


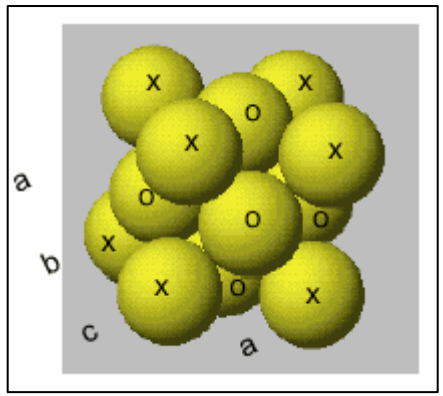


Rotazione

Reticolo ccp : cella elementare cubica a facce centrate (fcc)

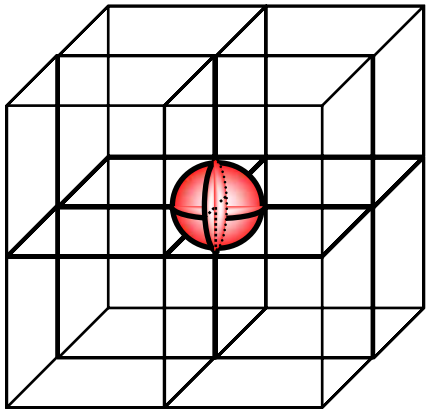




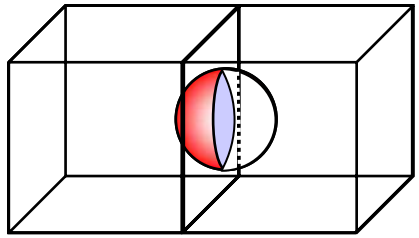


8 x ai vertici del cubo
6 o al centro delle facce

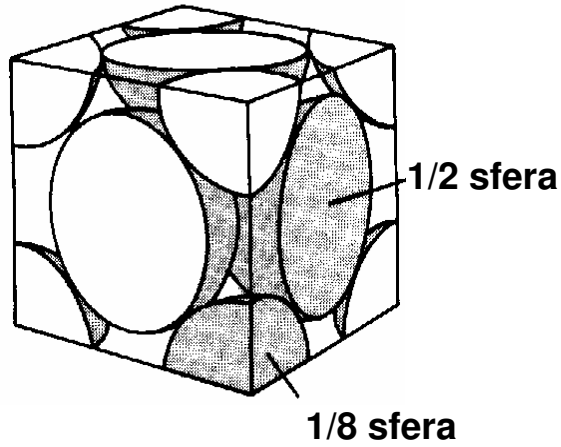
Numero di Punti Reticolari per Cella Unitaria



Una sfera sul vertice di un cubo è ripartita tra 8 cubi contigui. In ogni cubo è presente 1/8 di sfera.



Una sfera sul lato di un cubo è ripartita tra 2 cubi contigui. In ogni cubo è presente metà sfera.



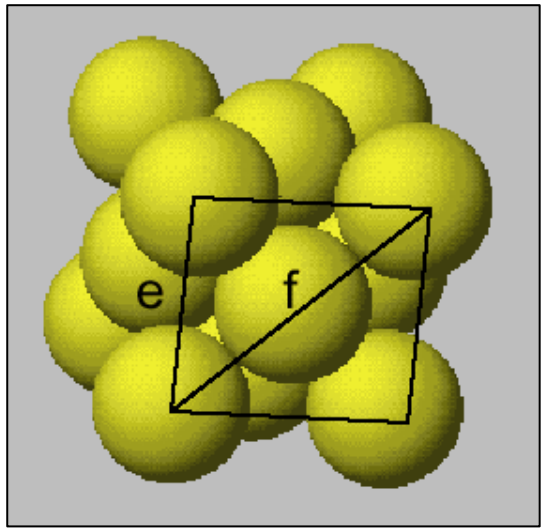
La cella unitaria cubica a faccia centrata contiene complessivamente 4 sfere (4 punti reticolari)

$$\text{Punti reticolari} = \left(8 \times \frac{1}{8}\right) + \left(6 \times \frac{1}{2}\right) = 4$$

Informazioni Deducibili dalla Struttura

L'argento metallico ha una struttura ccp. Determinarne la densità.

Raggio atomo di Ag r = 144 pm = 1.44 Å



Densità = massa / volume

Volume = e^3

diagonale f = r + 2r + r = 4r

dal triangolo equilatero:

$2e^2 = (4r^2)$ $e = \sqrt{8}\, r = 407$ pm

Volume cella = $(4.07)^3 = 6.74 \cdot 10^{-23}$ cm^3

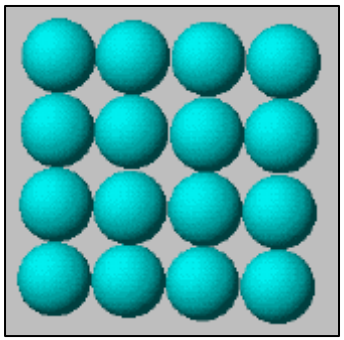
Numero atomi Ag per cella = 4; Massa Ag per cella = 4 x 107.9 / $6.022 \cdot 10^{23}$

densità = massa / volume = $7.17 \cdot 10^{22}$ / $6.74 \cdot 10^{-23}$ g/cm^3 = 10.6 g/cm^3

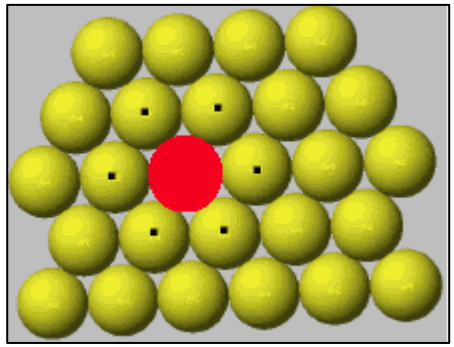
% spazio occupato = V (atomi) ·100 / V cella = $(4 \cdot (4/3\ \pi r^3) \cdot 100 / (\sqrt{8}\, r)^3$ = 74%

Impaccamento Cubico a Corpo Centrato (bcc)

a) disposizione non compatta

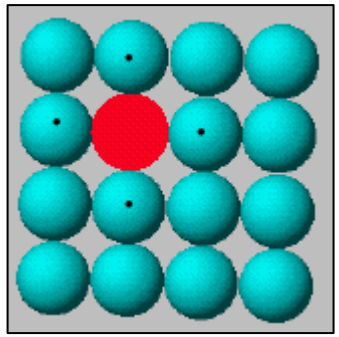


Primo strato



Reticolo compatto ccp

6 atomi a contatto nel piano

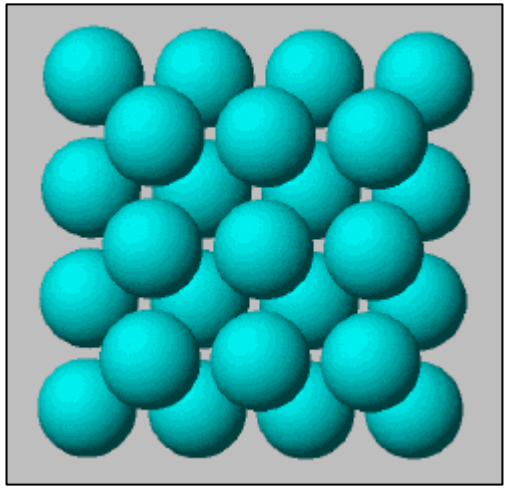


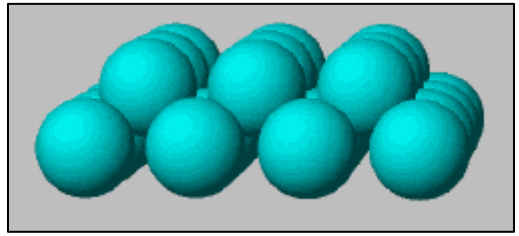
Reticolo non compatto bcc

4 atomi a contatto nel piano

Impaccamento Cubico a Corpo Centrato (bcc) (2)

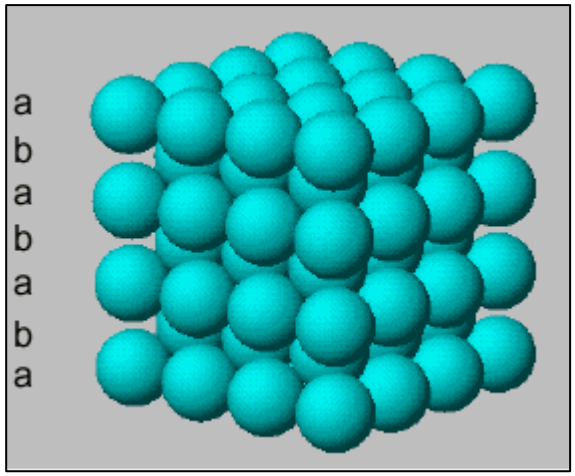
Secondo strato

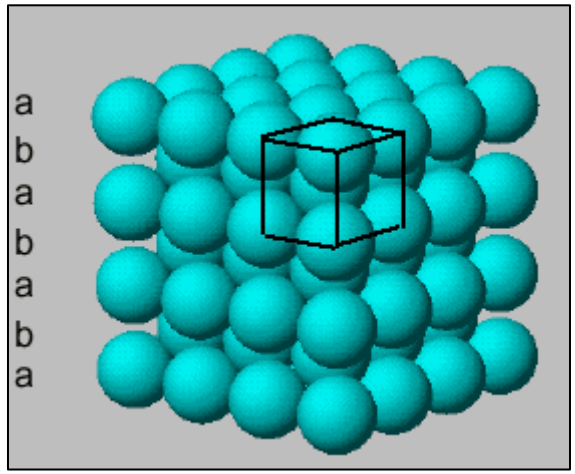




Gli atomi tra i piani realmente non si toccano

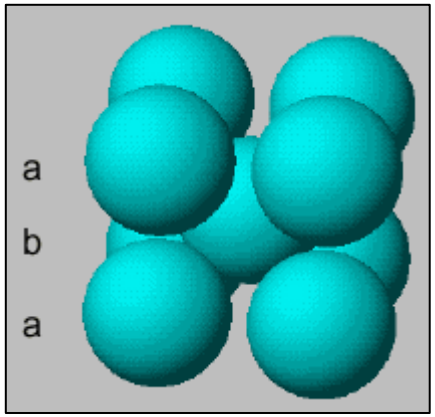
Ordine strati: abababâ€¦

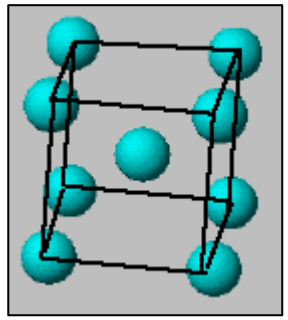




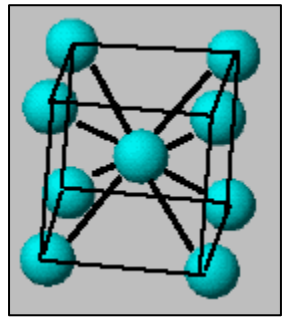
Cella elementare

Cella Elementare “bcc”





1 atomo al centro
8 sugli spigoli



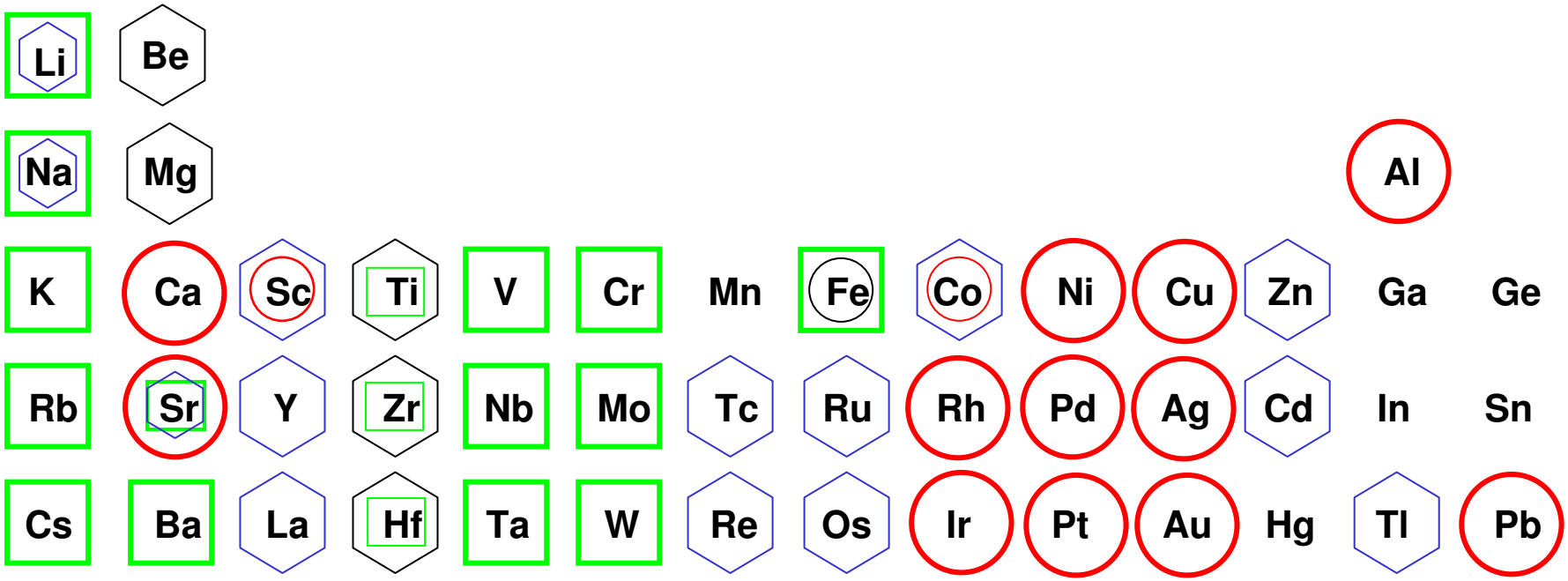
N° di Coordinazione: 8

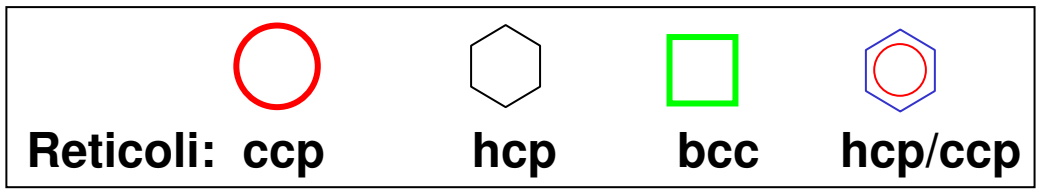
Atomi contenuti = (1/8 x 8) + 1 = 2

Spazio occupato = 68 %

Densità Titanio (d = 4.05 g/cm^3) - determinarne il raggio atomico

Struttura degli Elementi Solidi (Metalli)

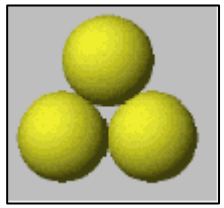
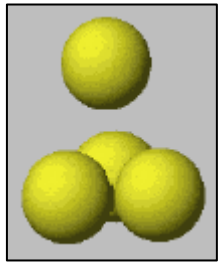
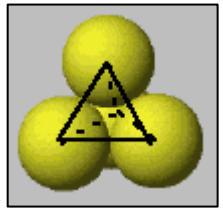
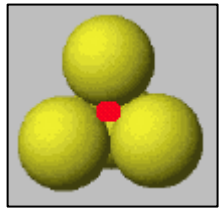




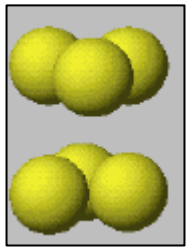
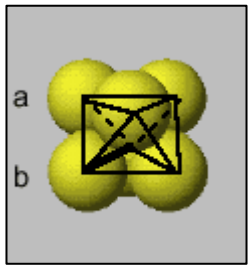
La maggior parte dei metalli cristallizzano nei reticoli : esagonale compatto (hcp), cubico compatto (ccp), e cubico a corpo centrato (bcc)

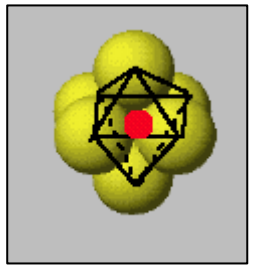
Tipi di Cavità (Buchi)
Tetraedrico T_d o Ottaedrici O_h

Tetraedrico: Una sfera si infila tra 3 sfere adiacenti

Viste laterali Viste dall'alto

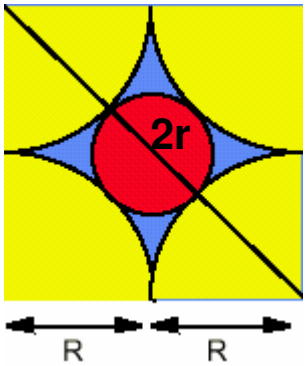


Piccole sfere (indicate con ●) possono occupare il buco

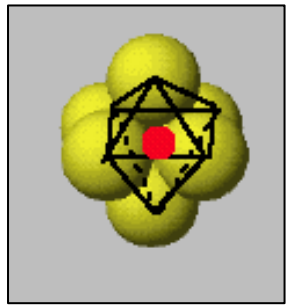
Ottaedrico: due insiemi di tre sfere su strati successivi

Dimensione delle Cavità (Buchi)

Buchi ottaedrici



Situazione nel piano: 4 sfere circondano il buco



Diagonale = R + 2r + R

Dal triangolo equilatero:

$4(R + r)^2 = 2(2R)^2$

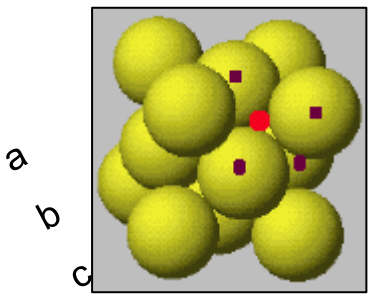
Rapporto tra i raggi r/R = 0.414

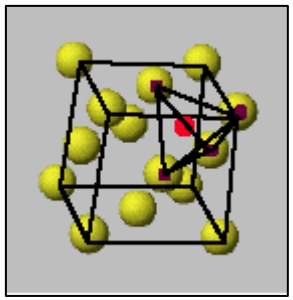
Per vari buchi:		
tetraedrico	r/R = 0.225	(ccp, hcp)
ottaedrico	0.414	(ccp, hcp)
cubico	0.732	(eg, bcc)

Al crescere delle dimensioni di una specie l'impurezza passa da inserirsi in buchi tetraedrici a quelli ottaedrici.

Numero delle Cavità (buchi)

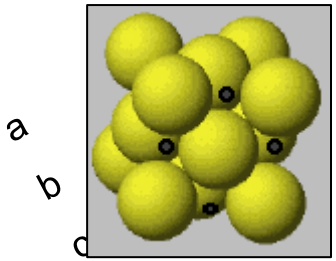
Buchi T_d

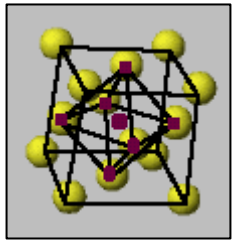


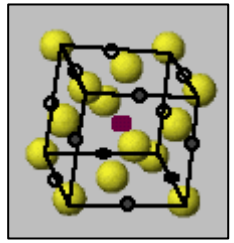


- 1 atomo sul vertice + 3 su facce adiacenti
- 8 vertici ⇒ 8 buchi tetraedrici
- 4 atomi per cella ⇒ cavità doppie rispetto agli atomi

Buchi O_h







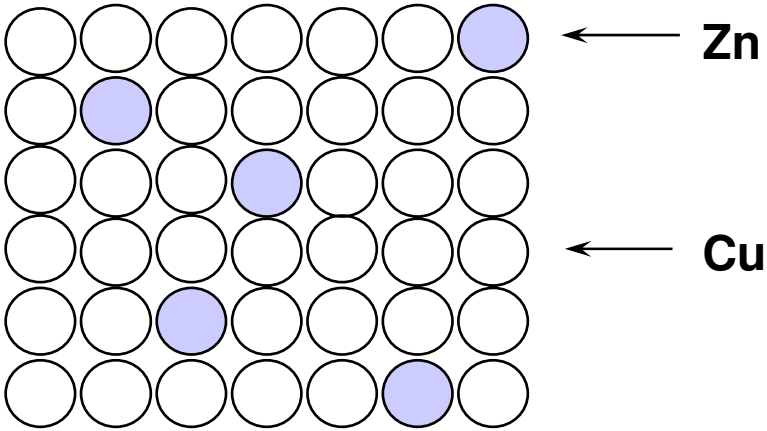
- 1 atomo al centro del cubo
- 1 atomo al centro di ogni spigolo (condiviso con 4 celle vicine)
- N° cavità uguale al N° atomi 1 + (12 x 1/4) = 4

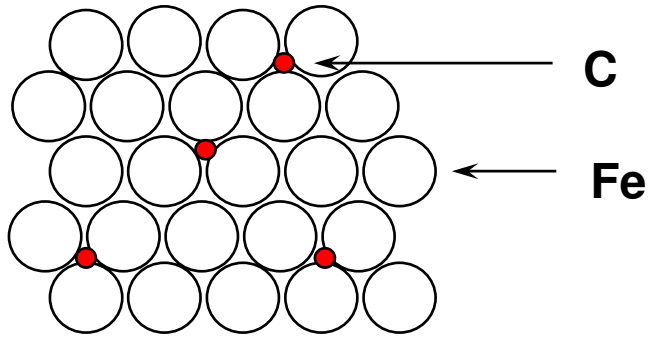
Interstizi tra Strati ad Impac. Compatti

Negli impaccamenti compatti di sfere esiste un numero massimo di sfere e un raggio massimo delle sfere che si possono introdurre tra gli strati di N sfere ad impaccamento compatto.

Impac. di sfere	Tipo di buco	Numero di buchi	Raggio max. delle sfere inserite
hcp	tetraedrico	2N	0.225
	ottaedrico	N	0.414
ccp	tetraedrico	2N	0.225
	ottaedrico	N	0.414

Leghe Metalliche





Leghe sostituzionali

Ottone [Zinco (sino a 40%) in Rame] Cu/Zn

Tipiche dei metalli di transizione delle serie *d* ed *f* perché di raggio ionico molto simile.

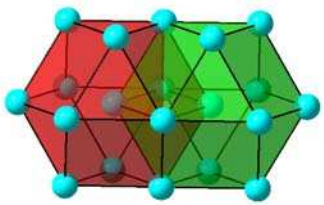
Leghe interstiziali

Acciaio [Carbonio (0.2-1%) in Ferro] C/Fe

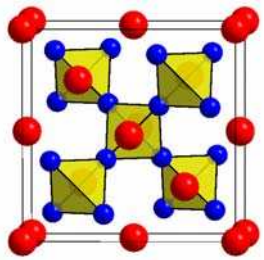
Tipiche di metalli di transizione ed elementi del II° periodo (dimensioni ridotte). Questi ultimi occupano gli interstizi tra gli atomi del metallo.

I Gruppi più Importanti di Leghe

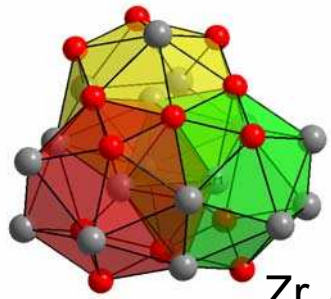
1. Fasi Hume-Rothery : (la concentrazione degli elettroni di valenza favorisce certe strutture, per es. ottone)
2. Fasi Laves : le dimensioni atomiche relative favoriscono certi tipi di strutture (esempi classici : $MgCu_2$ una fase di Laves cubica)
3. Fasi Frank-Kasper : l'interpenetrazione 3D di „poliedri Frank-Kasper" favorisce strutture complesse di leghe che corrispondono ad impaccamenti 3D-packing di soli tetraedri (distorti). (p.es. Zr_4Al_3)
4. Fasi Zintl : leghe di metalli con basse differenze di elettronegatività mostrano trasferimento elettronico completo (idealizzato) dal componente meno elettronegativo a quello più. Per es. → NaTl = Na^+Tl^- (Tl^- come „pseudo elemento" del gruppo 4 - struttura diamante.



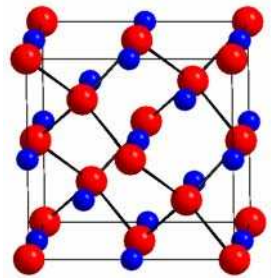
α-ZnCu



$MgCu_2$

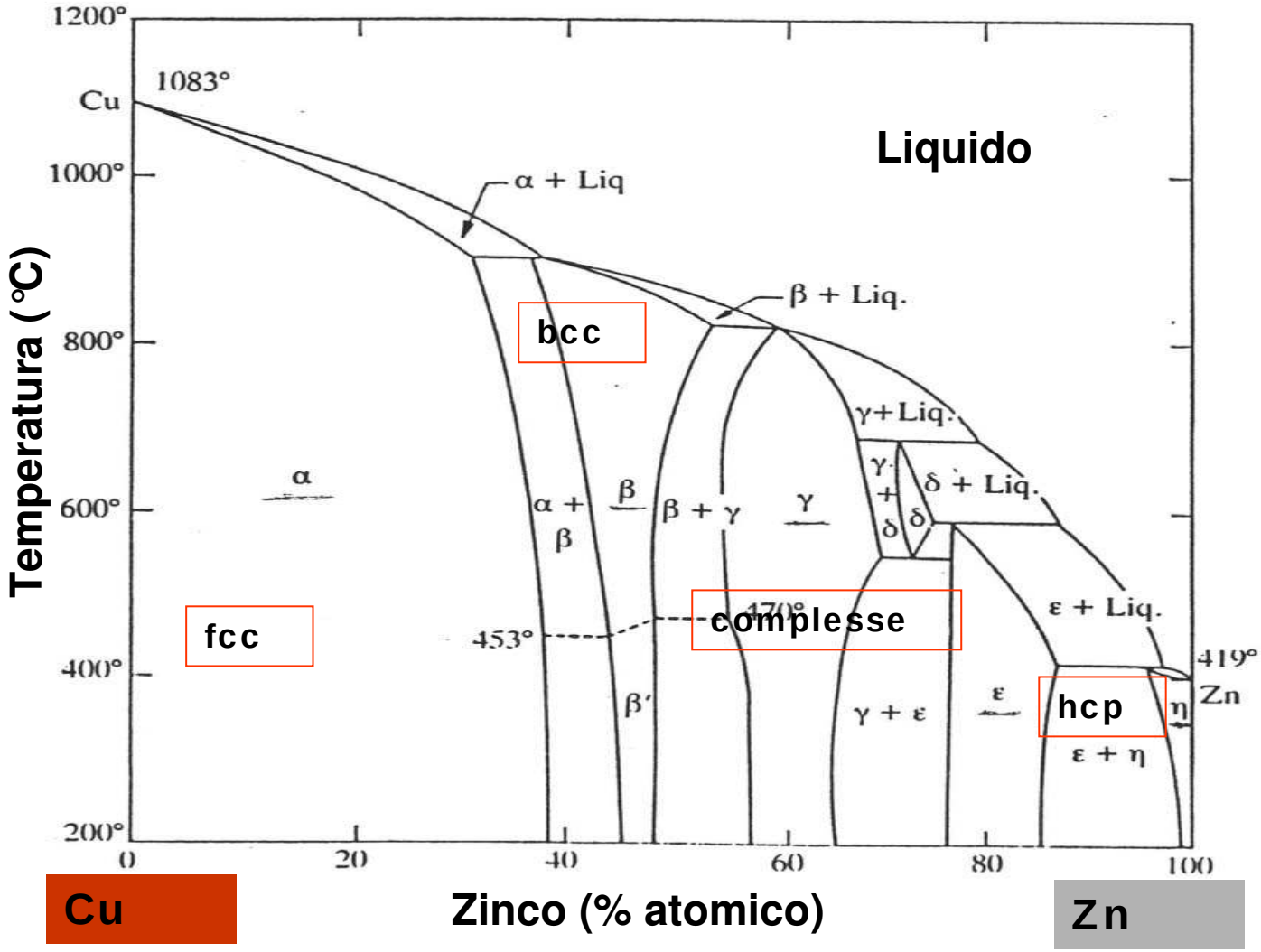


Zr_4Al_3

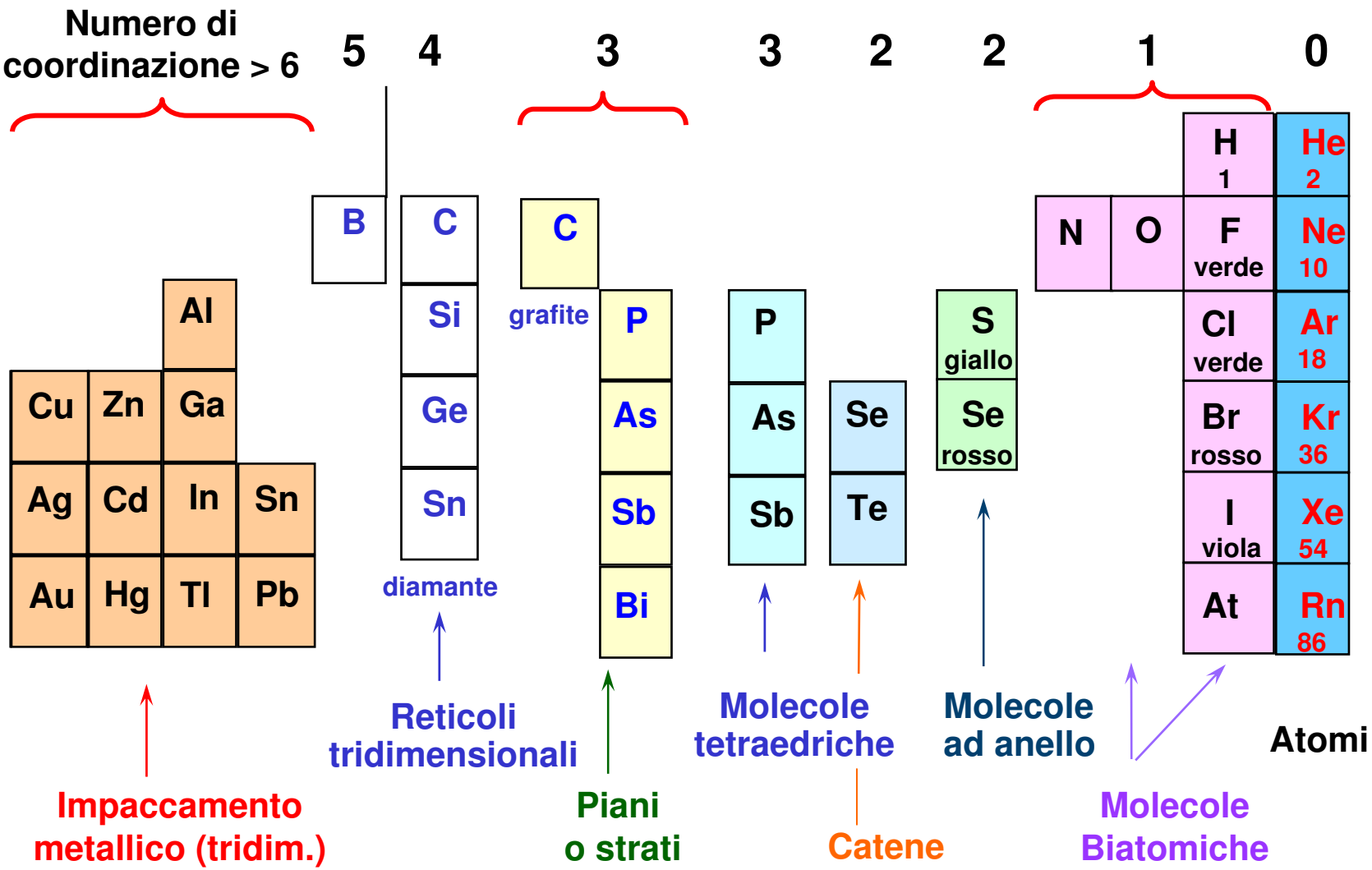


NaTl

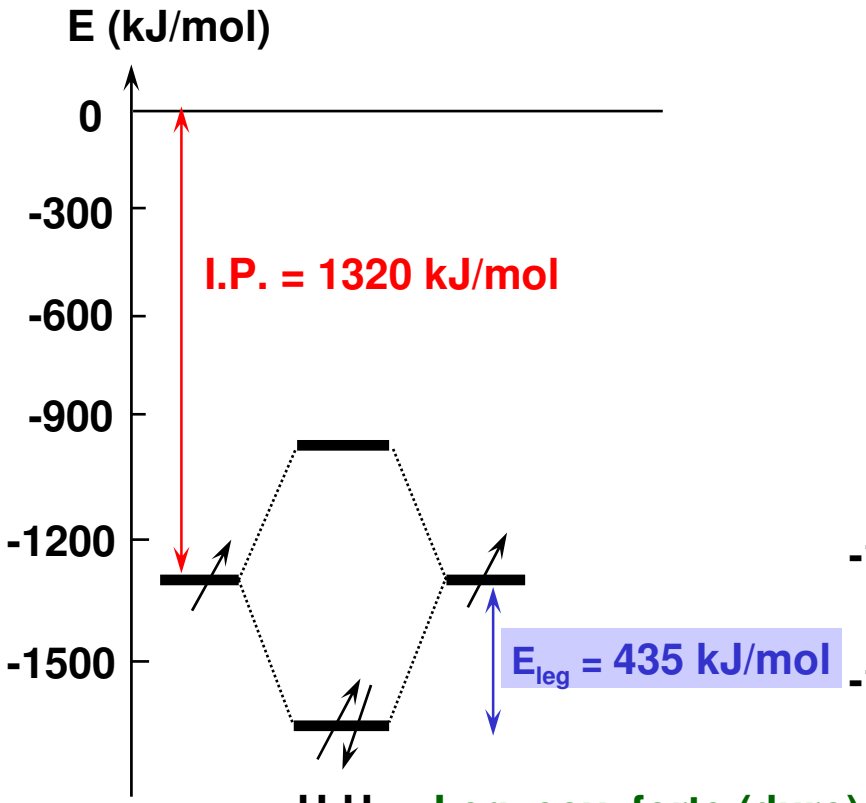
Ottone (lega Rame-Zinco)



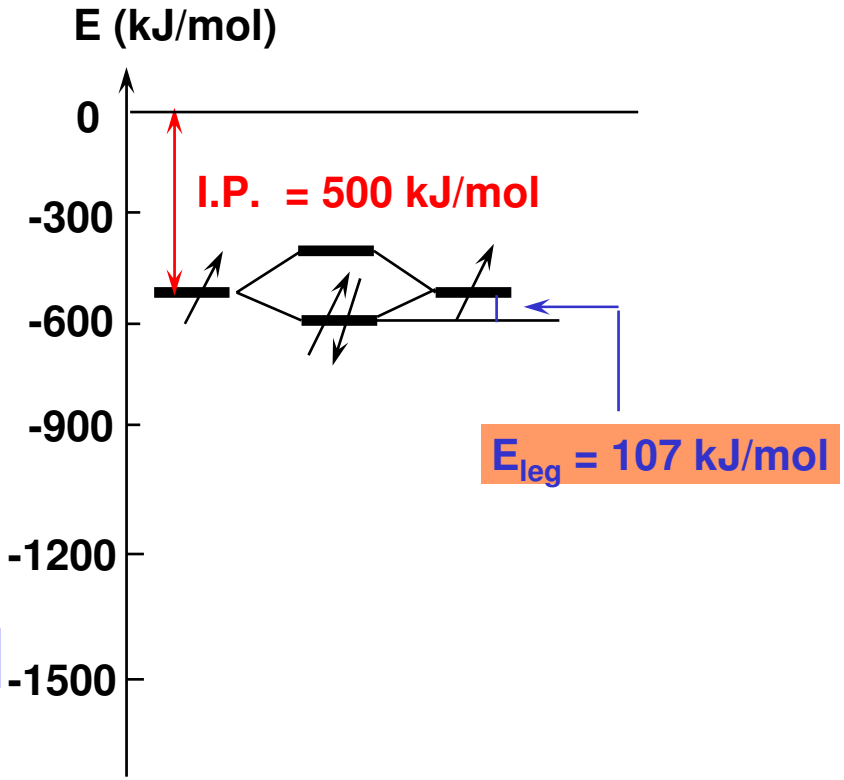
Struttura degli Elementi in Fase Solida



Legami Covalenti ed Energie di Legame in Molecole



H-H Leg. cov. forte (duro)

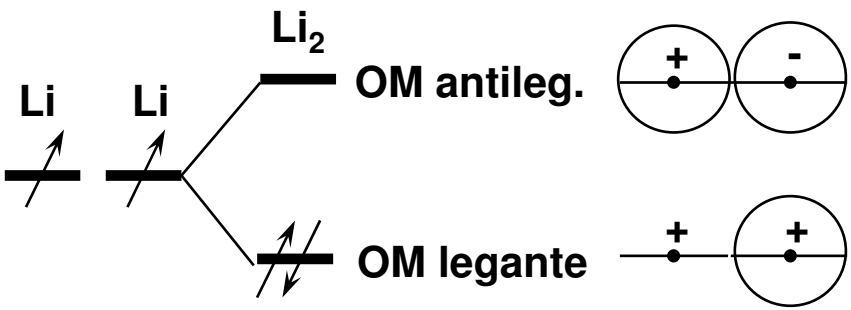


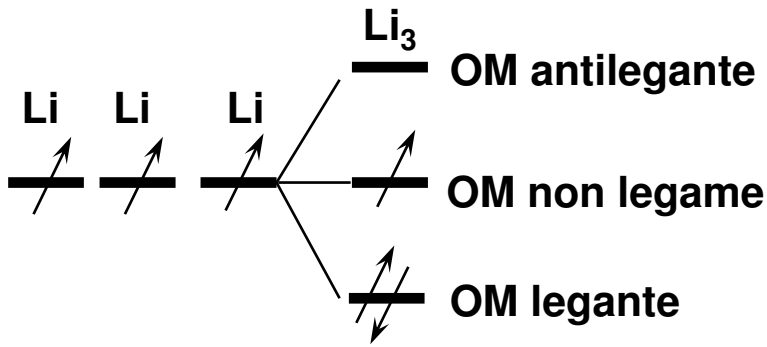
Li-Li leg. cov. debole (molle)

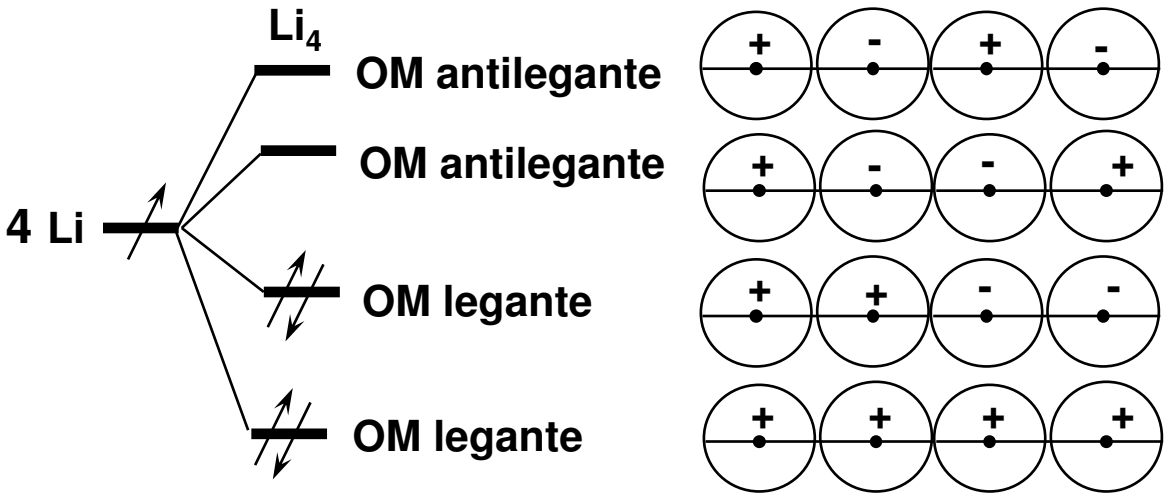
Livello molecolare legante molto lontano dal livello atomico di partenza. Molecola stabile.

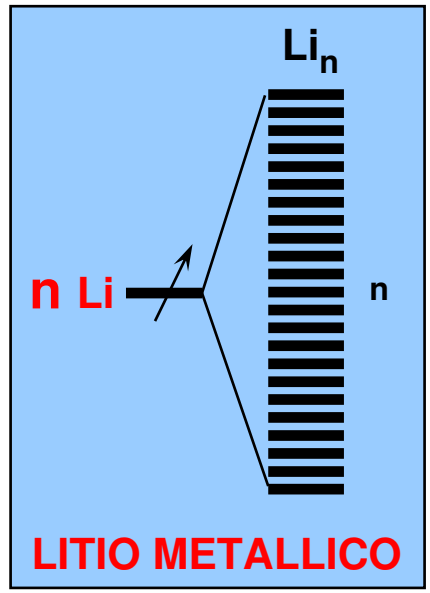
Livello molecolare legante vicino al livello atomico di partenza. Molecola poco stabile. Aggregazione-metallo.

Legami tra più Atomi di Litio

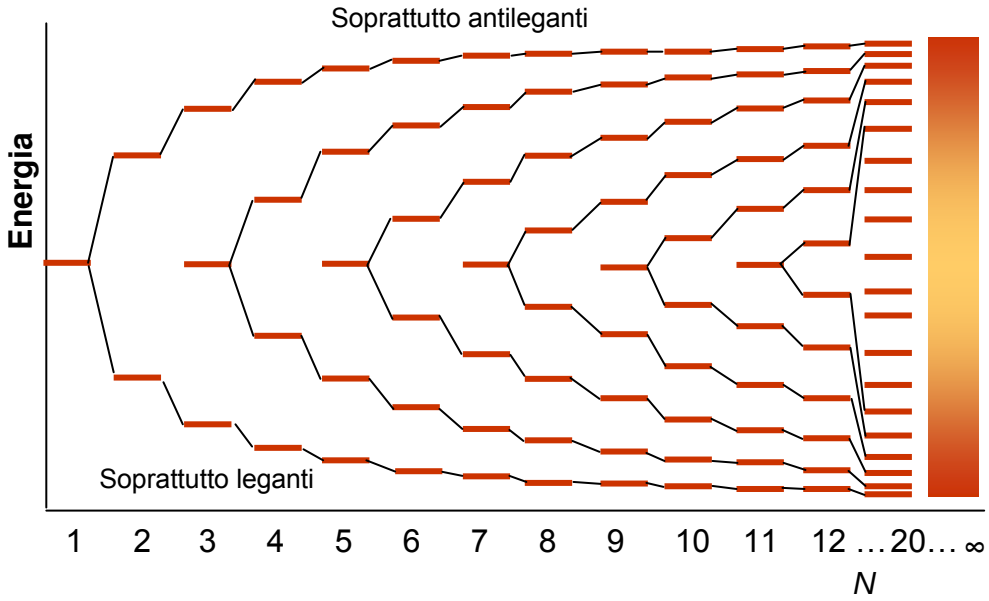


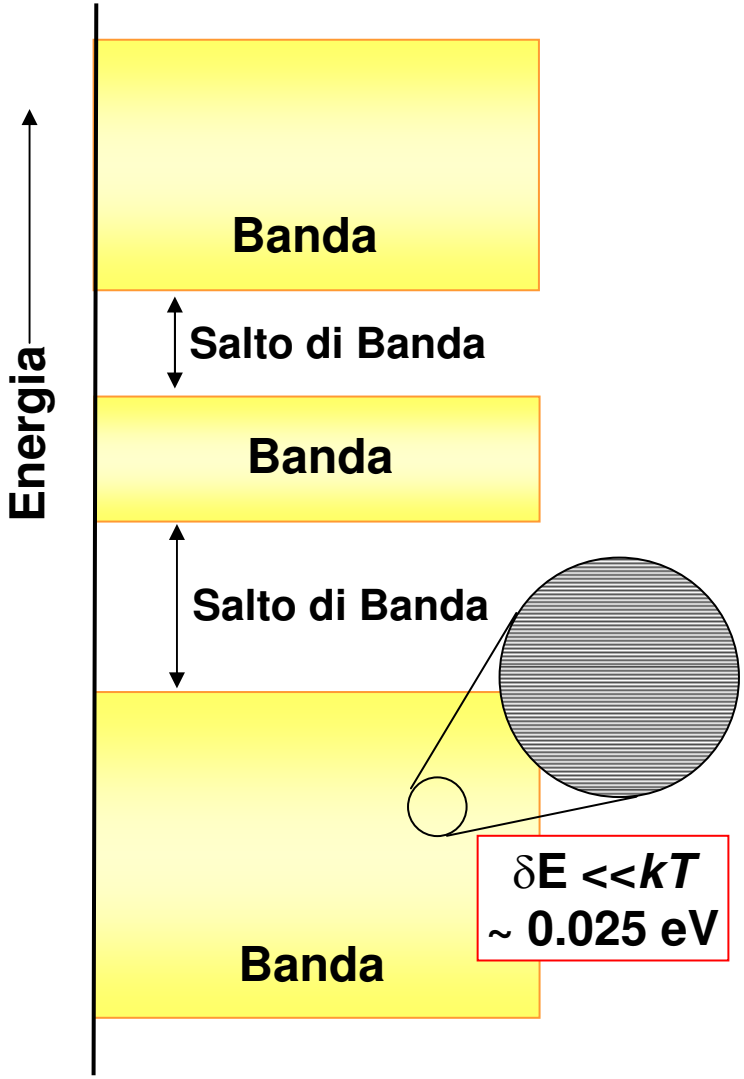






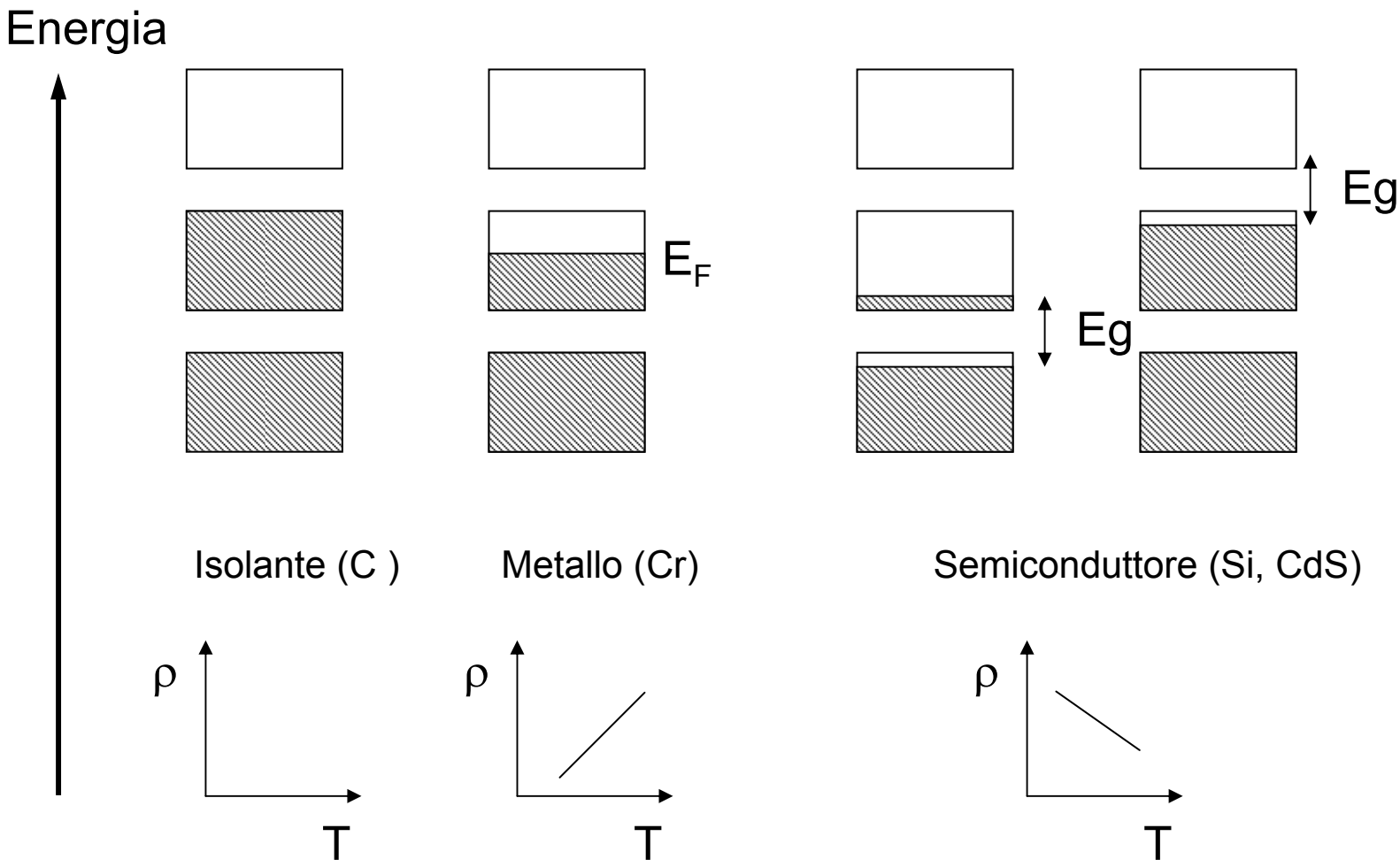
Formazione delle Bande per Sovrapposizione di Orbitali





La sovrapposizione degli orbitali atomici nel solido porta alla formazione di bande separate da salti

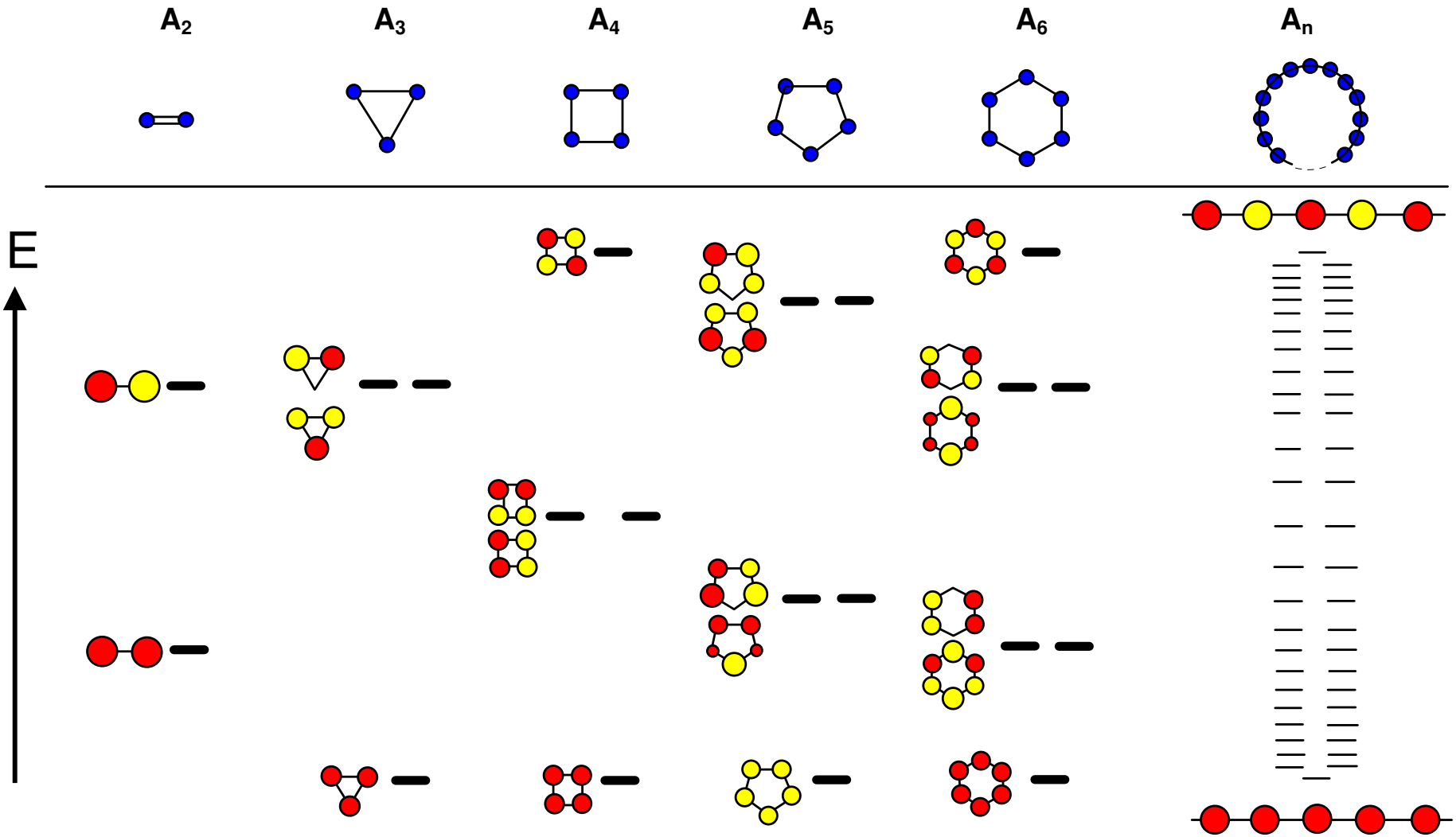
Proprietà Elettroniche dei Solidi: Struttura a bande



Analogie

Stato solido φ	Molecolare ψ
Orbitale di Bloch Orbitale cristallino	Orbitale molecolare
Banda di Valenza Livello di Fermi	HOMO
Banda di Conduzione	LUMO

Interpretazione delle Proprietà Fisiche: Bande di Energia nei Solidi Molecolari



Catena Infinita

n atomi : n Orbitali Molecolari (OM) di Energia

$$E_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi j}{n+1}\right) \quad con \; j \in [0, n]$$

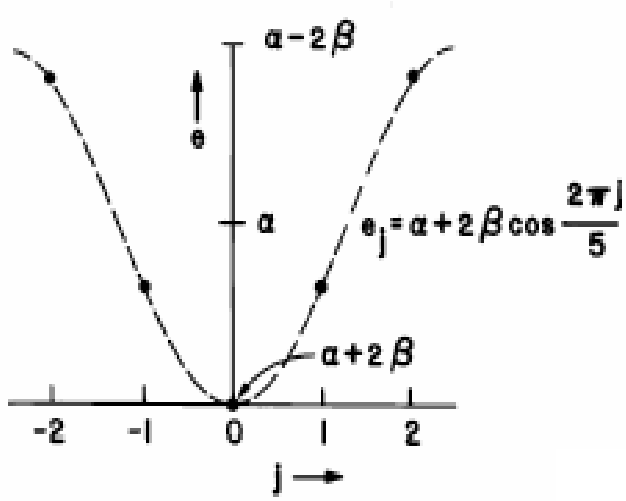
Funzioni di Bloch = OM cristallini

Rappresentazione di tali energie: spazio reciproco

$$E(k) = \alpha + 2\beta \cos(ka) \quad con\, k \in \left[0, \frac{2\pi}{a}\right] o \left[-\frac{\pi}{a}, -\frac{\pi}{a}\right]$$

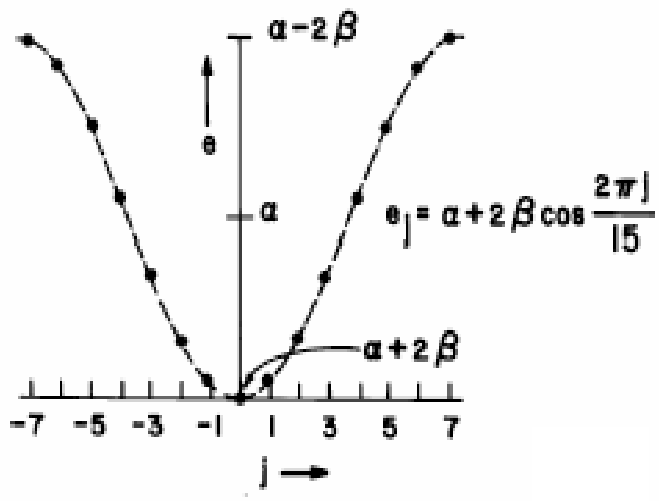
Molecole Cicliche

C_5H_5



J = ± 2, ± 1, 0

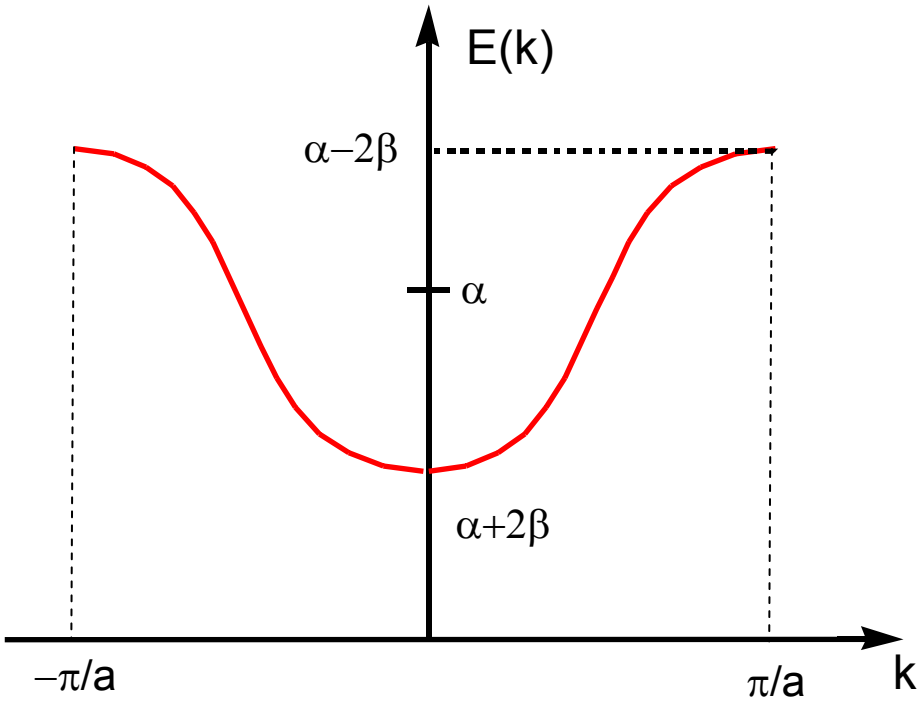
$C_{15}H_{15}$

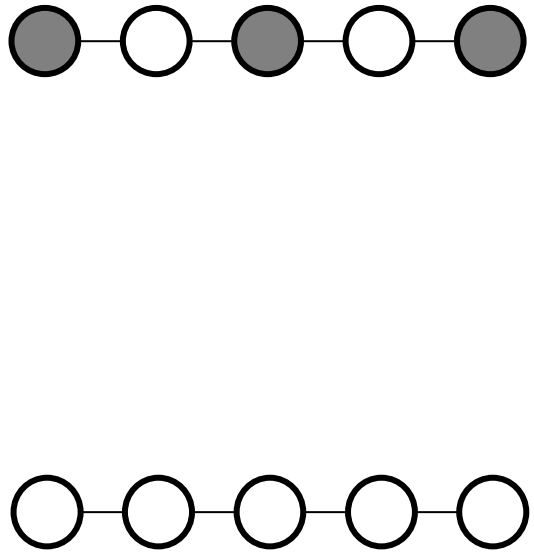


J = ± 7, ± 6, ± 5, ± 4, ± 3, ± 2, ± 1, 0

Diagramma di Banda di una Catena Infinita

* Ricoperture s

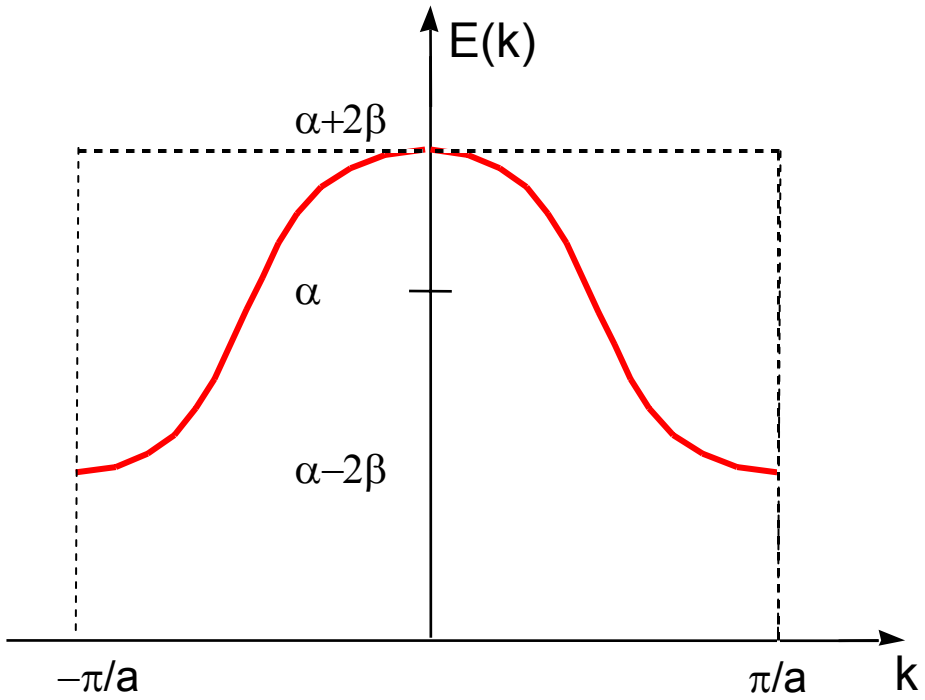


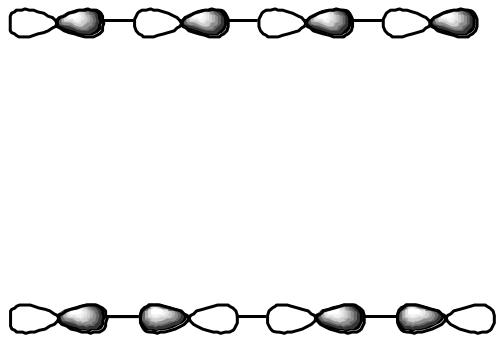


Prima zona di Brillouin

Diagramma di Banda di una Catena Infinita

* Ricoperture p_z





Parametri Influenzanti E(k)

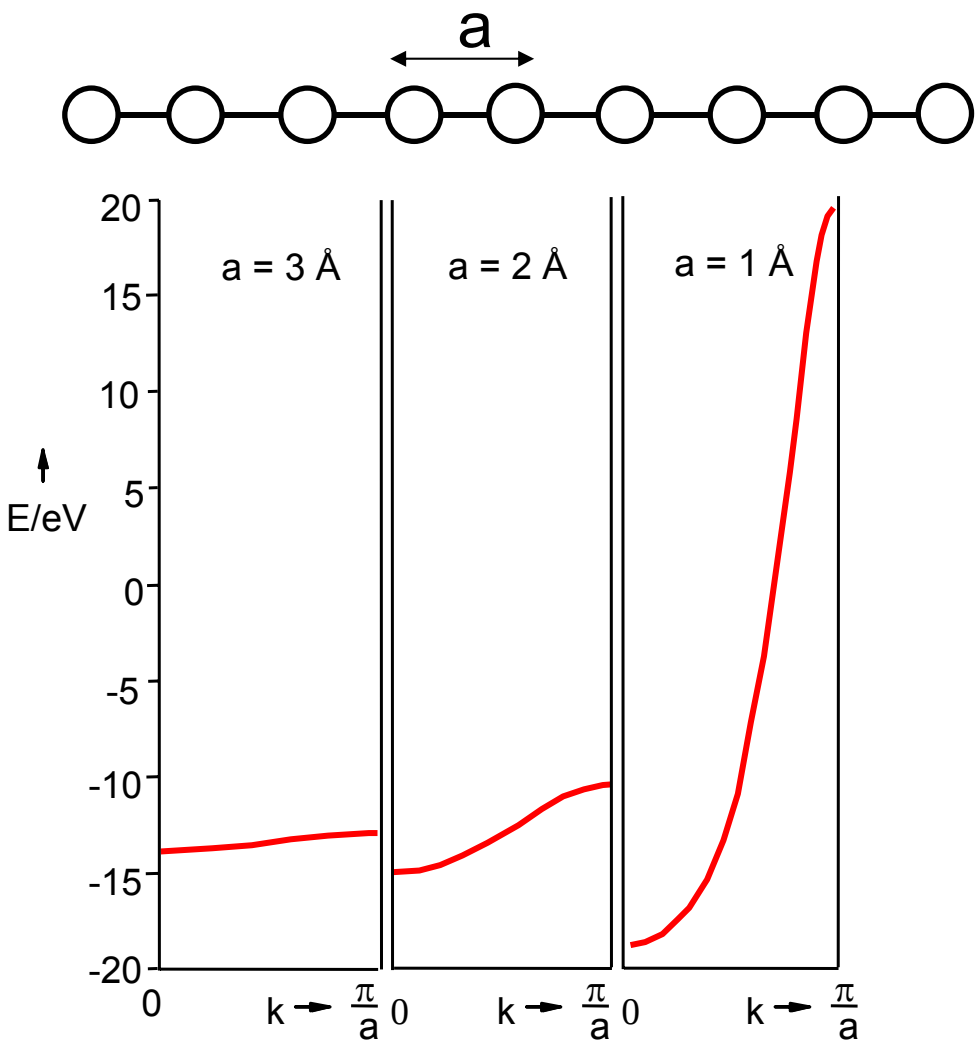
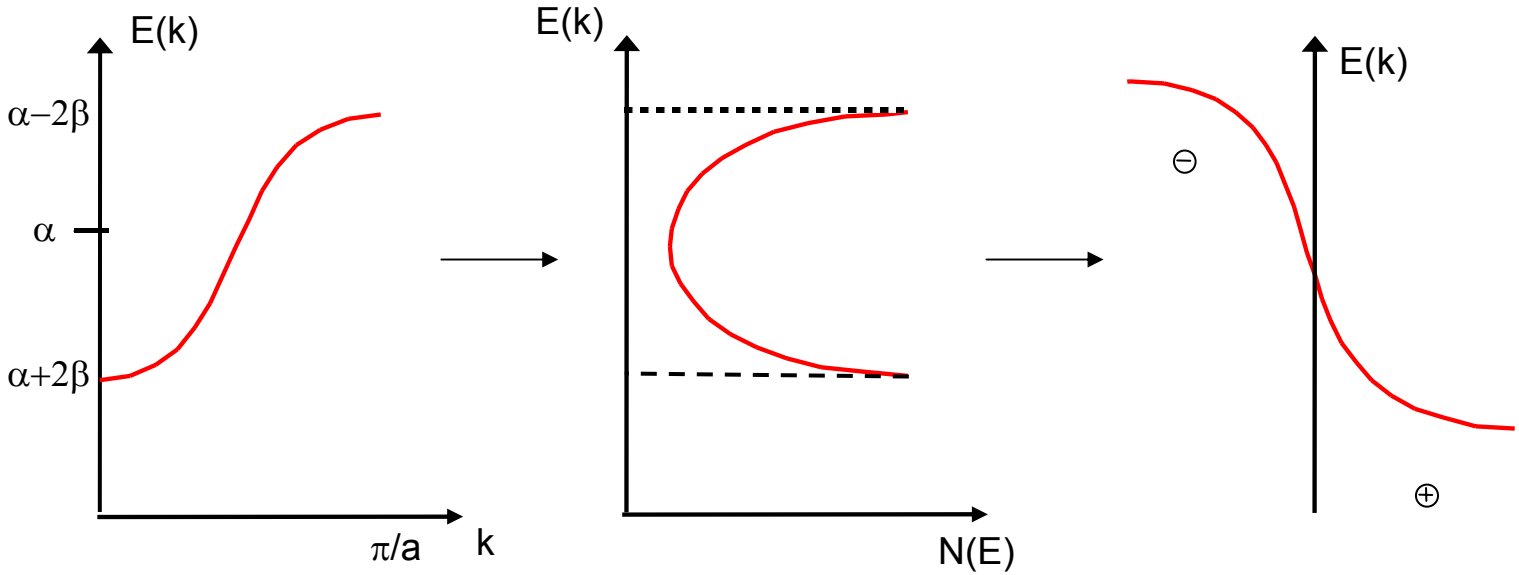


Diagramma di Bande → DOS → COOP

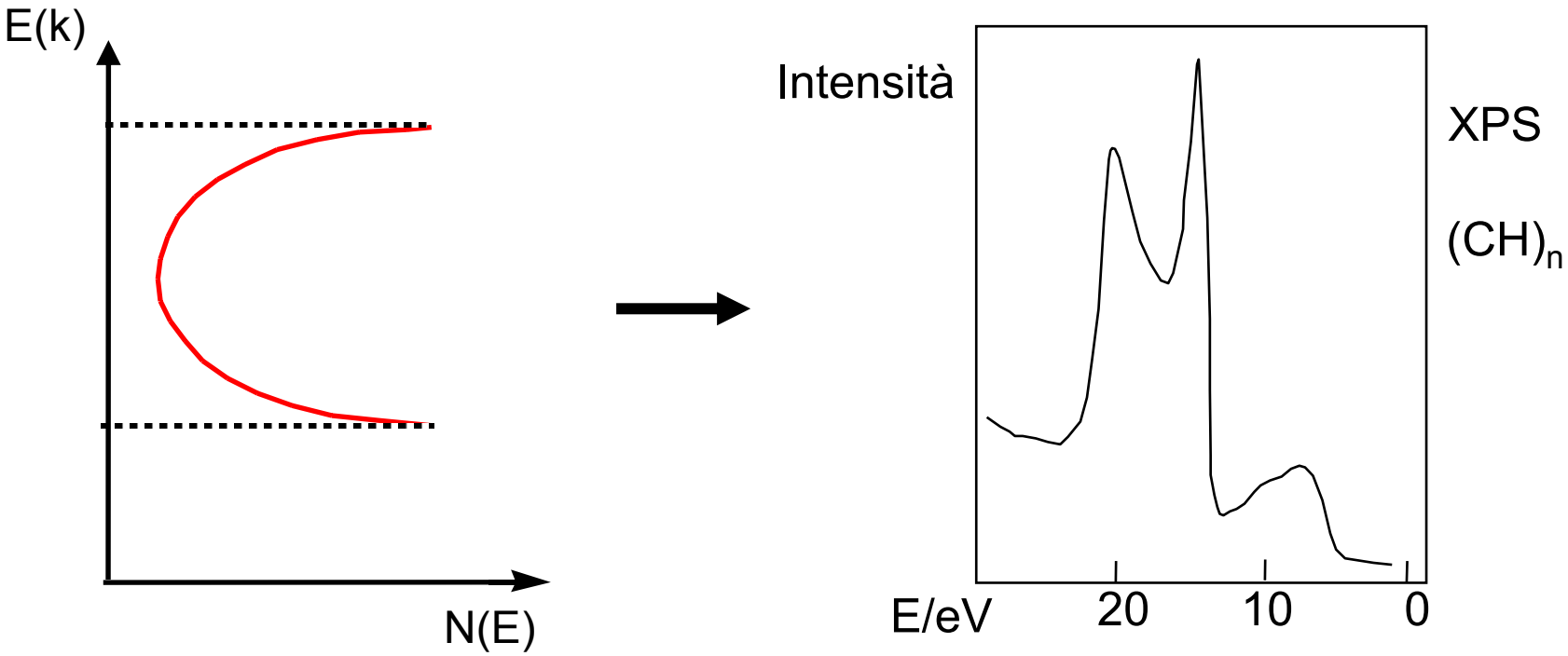


$$N(E) = \frac{1}{\frac{dE(k)}{dk}}$$

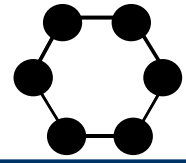
Numero totale di elettroni: $\int_{-\infty}^{E_F} DOS(E) \times dE$

Popolazione totale di ricopertura $\propto \int_{-\infty}^{E_F} COOP(E) \times dE$

Correlazione DOS → XPS



Esempio della Molecola di Benzene



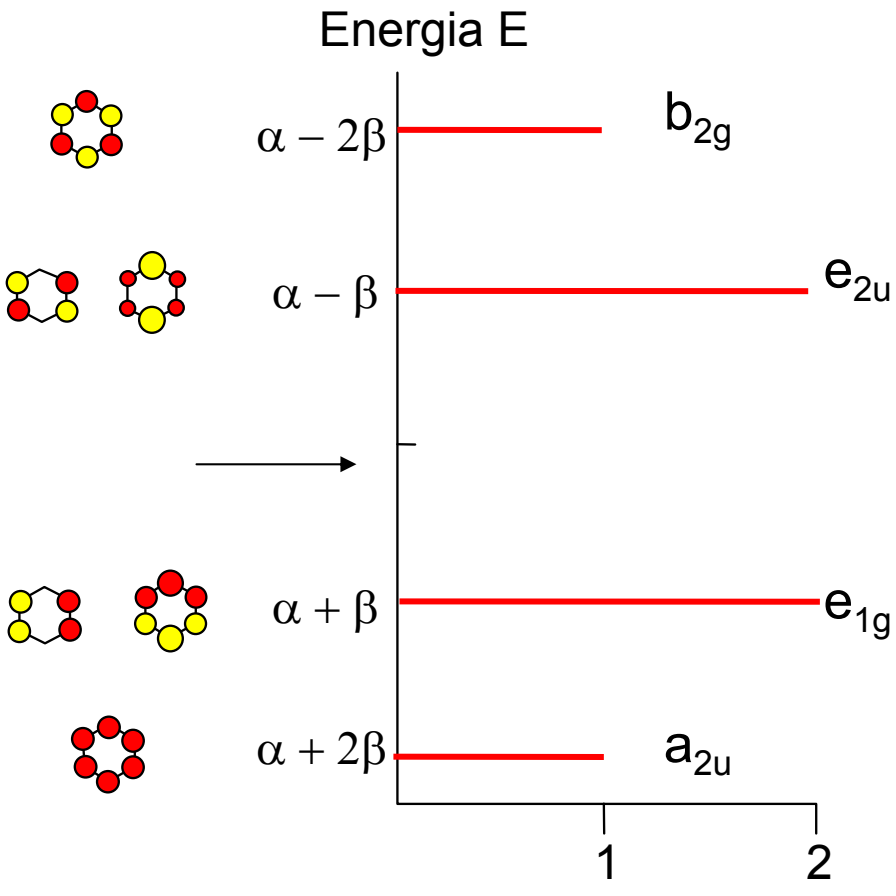
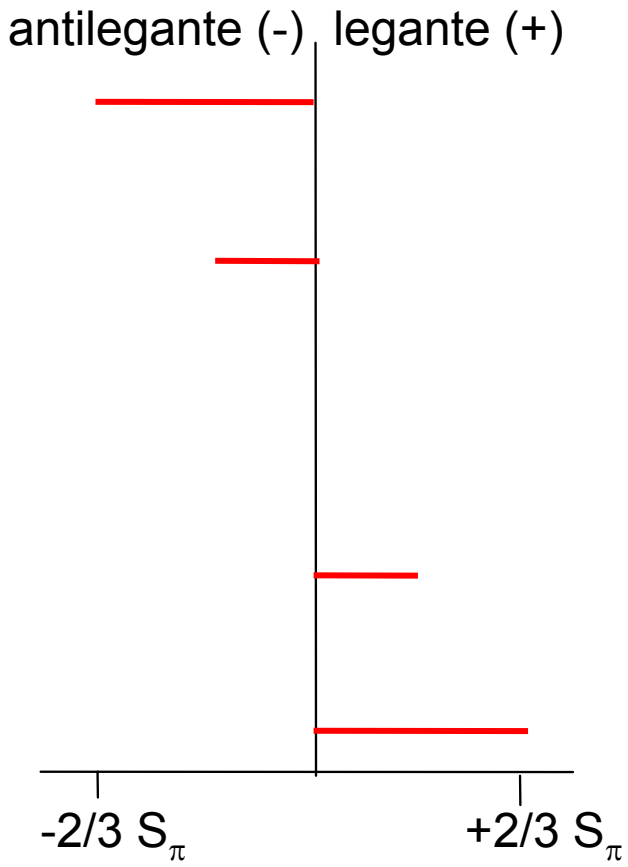


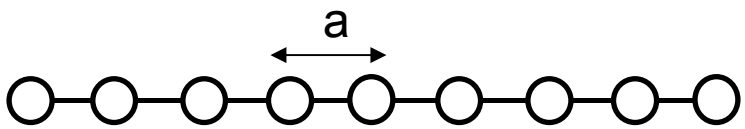
Diagramma di OM

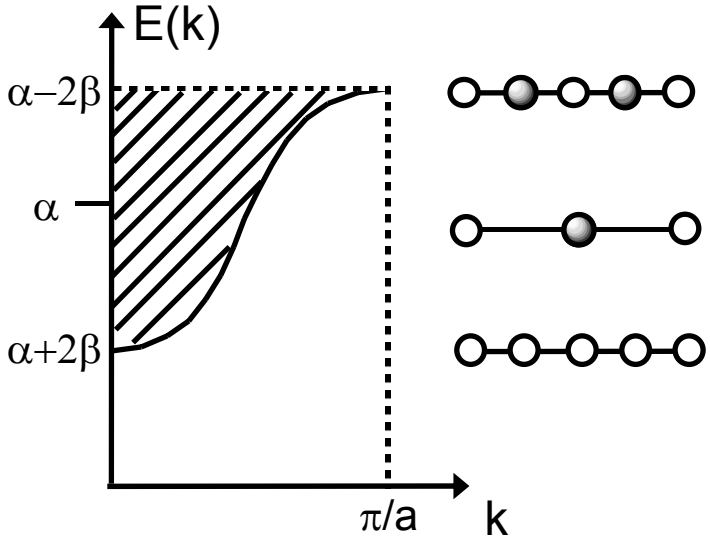


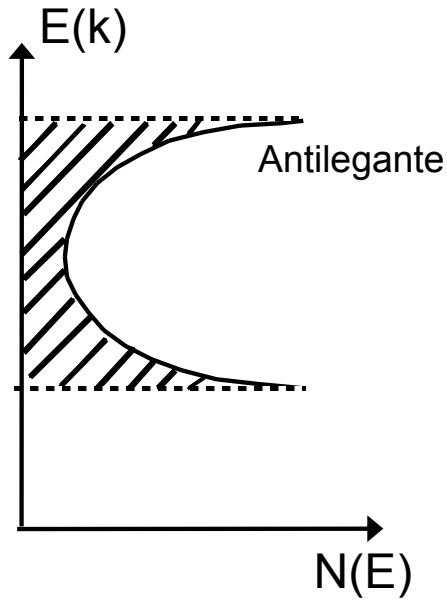
Densità di stati DOS(E)

Popolazione di Sovrapposizione di Orbitali Cristallini (COOP)

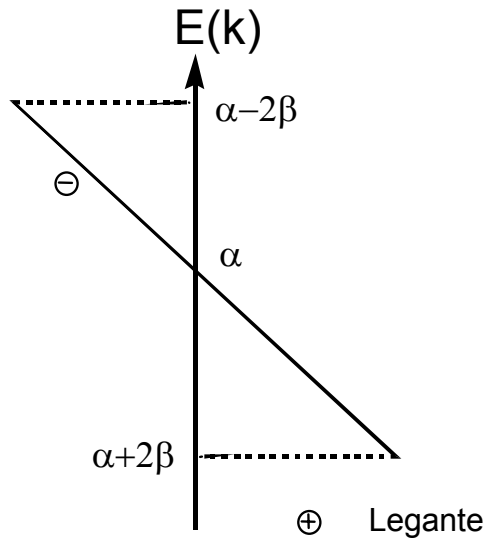
Esempio di Catena di Atomi di Idrogeno







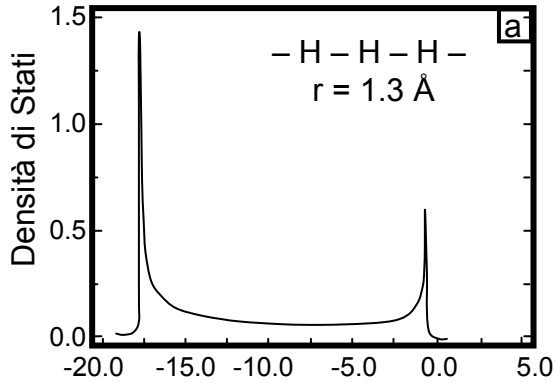
Densità di Stati (DOS)

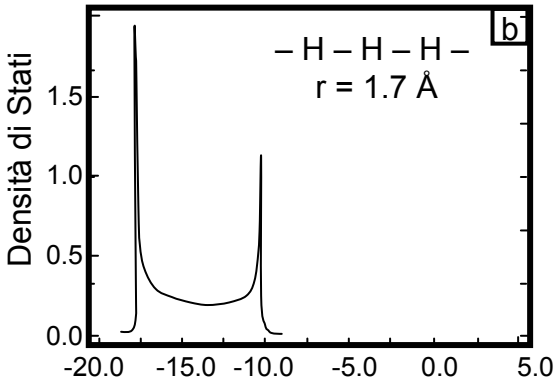


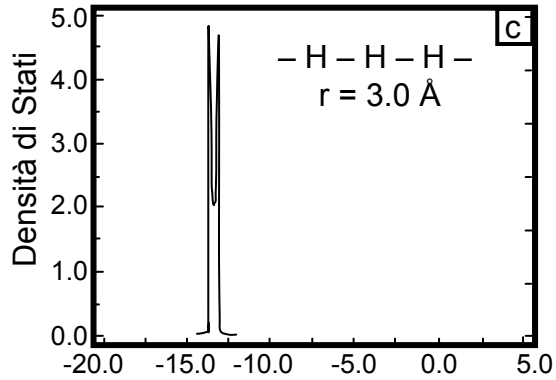
(COOP)

Diagramma di banda: 1 sola banda

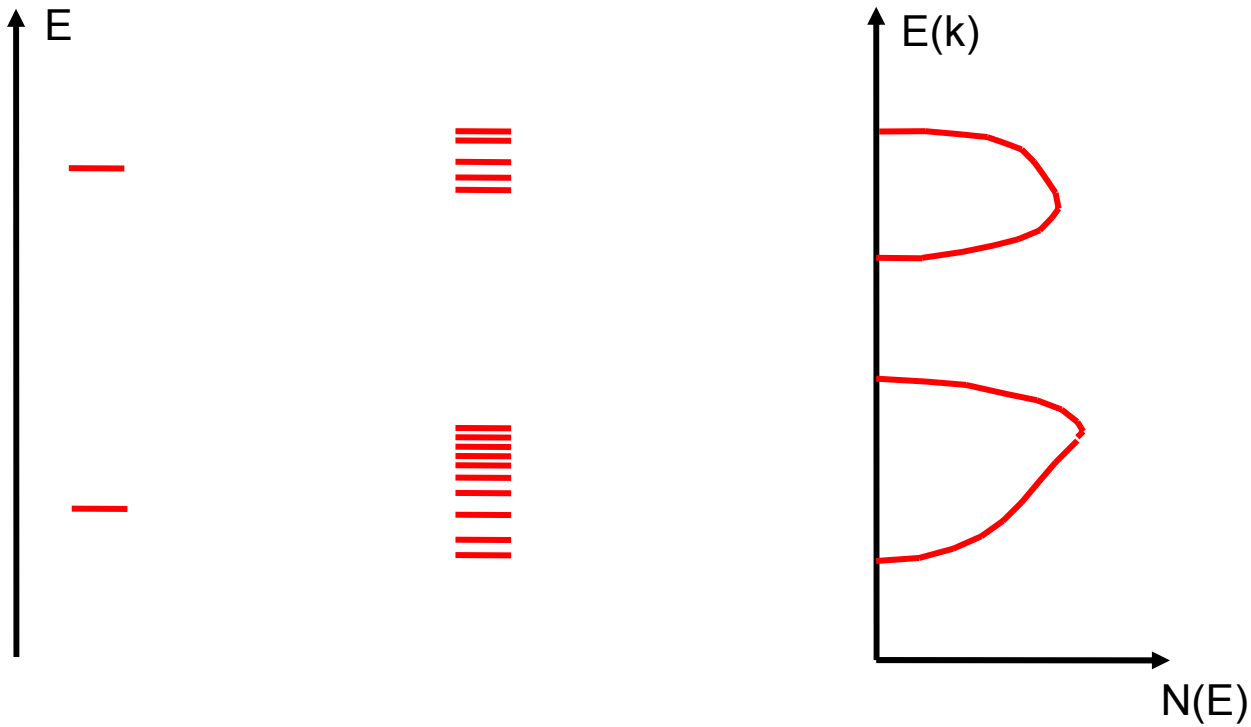
Parametri che Influenzano il DOS







OA → OM → DOS



Orbitali Atomici

Orbitali Molecolari

Densità di Stati

"Costruzione" del Diagramma DOS

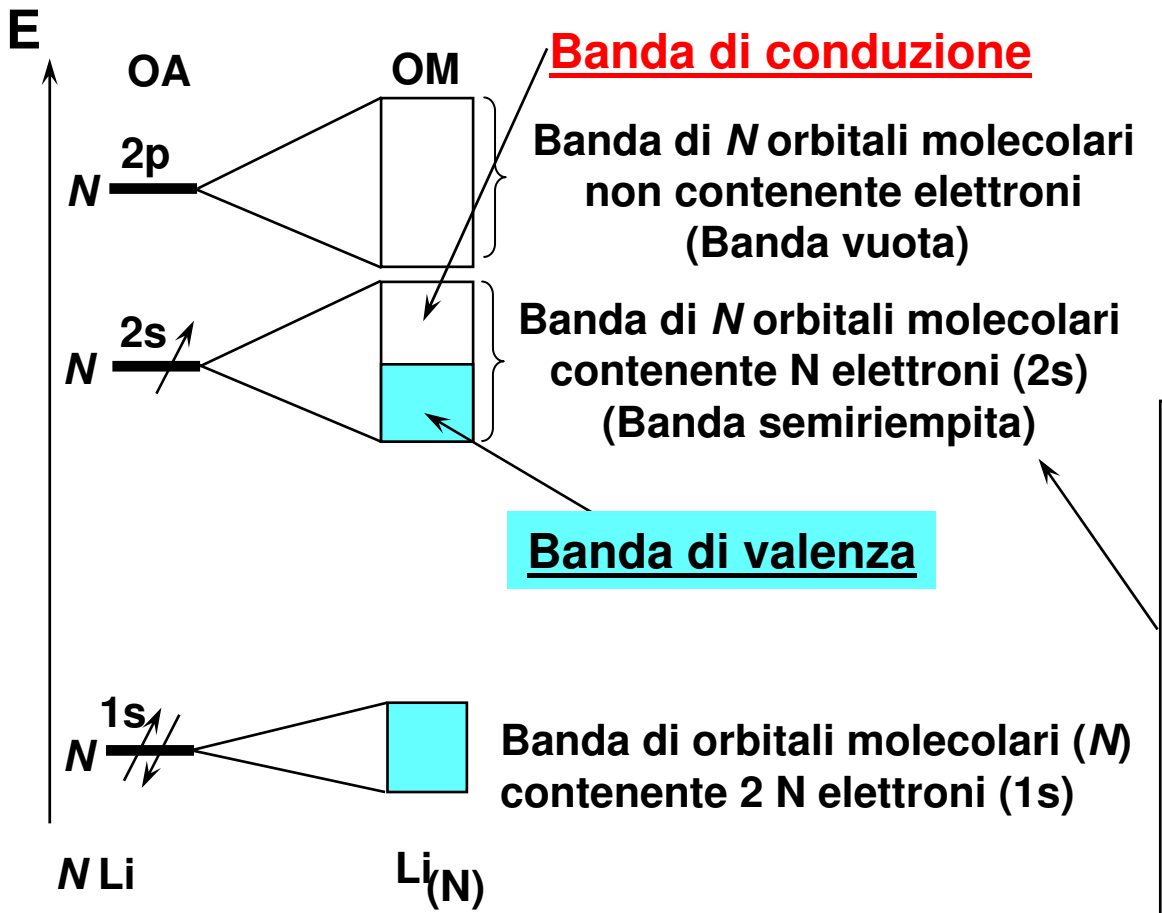
1. *Stabilire il diagramma degli OM per l'unità base*

2. *Esaminare le ricoperture orbitali dei contributi atomici.*
(Numero di bande).

3. *Esaminare la natura delle ricoperture orbitali*
(Larghezza delle bande).

4. Determinare il livello di Fermi

Struttura a Bande nei Metalli



Banda di conduzione

Banda di *N* orbitali molecolari non contenente elettroni (Banda vuota)

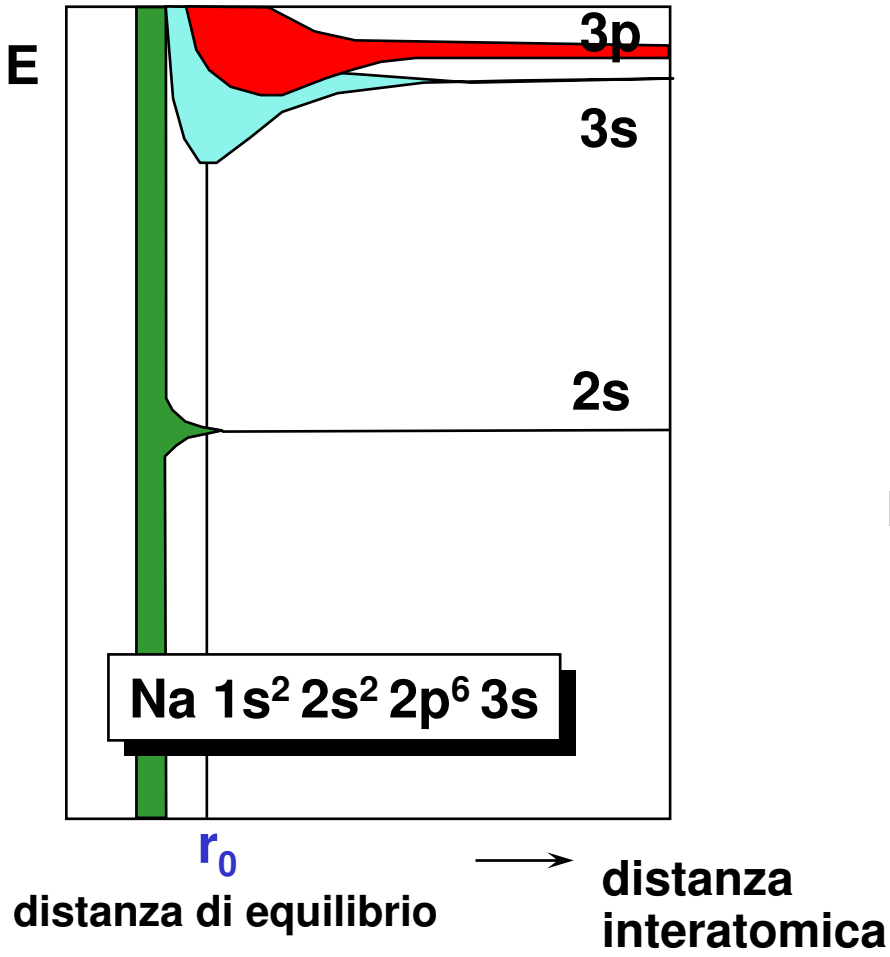
Banda di *N* orbitali molecolari contenente N elettroni (2s) (Banda semiriempita)

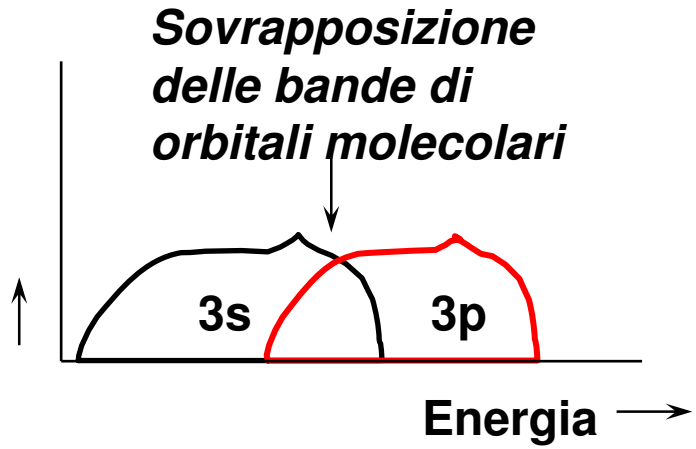
Banda di valenza

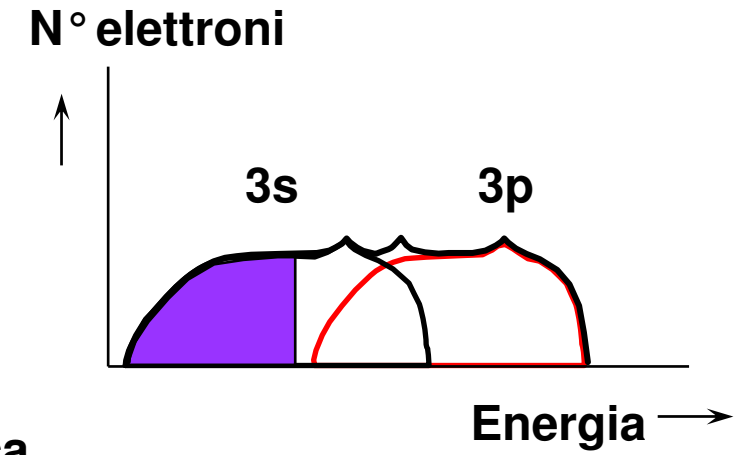
Banda di orbitali molecolari (*M*) contenente 2 N elettroni (1s)

Esistono orbitali molecolari vuoti a distanza infinitesima rispetto a quelli pieni, ed è richiesta una quantità infinitesima di energia per eccitare l'elettrone e farlo muovere nel cristallo. Conducibilità elettrica e termica

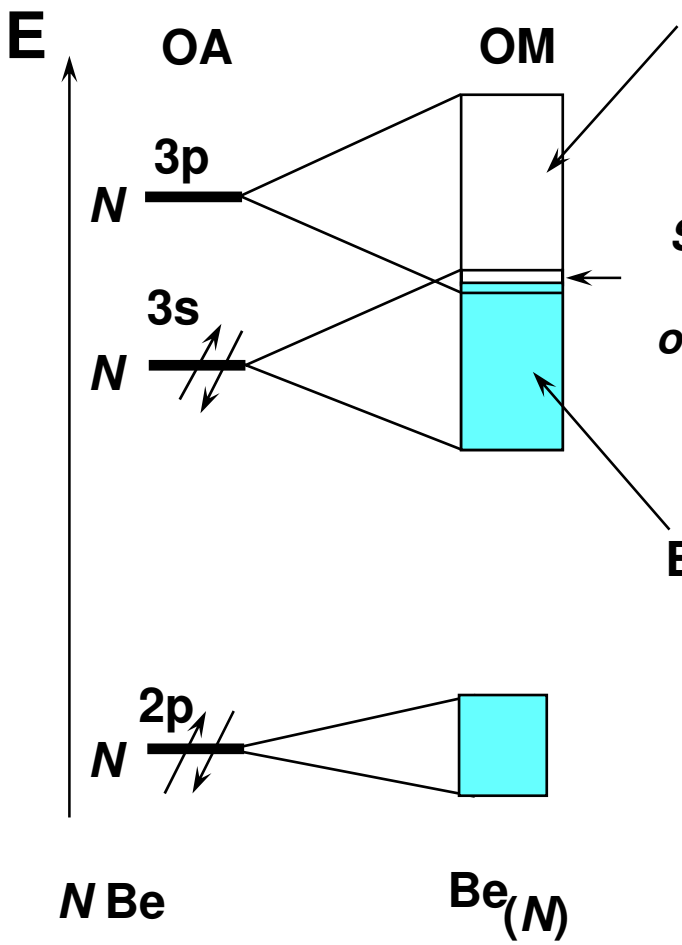
Bande Energetiche nel Sodio Metallico (in funzione della distanza internucleare)







Banda di Valenza e Banda di Conduzione
nel Magnesio Metallico ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2$)

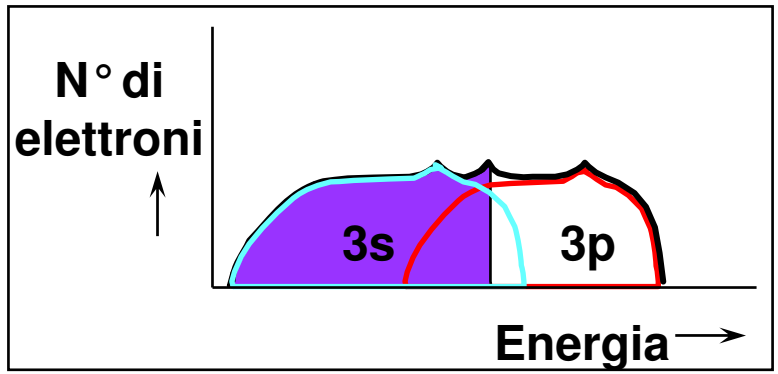


BANDA DI CONDUZIONE

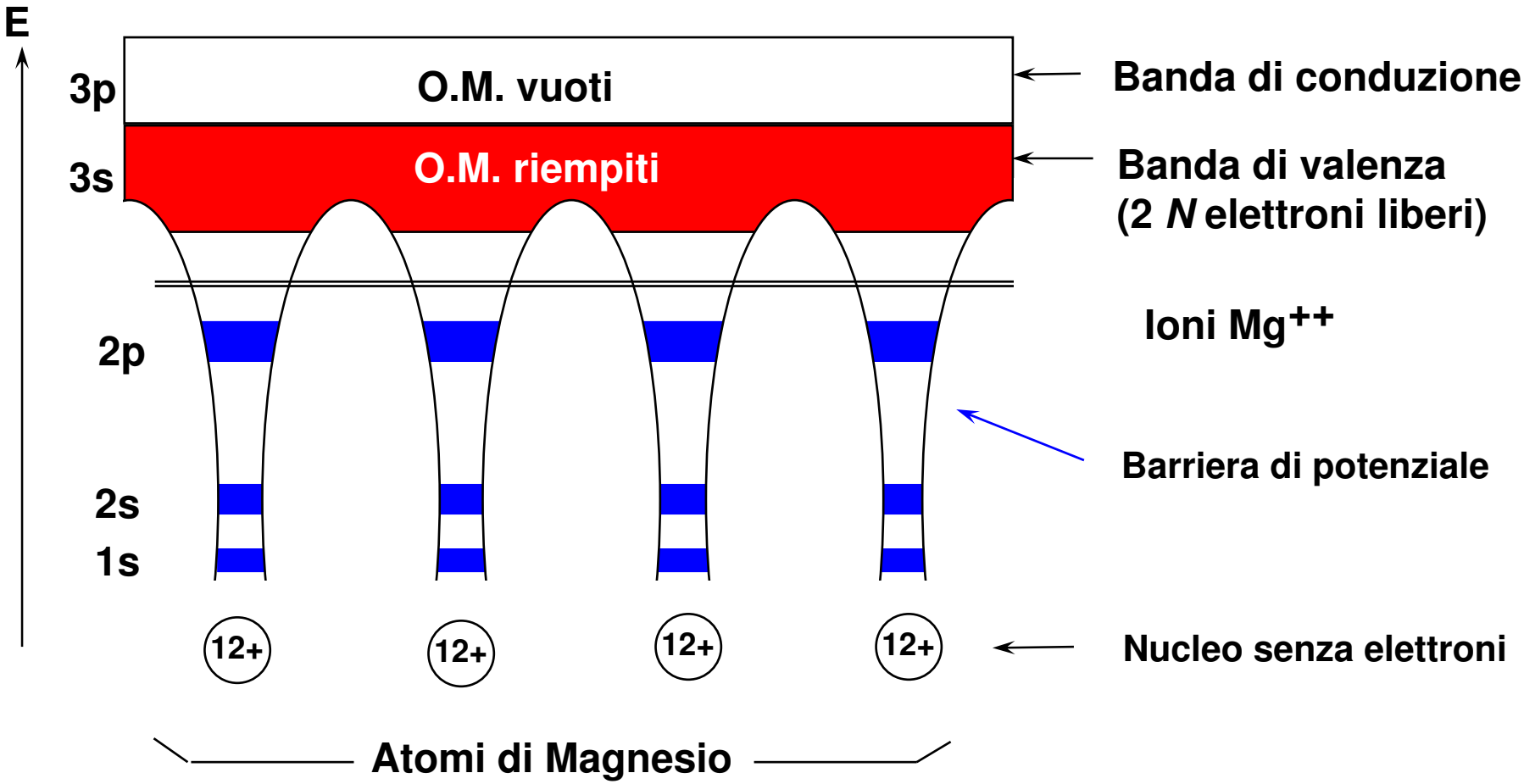
Sovrapposizione delle bande di orbitali molecolari

BANDA DI VALENZA

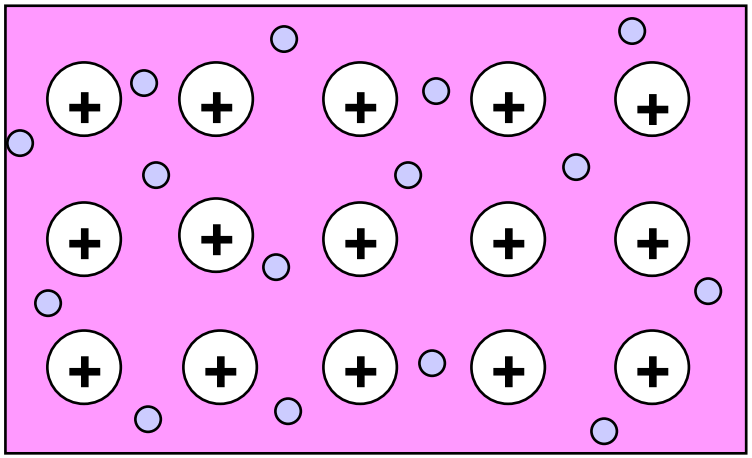
Essendo gli orbitali della banda 2p (vuota) contigui a quelli della banda 2s, (piena) gli elettroni richiedono bassa energia per spostarsi dalla banda di valenza a quella di conduzione.

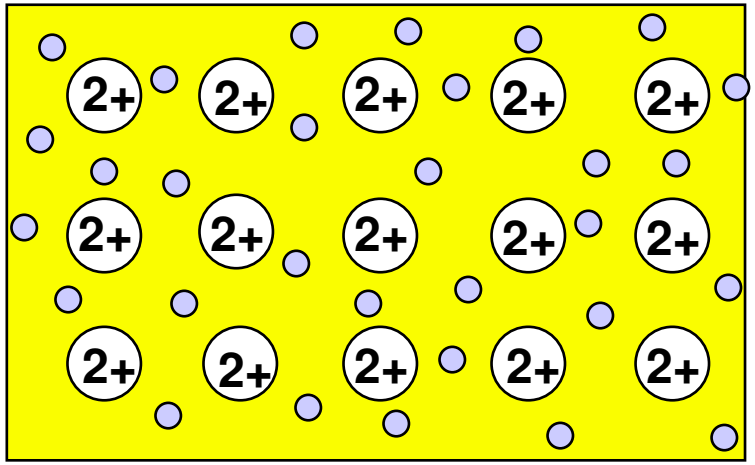


Livelli Energetici in Metalli



Modello di Metallo





- **Elettrone libero di muoversi tra un reticolo rigido di cationi (modello a "mare di elettroni")**

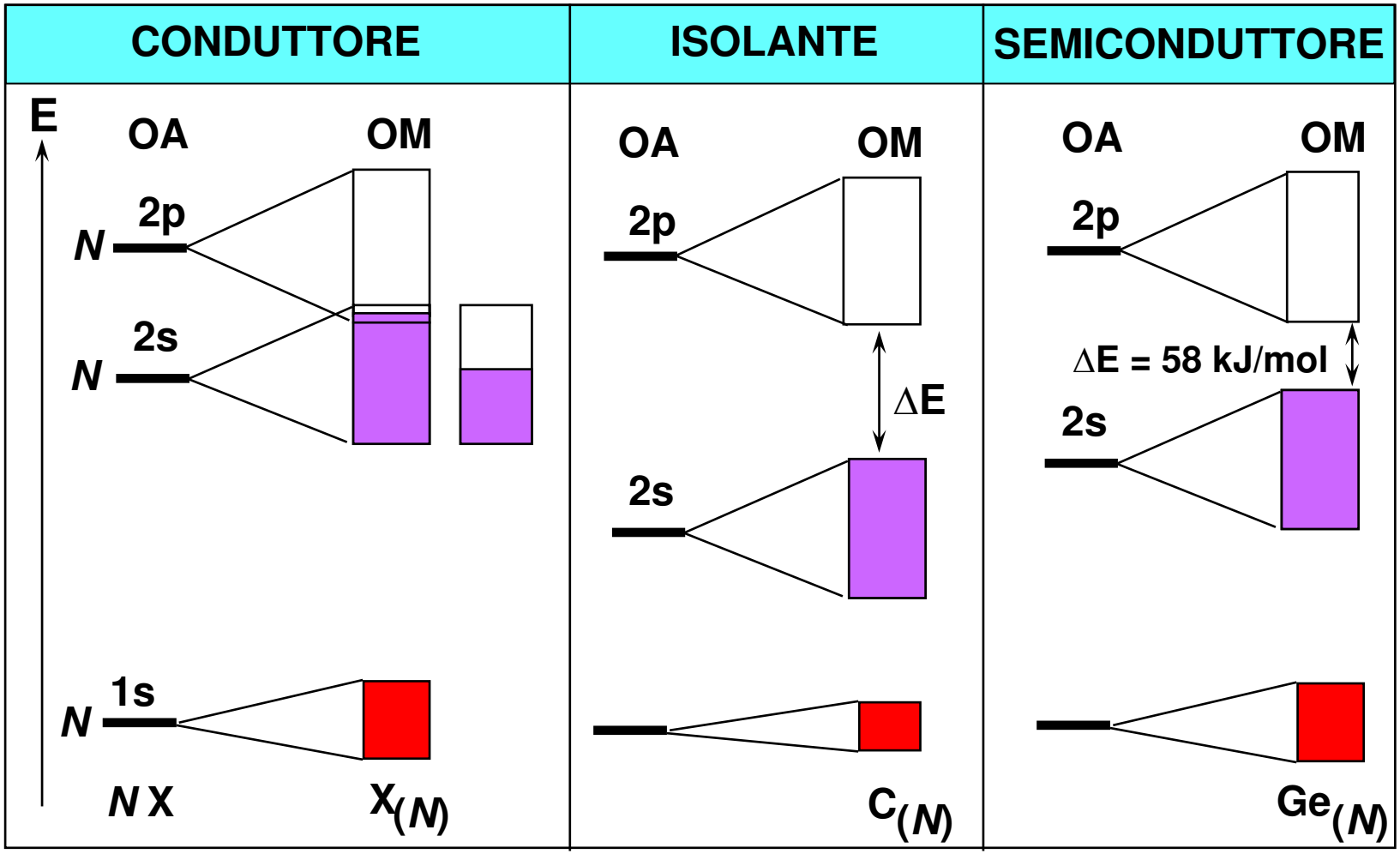
a) Metallo monovalente (Li)

b) Metallo bivalente (Mg)

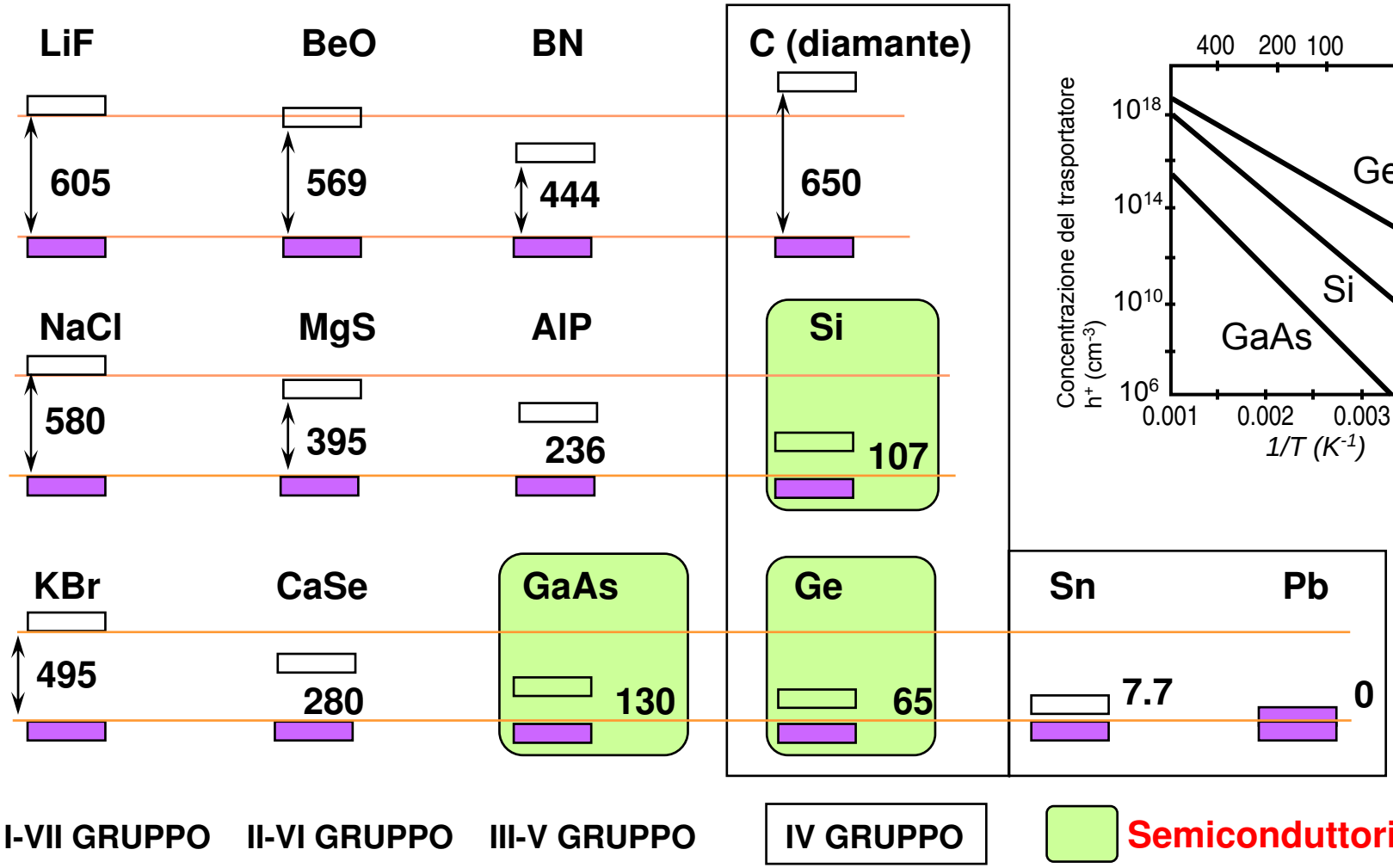
Andamento Periodico dei Punti di Fusione di Metalli (Gruppi I - IV)

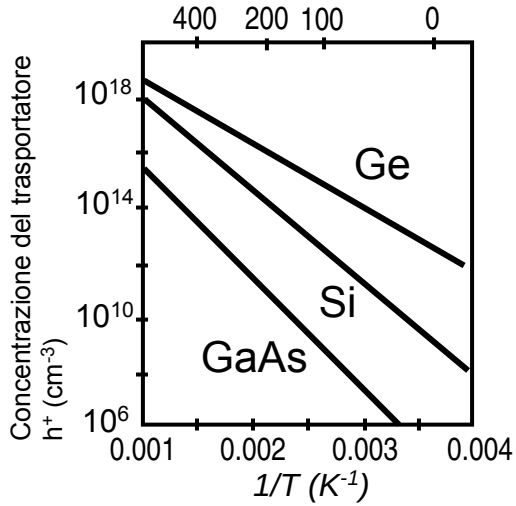
I Gruppo	T.fus. (°C)	II Gruppo	T. fus. (°C)	III Gruppo	T. fus. (°C)	IV Gruppo	T. fus. (°C)
Li	180	Be	1280	B	2300	C	3652
Na	98	Mg	650	Al	660	Si	1410
K	64	Ca	838	Ga	30	Ge	937
Rb	39	Sr	770	In	156	Sn	232
Cs	29	Ba	725	Te	303	Pb	327

Struttura a Bande e Conducibilità nei Solidi



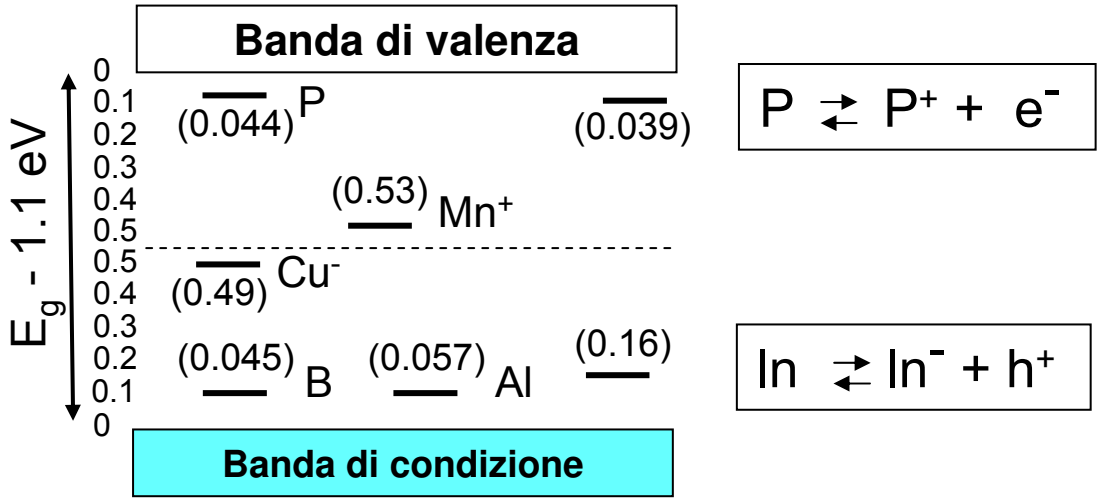
ΔE Banda di Valenza/Conduzione (kJ/mol)



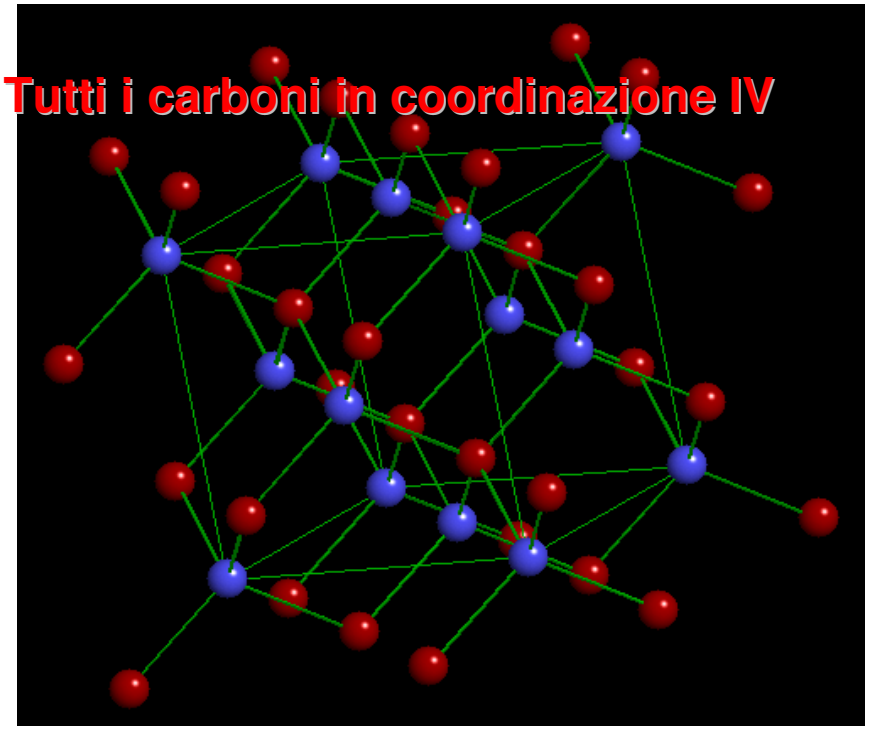


Drogaggio del Silicio

La presenza di impurezze nel reticolo di un semiconduttore può introdurre una nuova banda nel sistema. Se questa è situata nella regione proibita, si crea un nuovo e minore salto di banda che farà aumentare la conducibilità. Il tipo di impurezza (*drogante*) controlla il salto e quindi l'applicazione; si tratta di atomi che contengono nello strato di valenza un elettrone in più o in meno degli atomi del cristallo ospite. P ha un e- in più del Si delocalizzato nella banda dell'impurezza e funziona da trasportatore di carica (*semiconduttore* di tipo *N*). Se l'impurezza è l'Indio (3 e-, uno meno del Si) si crea una vacanza o "buco" (*semiconduttore di tipo P*).

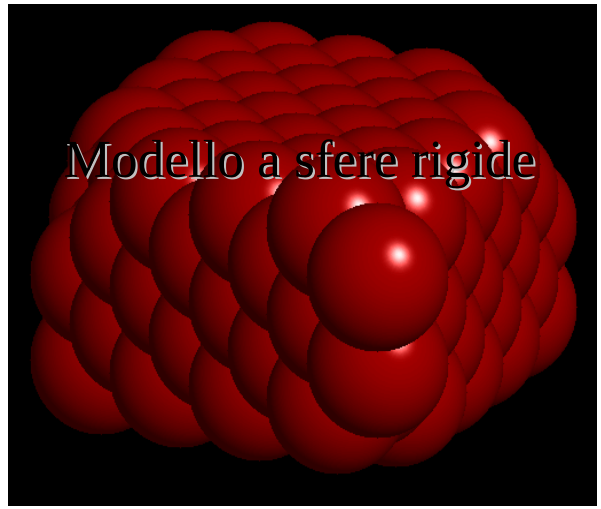


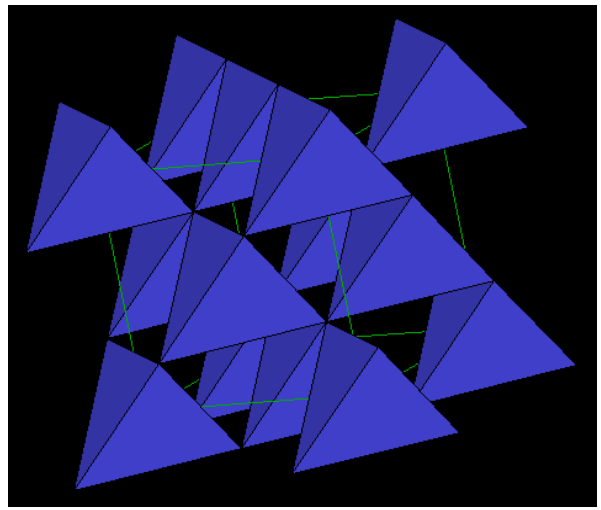
Carbonio Solido (Allotropo Diamante)



modello “ball-and-stick”

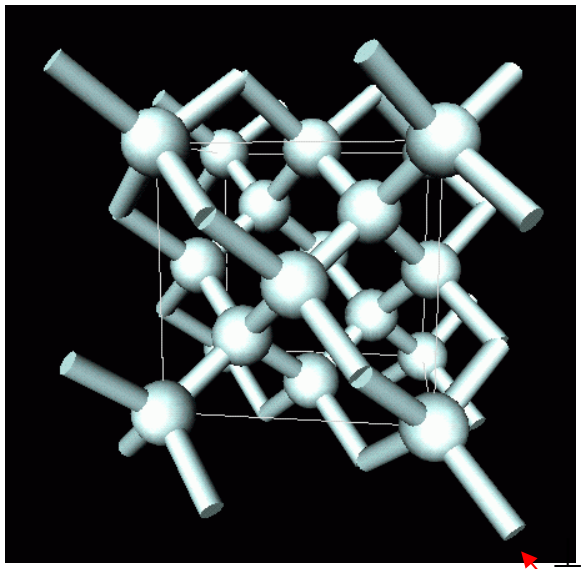
cella unitaria FCC





Modello a poliedri Solo i C blu

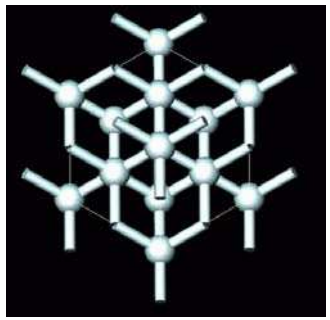
Solidi Covalenti
(Forme Allotropiche del Carbonio)



⊥ piani impac.

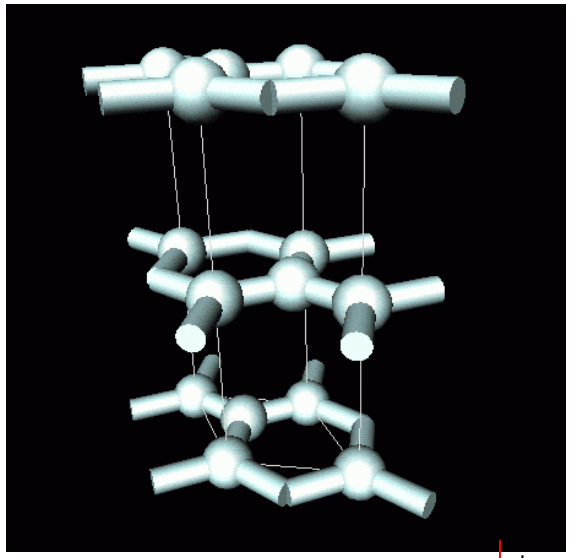
Diamante **C sp³**

($\Delta H°_f$ = 1.90 kJ/mol)



densità/ g·cm^{-1}	3.5
durezza	10
p. f. /°C	4100

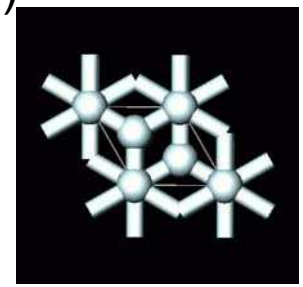
duro, isolante, trasparente



⊥ piani impac.

Grafite **C sp²**

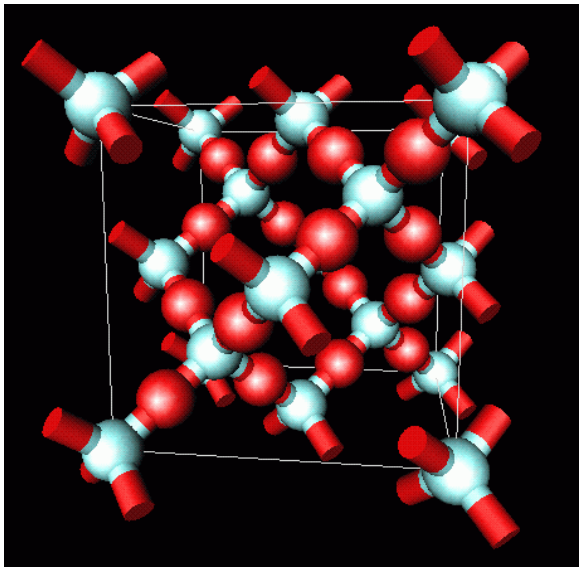
($\Delta H°_f$ = 0.00 kJ/mol)

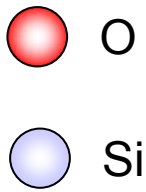


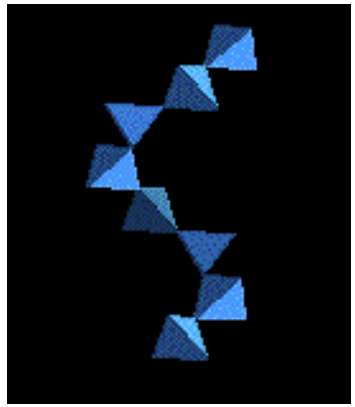
densità/g·cm^{-1}	1.5-2. 3
durezza	<1
p. f. /°C	4100

sfaldabile, conduttore, metallico/nero

Solidi Covalenti (SiO_2)







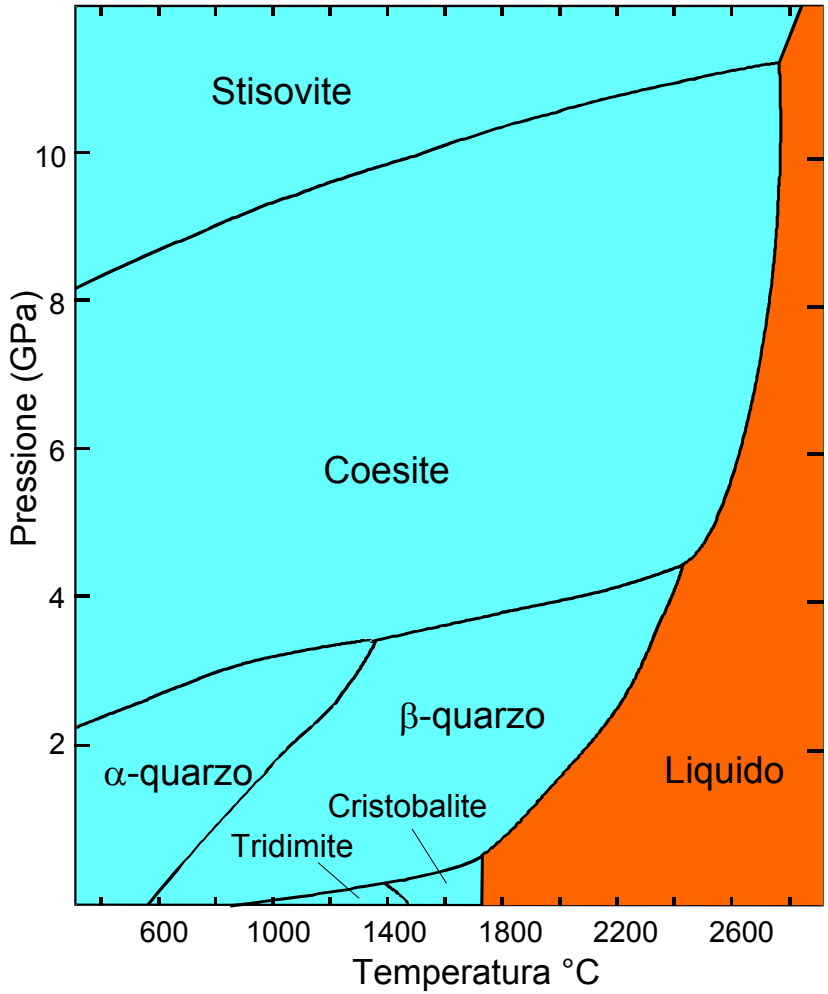
Disposizione spaziale dei Tetraedri di SiO_4 nel quarzo

Reticolo cubico ccp come quello del diamante con Si e O tetraedrici (ibridizzati sp^3) come C ma l'ossigeno forma due soli legami per cui c'è analogia spaziale tra C e Si (4 atomi per cella) mentre l'ossigeno si pone negli otto buchi tetraedrici del reticolo (8 atomi per cella), da cui la formula SiO_2. Data la disposizione elicoidale della sequenza di tetraedri il quarzo α è dissimmetrico (presenta attività ottica!).

Polimorfismo della Silice (SiO_2)

Differenti forme strutturali per composti della stessa composizione ⇒ differenti *minerali*

- Il composto SiO_2 ha molte diverse forme strutturali, o polimorfi
- La forma comune è la forma α-, ma ne esistono altre che diventano stabili in condizioni differenti, incluse la β-, la tridimite, la cristobalite, la coesite, e la stisovite
- Diagramma di fase della SiO_2 ⇒

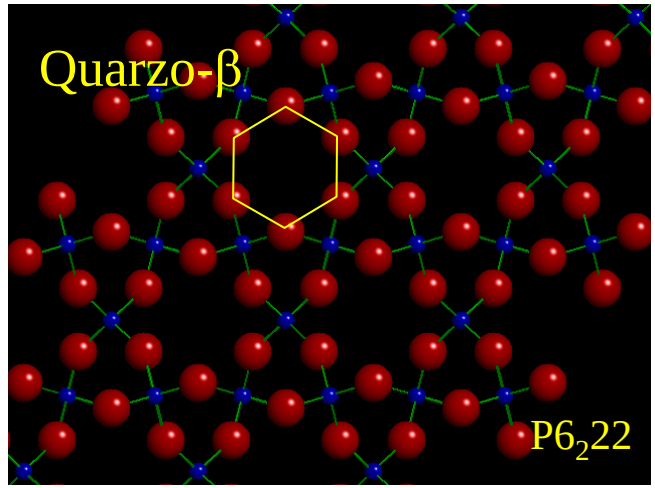


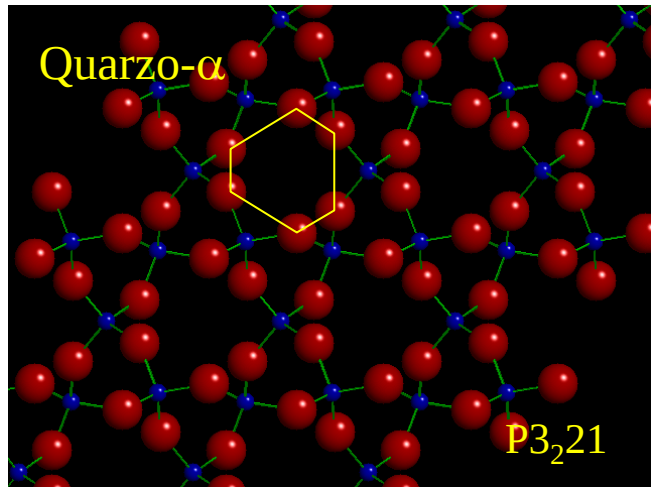
Da Swamy, Saxena (1994)
J. Geophys. Res., **99**, 11,787-11,794.

Polimorfismo SiO_2

1. Polimorfismo Sostitutivo

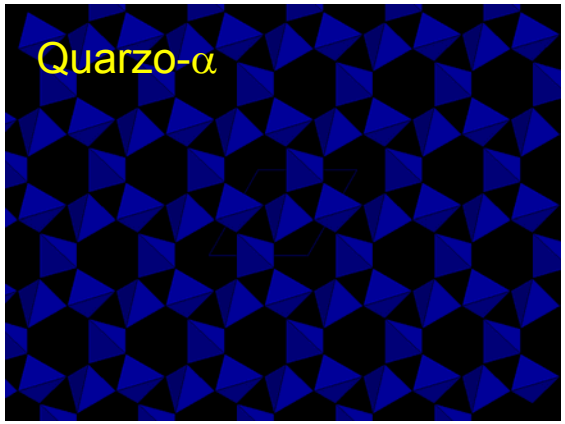
- Si noti: T superiori → simmetria superiore dovuta alla maggiore energia termica (può geminare come T si abbassa)
- La transizione implica piccoli aggiustamenti e nessuna rottura di legami.
- Facilmente invertibile e non-bloccabile (bassa barriera E)

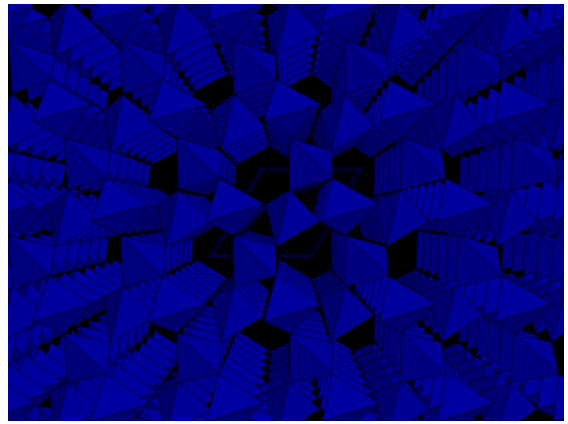




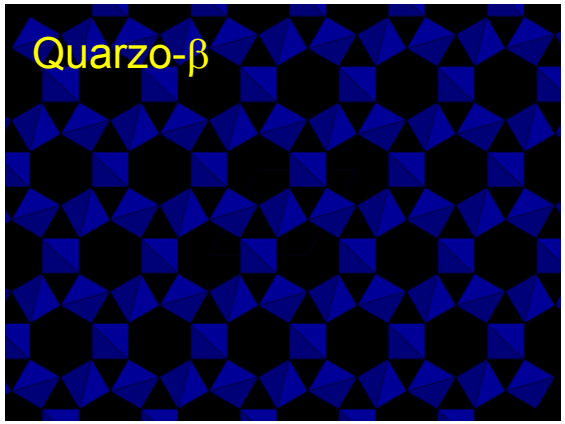
Transizione Quarzo $\alpha \rightarrow \beta$

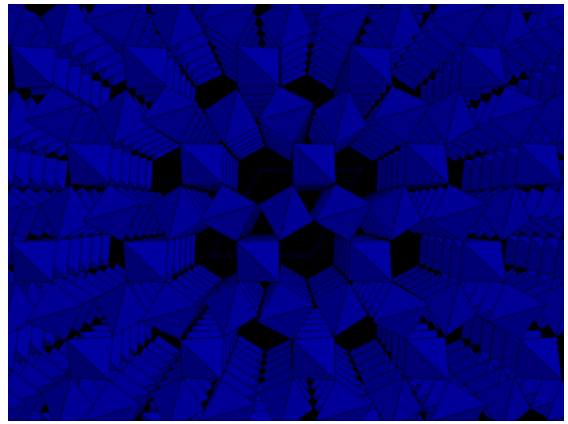
Proiezione 001 - Classe Crist. 32





a 581 °C





Proiezione 001 - Classe Crist. 622

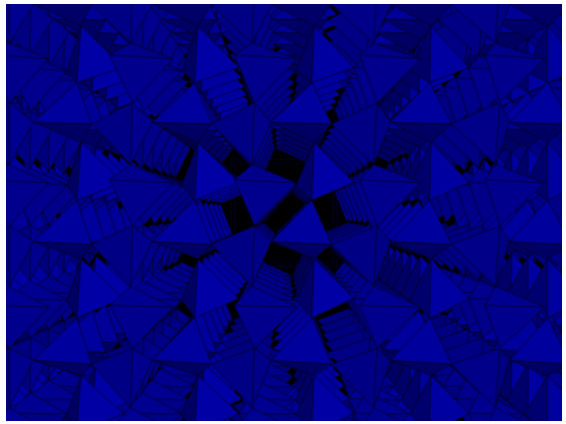
Polimorfismo SiO_2

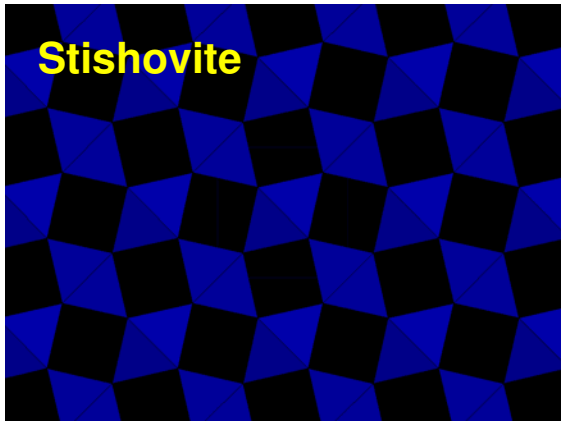
2. Polimorfismo Ricostruttivo

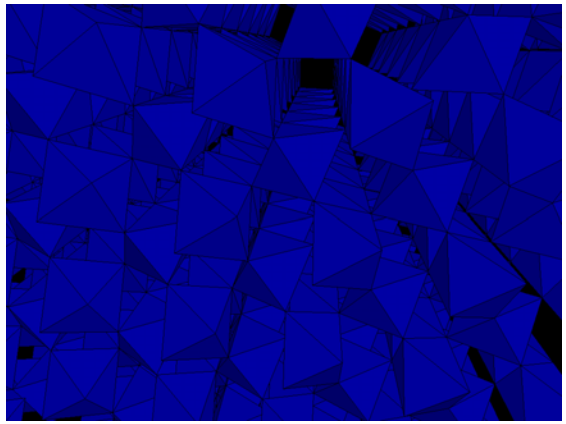
- Più comune: altri polimorfi del quarzo, grafite-diamante, calcite-aragonite, ecc.
- La transizione implica aggiustamenti estesi, incluse le rotture e riformazione di legami
- Alta barriera E, per cui è bloccabile e non facilmente invertibile (si trova ancora della tridimite Precambriana)
- Stabile
- Instabile
- Metastabile

SiO_2 Cristobalite e Stisovite

Proiezione 001 - Struttura Cubica



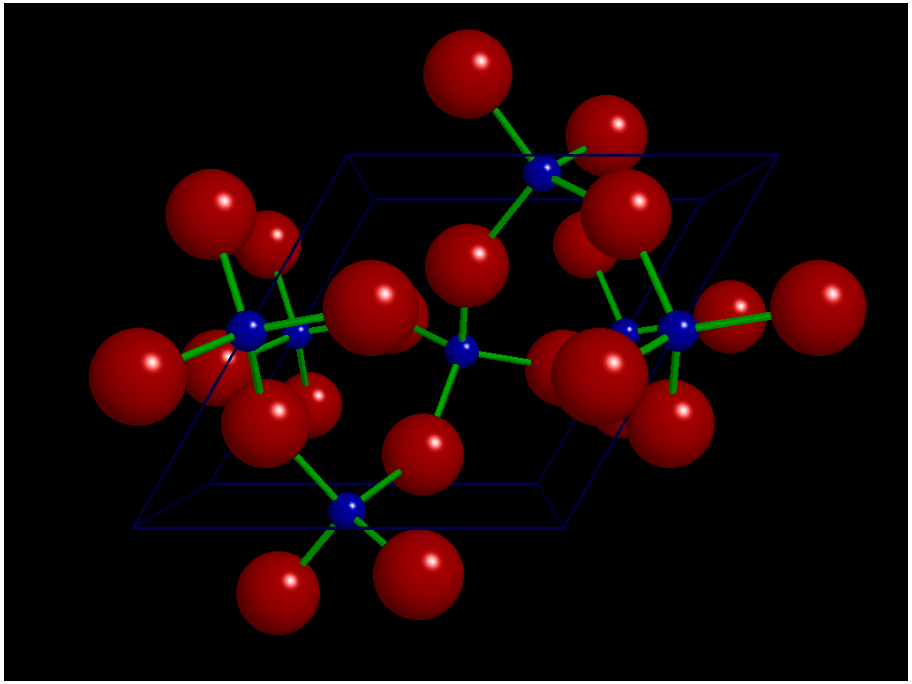




Alta pressione → Si(VI)

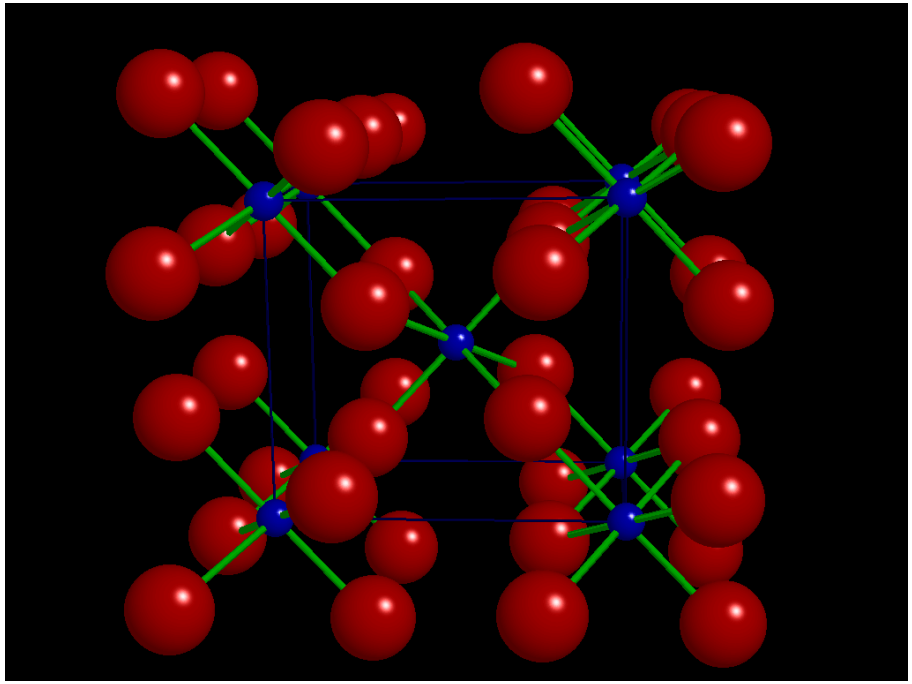
NC nella Silice

Quarzo α



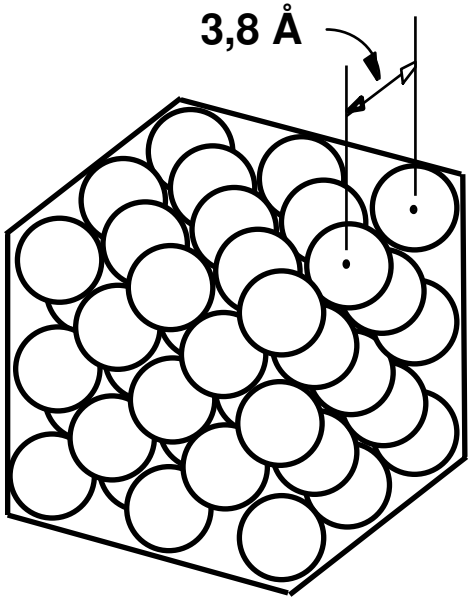
Si^{IV}

Stisovite

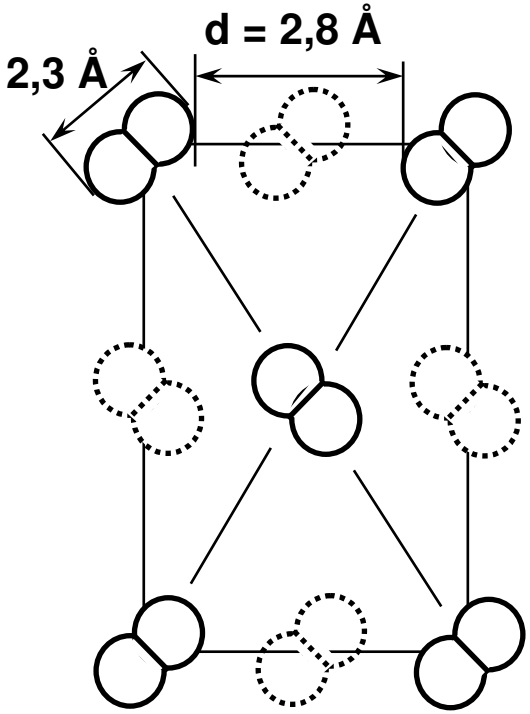


Si^{VI}

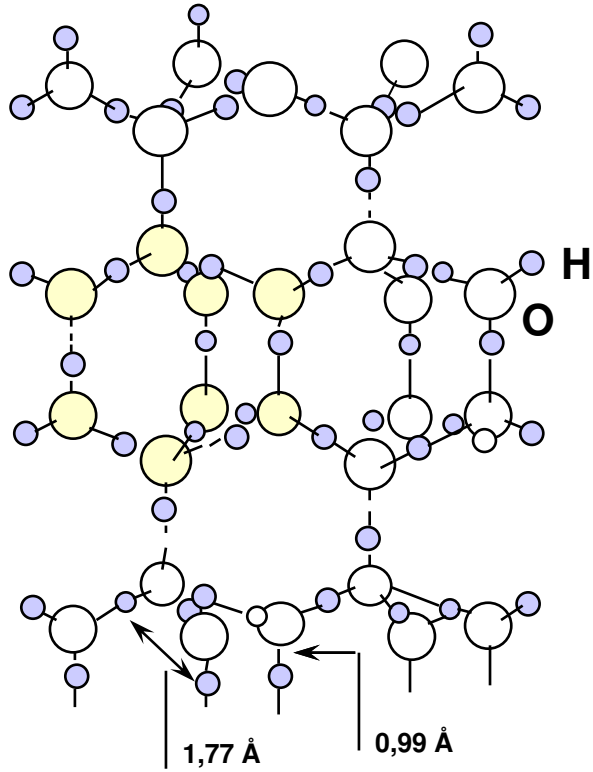
Solidi Molecolari



Argon solido
Impaccamento
a corpo cubico compatto



Bromo solido
Impaccamento
esagonale compatto



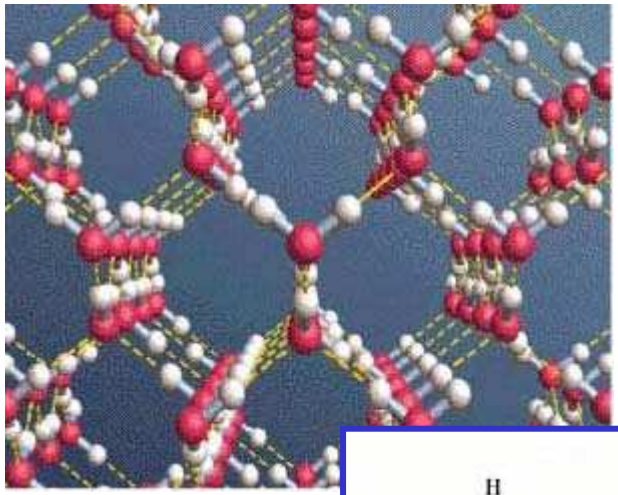
Ghiaccio
Impaccamento
cubico

Solidi Molecolari

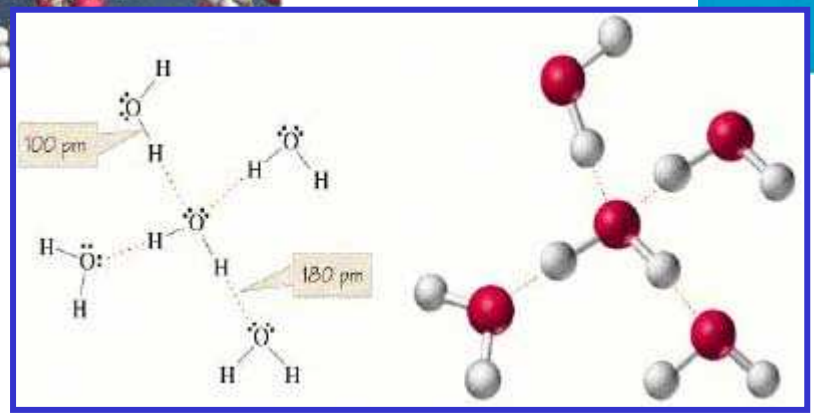
- Forze Intermolecolari: dipolo-dipolo, dispersione di London e legami ad H.
- Le deboli forze intermolecolari originano bassi punti di fusione.
- I gas a temperatura ambiente normalmente formano liquidi e a bassa temperatura solidi molecolari.
- Un efficiente impaccamento delle molecole è importante (in quanto non sono sfere regolari).

Ghiaccio ($H_2O_{(s)}$)

Cavità nella struttura ordinata del ghiaccio imposta dai legami ad idrogeno



Cristalli di ghiaccio - struttura caratteristica a dendrimeri. Da ciò deriva le peculiarità della neve



Impaccamento di Sfere Cariche
(solidi ionici)

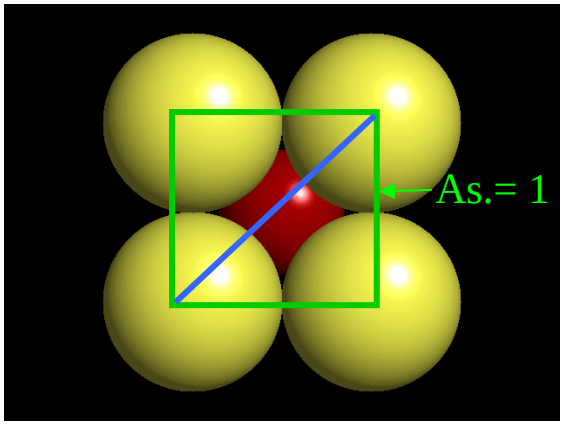
- **Mentre le disposizioni ad impaccamento compatto sono normalmente le strutture più stabili per atomi non carichi, questi reticoli sono sfavoriti in sistemi ionici in cui cationi e anioni sono di dimensioni dissimili.**

- Il catione centrale diventa troppo piccolo per il sito XII (tipico di atomi uguali - metalli) e assume un numero di coordinazione più basso (il sito successivo più piccolo). Lo fa anche se leggermente troppo grande per il sito immediatamente inferiore.

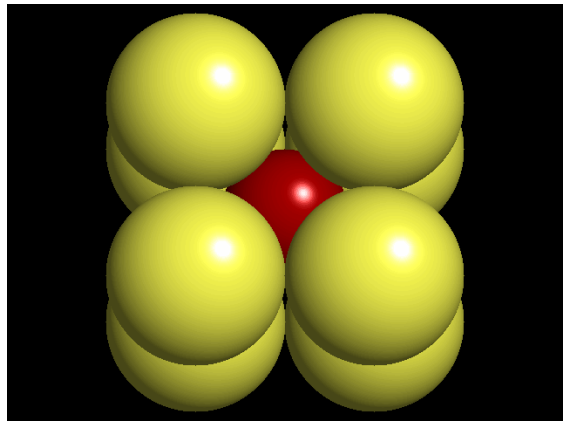
- **Nei solidi ionici sono le interazioni elettrostatiche e l'entità dei rapporti anione/catione a dominare quale tipo di struttura cristallina un certo materiale adotta.**

Il Sito NC-8 Inferiore a NC-12

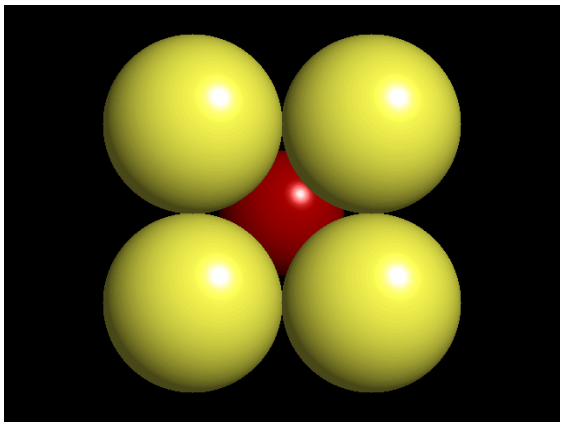
(Reticolo Cubico a Corpo Centrato, valido per r_C/r_A da 1 a 0.732)

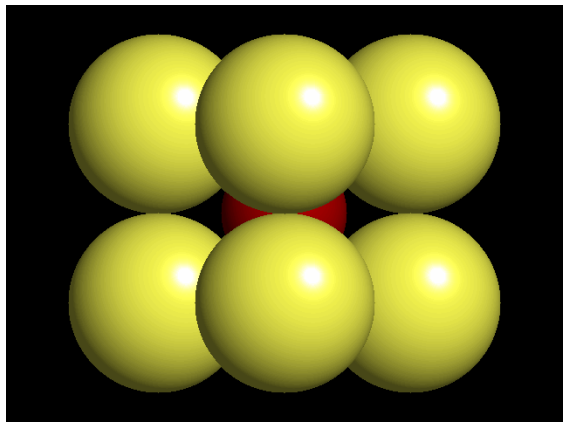


Il catione in rosso



Lunghezza diagonale = $\sqrt{2}$





Condizione Limite per il NC 8
(gli atomi si toccano)

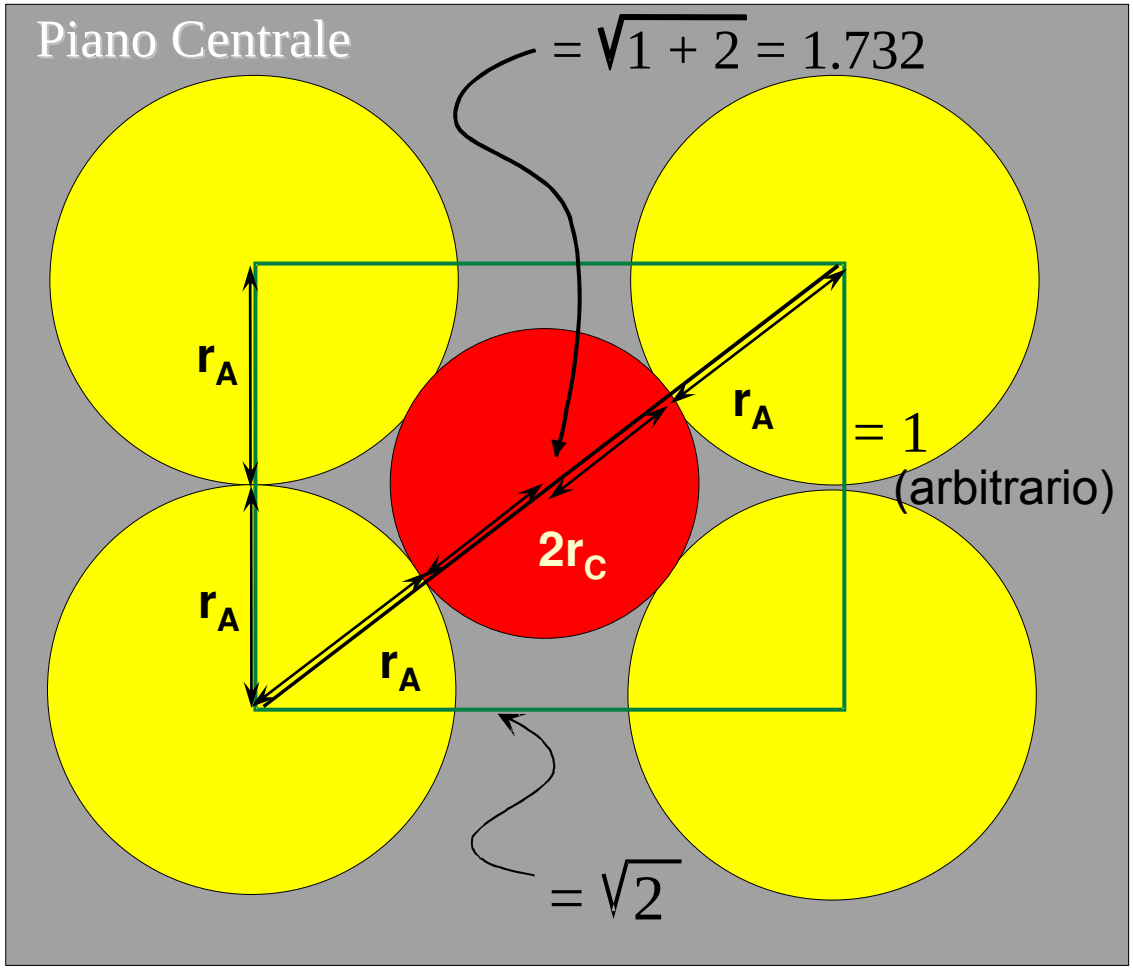
Quanto varrà il rapporto r_C/r_A per questa condizione limite?

$1.732 = d_C + d_A = 2\,(r_C + r_A)$

Se $d_A = 1$

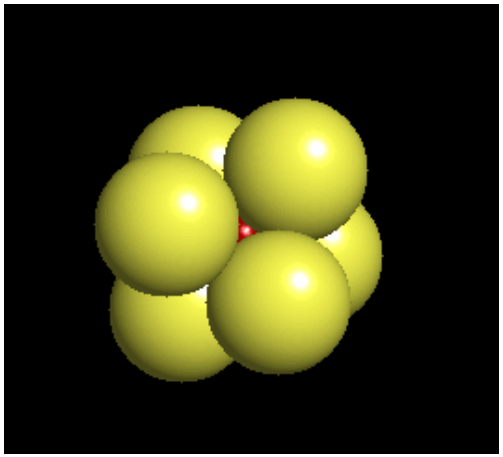
allora $d_C = 0.732$

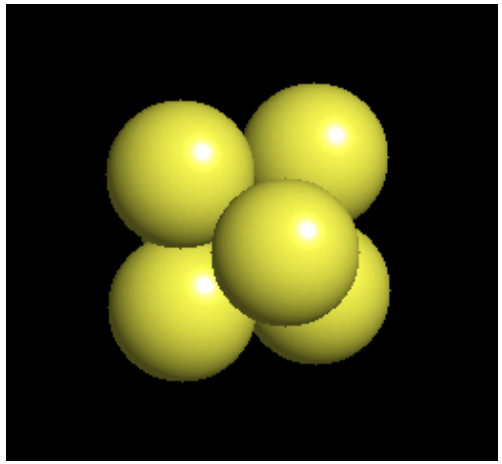
$d_C/d_A = r_C/r_A$
$= 0.732/1 = 0.732$



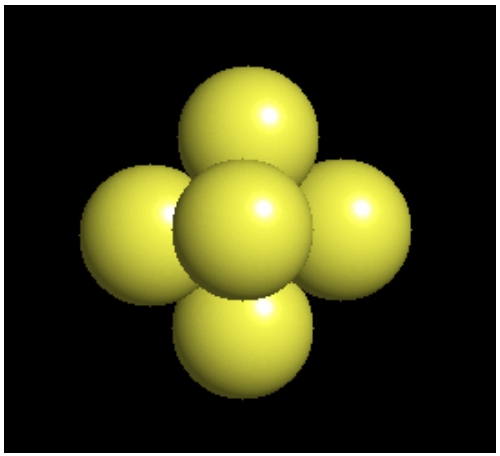
Il Sito NC-6 Inferiore a NC-8

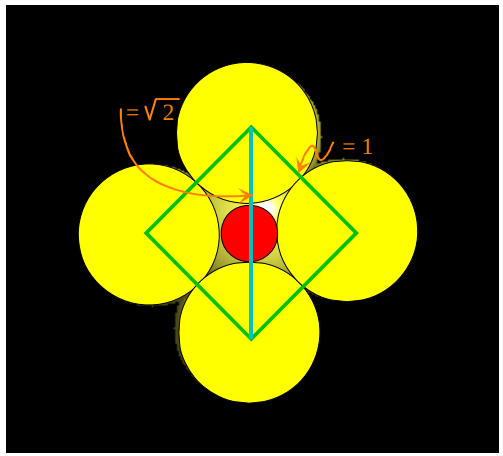
(sito ottaedrico, valido per r_C/r_A da 0.732 a 0.414)





N.C. VI - Il catione al centro di un ottaedro di anioni impaccati in modo compatto





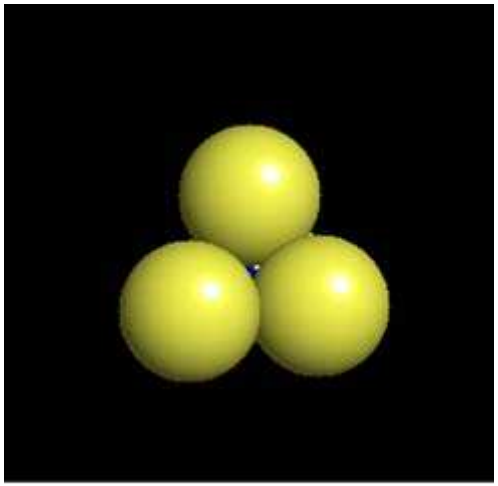
$1.414 = d_C + d_A$

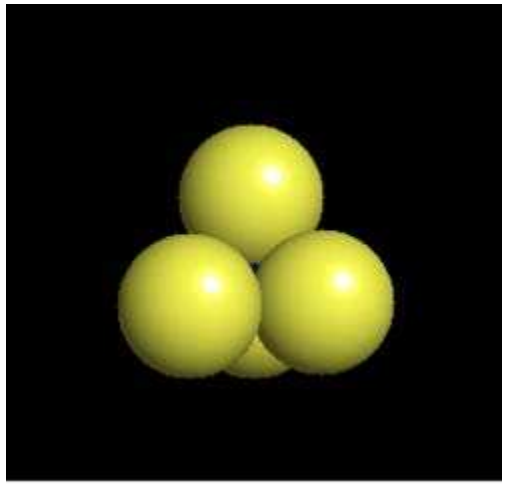
Se $d_A = 1$
$\Rightarrow d_C = 0.414$

$d_C/d_A = r_C/r_A$
$= 0.414/1 = 0.414$

Il Sito NC-4 Inferiore a NC-6

(sito tetraedrico, valido per r_C/r_A da 0.414 a 0.225)

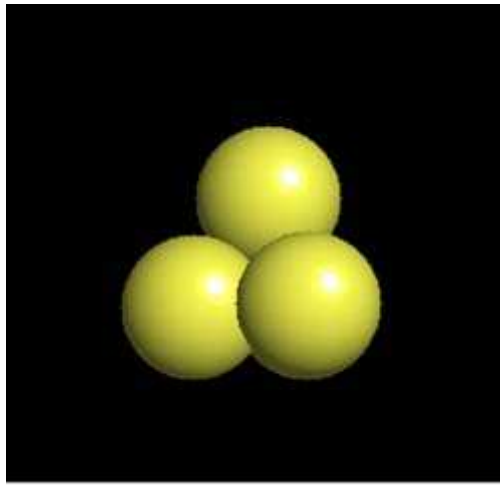


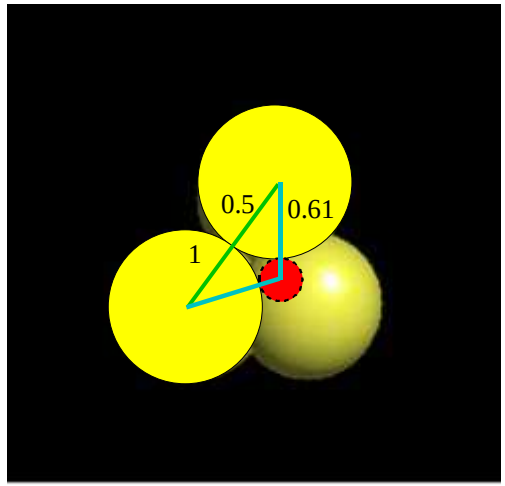


NC IV.

Il catione è al centro di un tetraedro di anioni.

Rapporto r_C/r_A =0.225





Distanza centro-vertice del tetraedro di lato 1.0 = 0.6124

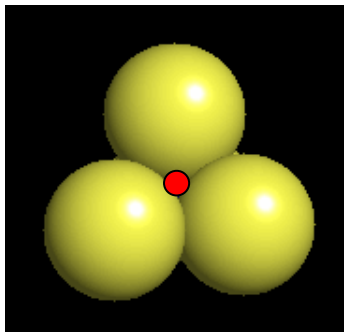
r_C = 0.612 - 0.5 = 0.1124

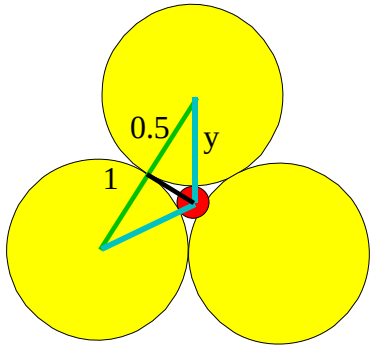
r_C/r_A = 0.1124/0.5 = 0.225

Siti a NC inferiori: NC-3 e NC-2

(validi per r_C/r_A 0.225-0.15 e < 0.15, rispettivamente)

NC-3





Il catione si sposta dal centro del tetraedro al centro di una faccia coplanare a tre anioni

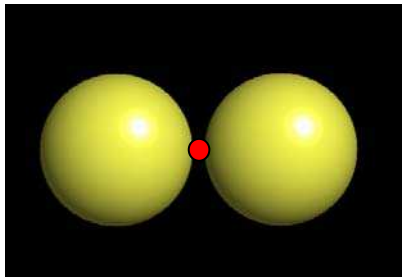
Condizione limite a cui si verifica questa situazione: $r_C/r_A = 0.155$

$\cos 60 = 0.5/y \qquad y = 0.577$

$r_C = 0.577 - 0.5 = 0.077$

$r_C/r_A = 0.077/0.5 = 0.155$

NC-2



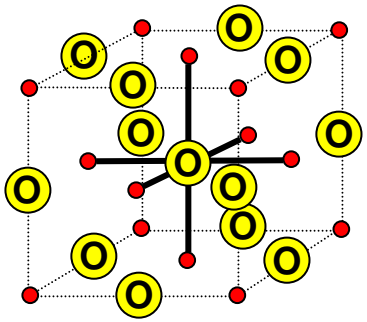
Se r_C/r_A diminuisce sotto 0.15 il catione si sposta nel sito di coordinazione inferiore: II. Il catione migra direttamente tra 2 anioni vicini.

Strutture Ioniche ad Impaccamento Compatto di Anioni

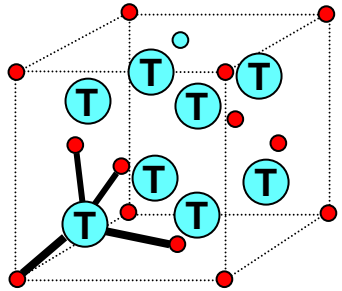
Molte strutture di cristalli ionici sono descrivibili come impaccamenti compatti di grossi anioni, nelle cui cavità si dispongono i piccoli cationi.

Per esempio, se gli anioni costituiscono un reticolo cubico compatto (ccp) i cationi possono inserirsi in due diverse cavità:

(a) cavità ottaedriche



(b) cavità tetraedriche



- Nodo reticolare anione
- O Cavità ottaedrica
- T Cavità tetraedrica

Numero cavità ottaedriche: 4

Solido NaCl: tutte le O occupate da Na^+

Numero cavità tetraedriche: 8

Solido ZnS: metà delle T occupate da Zn^{2+}

Solido Li_2O: tutte le T occupate da Li^+ (*)

(*) Struttura “antifluorite” Fluorite CaF_2 è identica con scambio tra cationi e anioni

Solidi Ionici (CsX)

$(Cs^+ X^-)_n$ (X = Cl, Br, I) [Cs+ X-]

r (Cs^+) = 1.88 Å

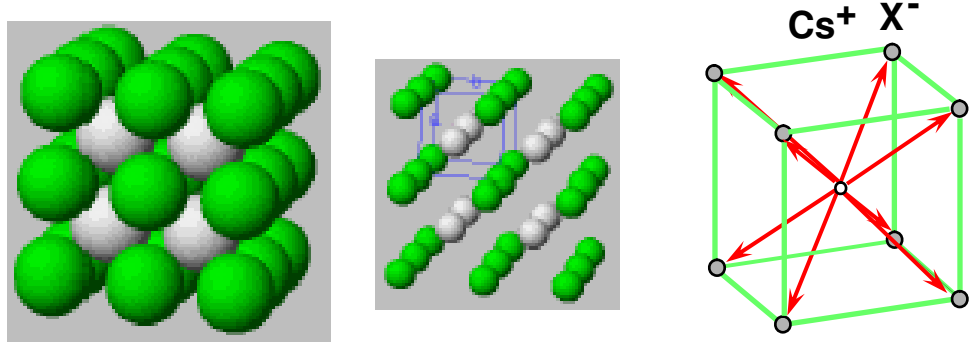
r (Cl^-) = 1.67 Å

$r_d / r_l = 1.11$

Struttura	N.C.	r_d / r_l min.	Geometria	Reticolo
CsCl	8	0.732	cubica	bcc
NaCl	6	0.414	ottaedrica	fcc
ZnS	4	0.225	tetragonale	fcc

Reticolo cubico semplice di anioni.
Il cesio occupa il centro del cubo.

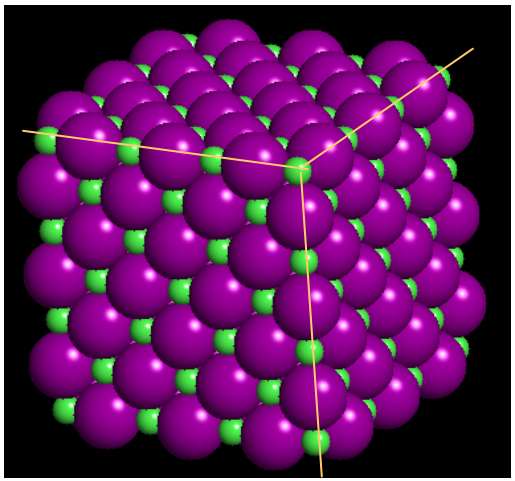
$r^+/r^- = 1.88 / 1.70 = 1.11 > 0.73$



Cella elementare (bcc di anioni (c))

Solidi Ionici (NaCl)

halite

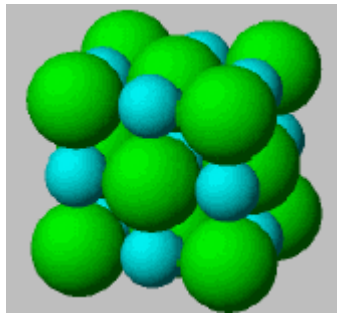


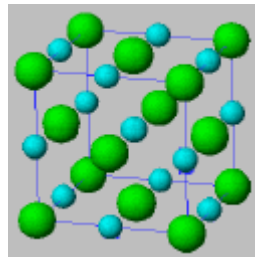
Impaccamento di ioni Na^+ e Cl^- in $NaCl_{(s)}$.

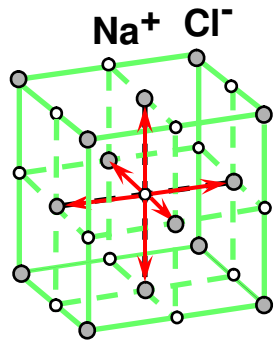
Formula	NaCl
Sistema Cristallino	Cubico
Tipo di Reticolo	Facce-Centrate
Gruppo Spaziale	Fm3m, No. 225
Parametri di Cella	a = 5.6402 Å, Z=4
Posizioni Atomiche	Cl: 0, 0, 0 Na: 0.5, 0.5, 0.5
Densità	2.17
Punto di Fusione	804 ° C
Composti Isostrutturali	MgO, TiO, TiC, LaN, NaI KCl, RbF, AgCl, SrS

Reticolo cristallino cubico a facce centrate (N.C. Na^+ e Cl^- = 6)

$r^+ / r^- = 1.12/1.70 = 0.66$



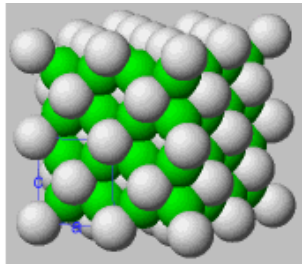


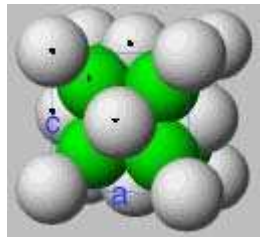


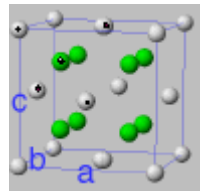
Cella elementare (ccp di anioni (fcc))

Solidi ionici (CaF_2 e ZnS)

CaF_2
[Ca^{2+} $2F^-$]



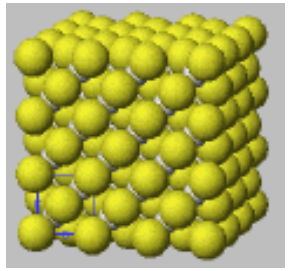


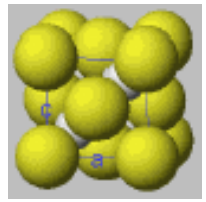


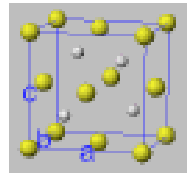
Reticolo ccp di cationi Ca^{2+} (fcc).
Il fluoro occupa il buchi T_d (8).
$r^+/r^- = 1.14 / 1.19 = 0.958 > 0.73$

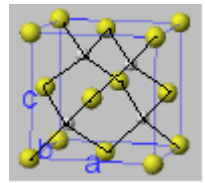
Cella elementare fcc.
Simile a SiO_2.
Tutti i buchi tetraedrici occupati

ZnS
[Zn^{2+} S^{2-}]









Reticolo cubico ccp di anioni (fcc).
Lo zinco in buchi tetraedrici T_d.
$r^+/r^- = 0.64 / 1.84 = 0.35 < 0.414$

Cella elementare fcc.
Struttura tipica di ossidi e solfuri.
Solo ½ buchi tetraedrici occupati

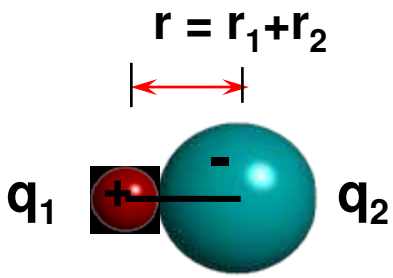
Energia Reticolare nei Solidi Ionici

L'energia rilasciata nella formazione di un cristallo ionico a partire dai rispettivi ioni in fase gassosa è detta Energia Reticolare:

$$M^{n+}(g) + X^{m-}(g) \rightleftarrows M_mX_n(s) \qquad \Delta H° = \text{Energia Reticolare}$$

L'associazione è causata dell'interazione coulombiana tra cariche :

Due ioni di segno opposto a distanza r si attraggono mentre due ioni di segno uguale si respingono per interazione coulombiana.



Legge di Coulomb

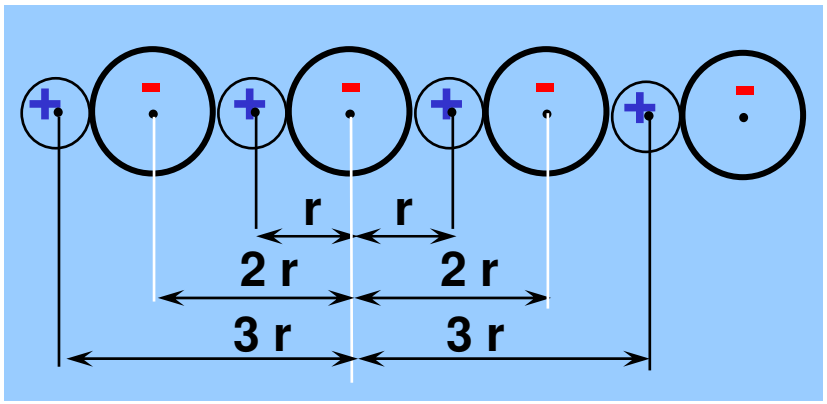
$$F = \frac{q_1\, q_2}{r^2}$$

Energia di interazione

$$E = F \times r = \frac{q_1\, q_2}{r}$$

Energia Reticolare e Costante di Madelung

In un cristallo ionico operano un numero elevato di attrazioni e repulsioni tra gli ioni del reticolo. L'energia totale del cristallo (ENERGIA RETICOLARE, U) si valuta sommando i contributi attrattivi (segno -) e repulsivi (segno +).



$$U = -2\left(\frac{q_1 q_2}{r}\right)(1 - \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{4} + \ldots)$$

attrazione $E = -|q_1 \cdot q_2| / r$

repulsione $E = +|q_1 \cdot q_2| / 2r$

attrazione $E = -|q_1 \cdot q_2| / 3r$ ecc. ecc.

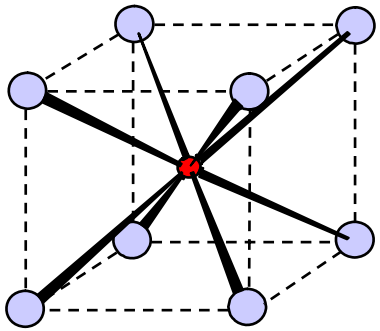
$$U = -M\left(\frac{q_1 q_2}{r}\right)$$

M = Costante di MADELUNG

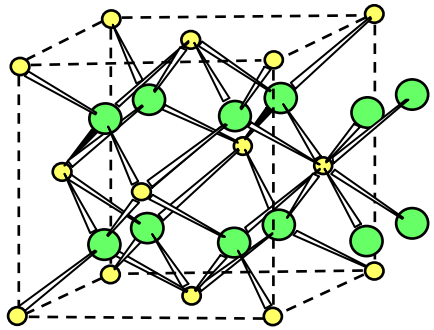
- **Proporzionale alle cariche ioniche**
- **Inversamente proporzionale alla distanza (raggi ionici)**
- **Proporzionale alla costante di Madelung (dipendente dal tipo di reticolo)**

Reticoli e Costante di Madelung

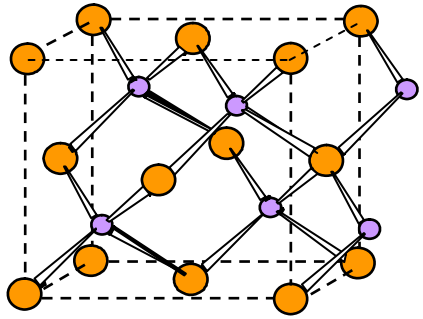
Struttura	M	Stechiometria	Forma crist.	Numero coordinazione		U
				Catione	Anione	(kJ/mol)
CsCl	1.763	AB	BC-Cubico	8	8	659
NaCl	1.747	AB	FC-Cubico	6	6	786
ZnS	1.641	AB	Esagonale	4	4	2780
CaF_2	2.519	AB_2	Cubico	8	4	2630
TiO_2	2.408	AB_2	Tetragonale	6	4	12150



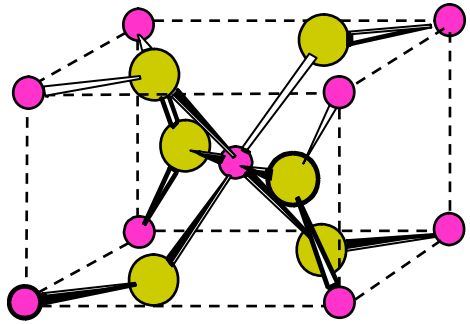
CsCl



CaF_2 (Fluorite)



ZnS (Blenda)

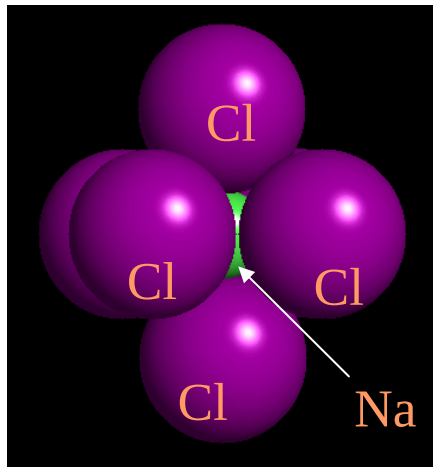


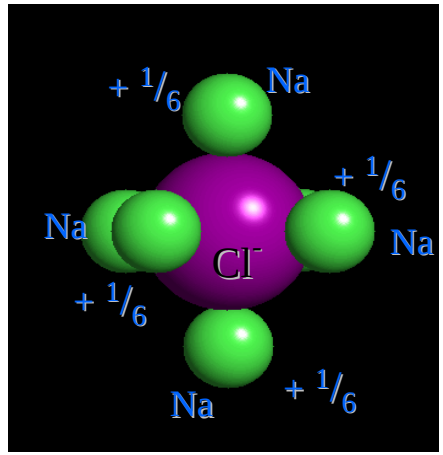
TiO_2 (Rutilo)

Cristalli Ionici – Regole di Pauling

- **1ª regola** - Il numero di coordinazione del catione è determinato dal rapporto r_C/r_A.
- **2ª regola** - La forza del legame è: valenza / CN
  - Na^+ in NaCl è in coordinazione VI
  - Per Na^+ la forza =
  - +1 divisa per 6 = + $^1/_6$

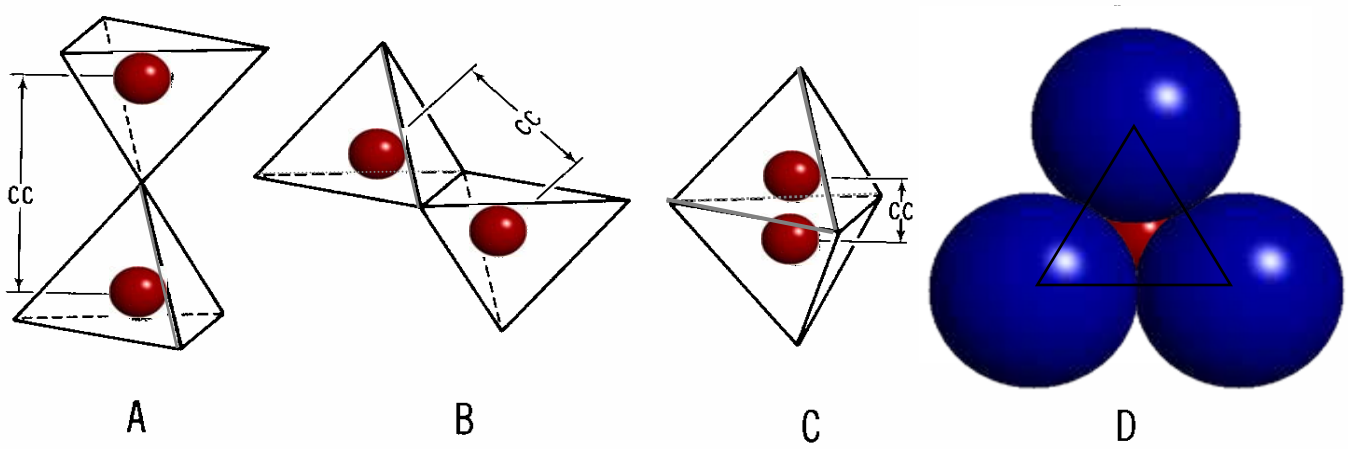
Una struttura ionica sarà stabile nella misura in cui la somma delle forze elettrostatiche dei legami che un anione forma con i cationi adiacenti è uguale alla carica di quell'anione





3ª Regola

La condivisione degli spigoli, e soprattutto delle facce, di poliedri adiacenti tendono a diminuire la stabilità di una struttura ionica



4ª Regola

In un cristallo con cationi differenti, quelli di valenza superiore e basso CN non tendono a condividere elementi poliedrici (es. Si^{4+})

5ª Regola

Il numero dei diversi tipi di costituenti in un cristallo tende ad essere basso

Considerando un reticolo CP di anioni, questa regola afferma che il numero di tipi di siti interstiziali che vengono riempiti in un reticolo regolare e periodico tende ad essere piccolo

4 tipi comuni di siti cationi possibili in questo reticolo:

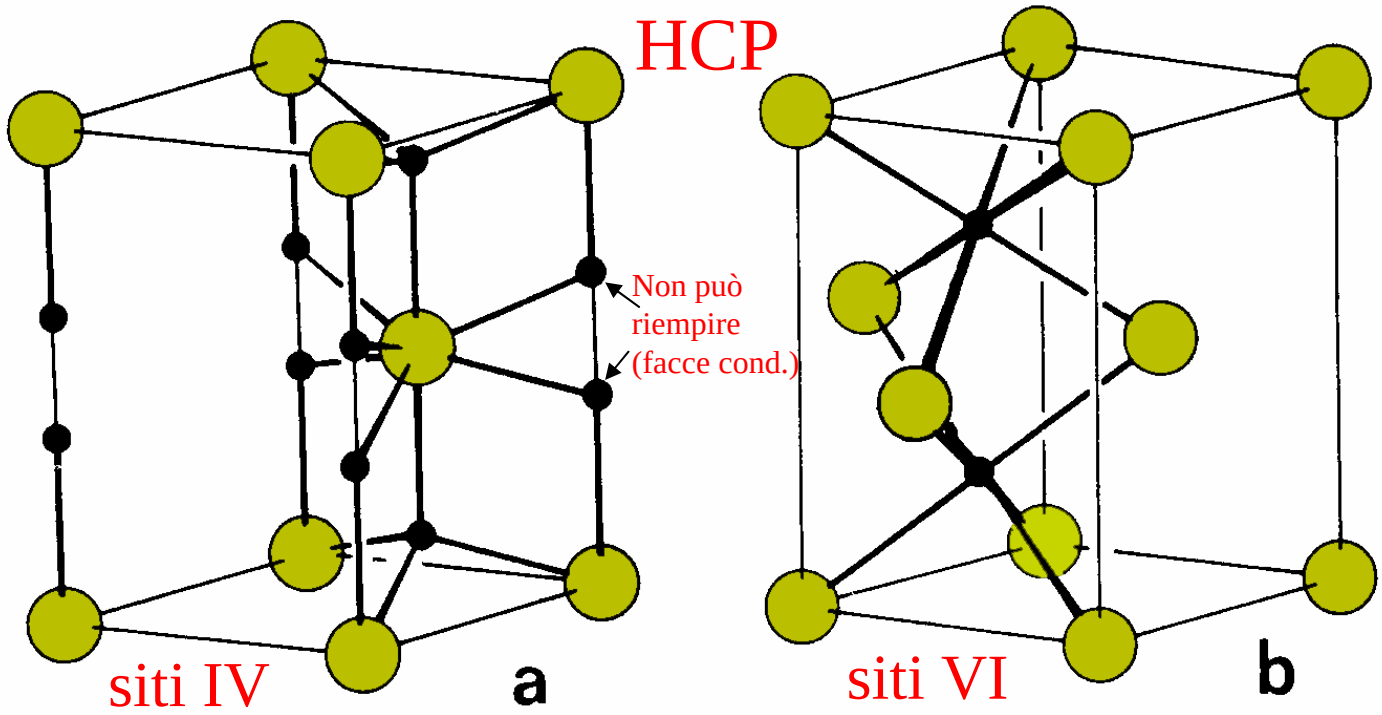
- XII (grossi cationi sostituiscono le posizioni degli anioni)
- VI
- IV
- III (cationi piccoli e non comuni)

VIII non è CP

Regola di Pauling per HCP

I siti VI e IV nel reticolo HCP di anioni

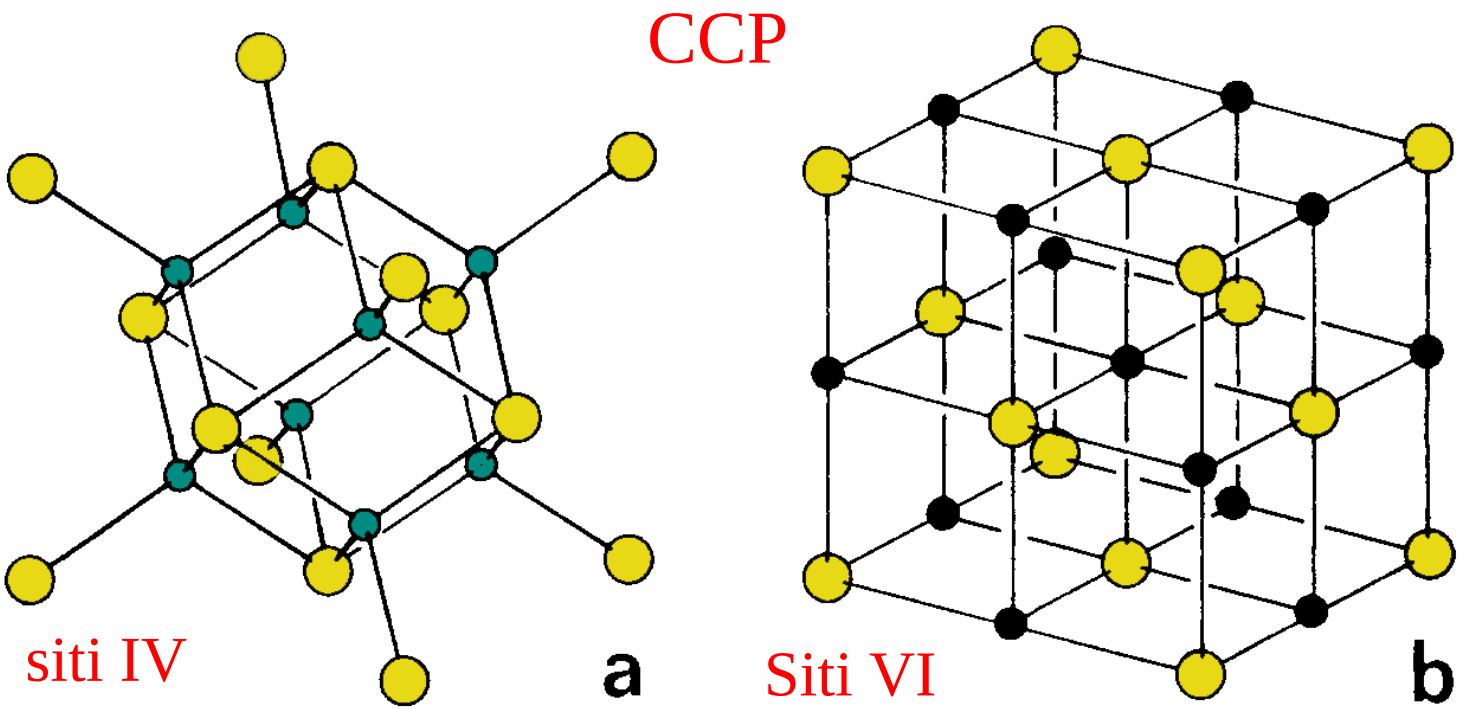
(non tutti saranno occupati a seguito del bilancio di carica)



Regola di Pauling per CCP

Siti VI e IV nel reticolo CCP di anioni:

(non tutti saranno occupati a seguito del bilancio di carica)

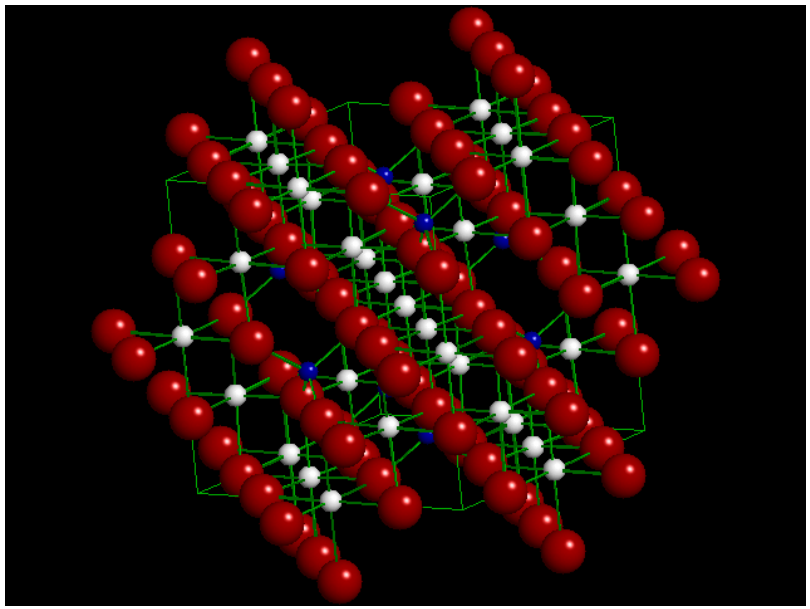


Il caso degli Spinelli

Gli spinelli sono ossidi complessi di uno o due metalli di valenza mista – presentano una stechiometria elementare del tipo

$$(A^{2+})^{IV}\,(B^{3+})_2^{VI}\,O_4$$

ma in realtà la cella elementare contiene otto di queste unità



Si noti:

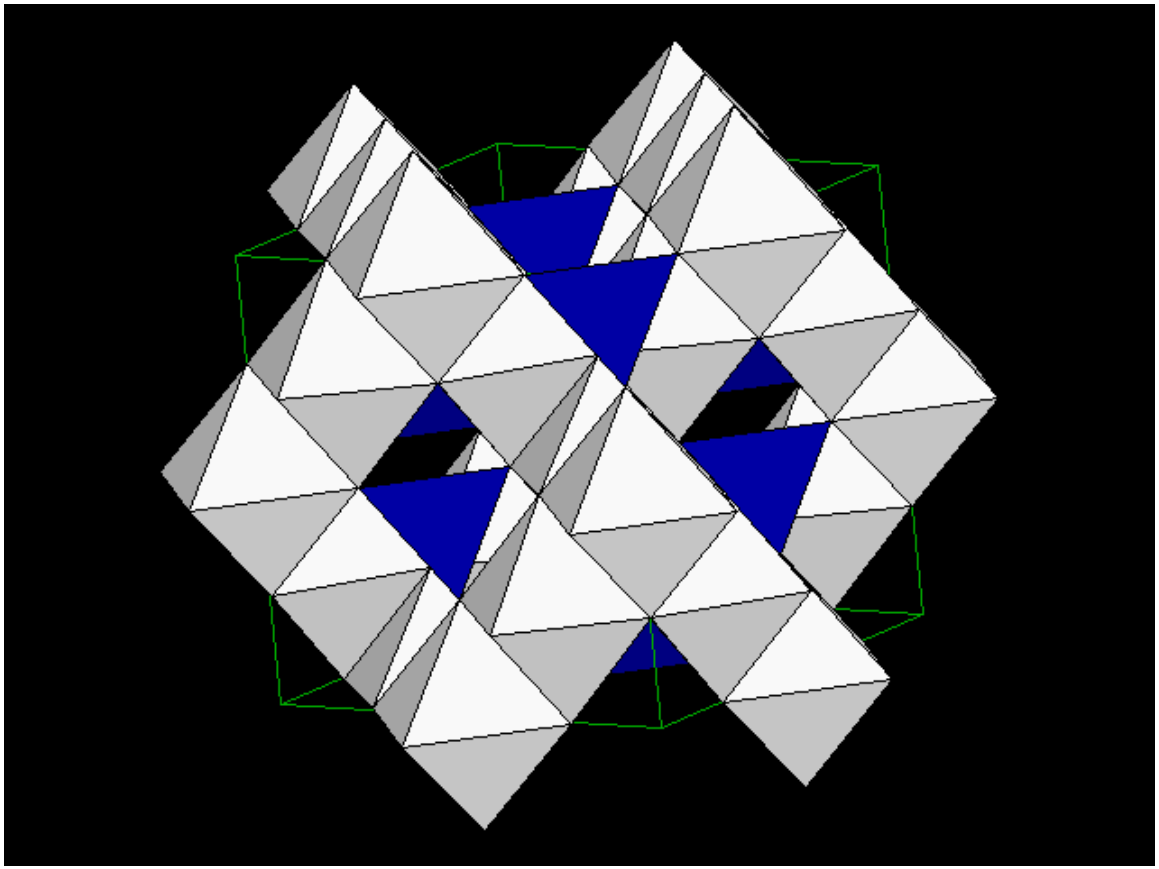
Strati CCP (abcabc) di anioni Ossido

in bianco i siti VI;

in blu i siti IV

Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV}(B^{3+})_2^{VI}O_4$



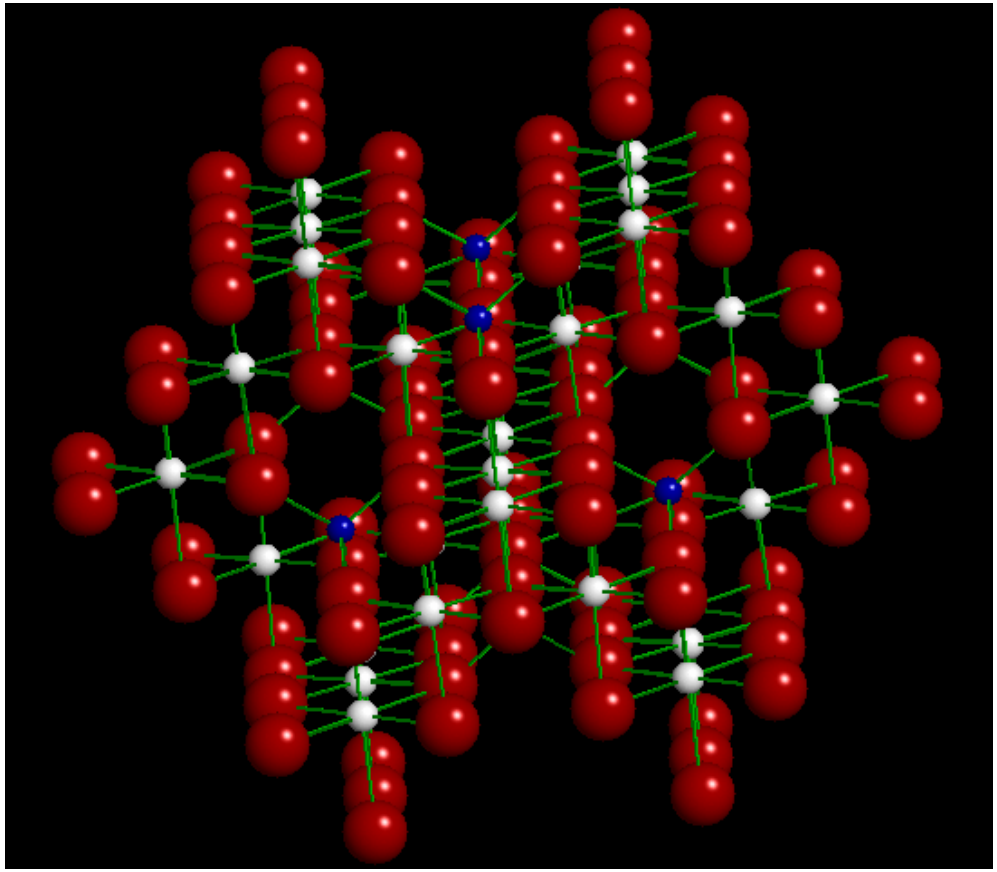
Modello a Poliedri

In bianco i siti VI

In Blu i siti IV

Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV}(B^{3+})_2^{VI}O_4$



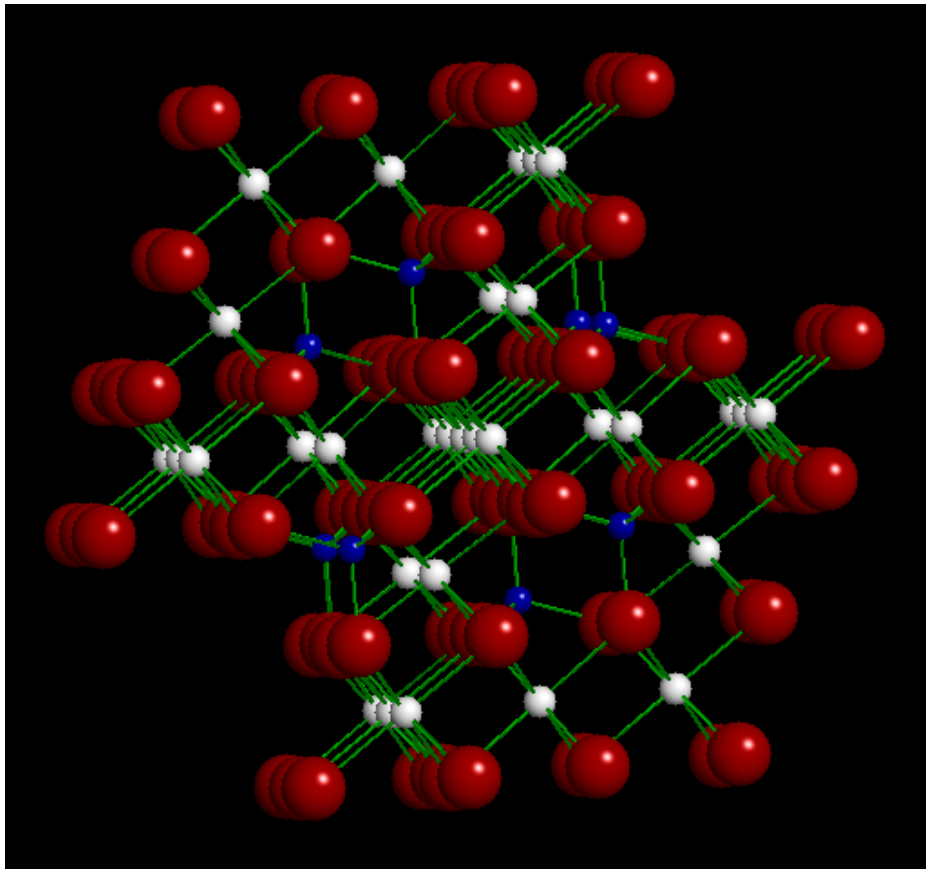
Ruotando si vedono le file di siti VI e IV

Non tutti sono occupati

- 1/8 dei siti IV
- 1/2 dei siti VI

Struttura degli Spinelli

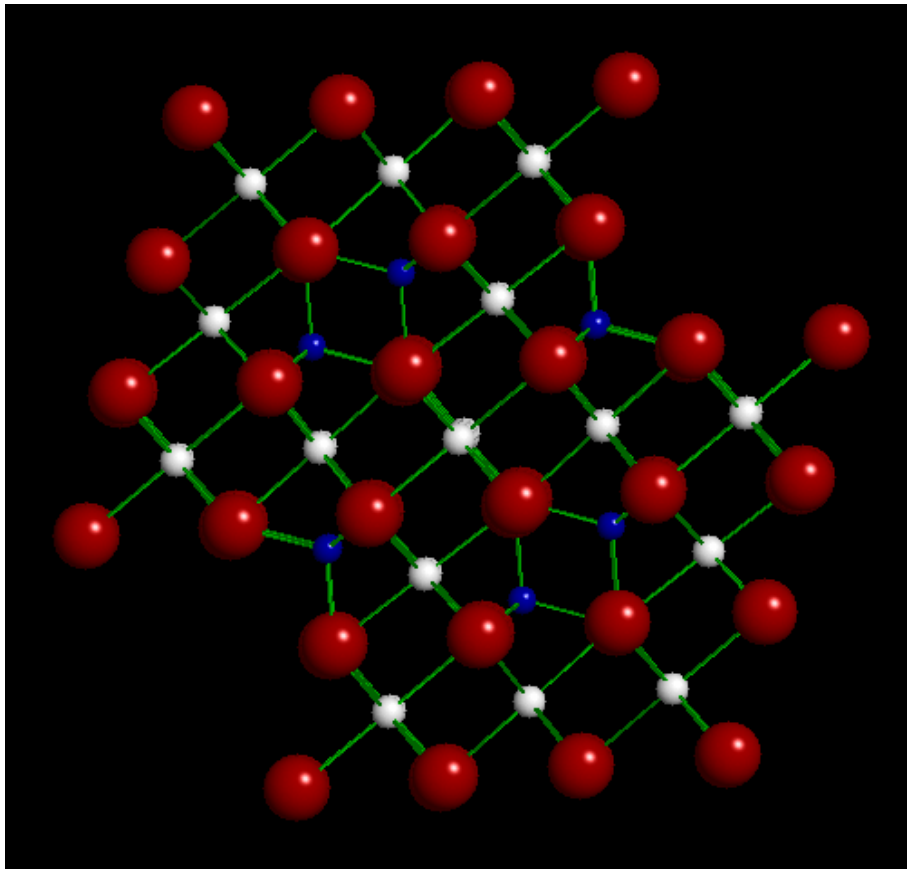
La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV}(B^{3+})_2^{VI}O_4$



Ruotando ancora si ottengono i cationi a CN VI e CN IV praticamente allineati

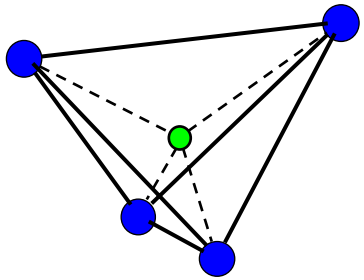
Struttura degli Spinelli

La struttura degli spinelli $(A^{2+})^{IV}(B^{3+})_2^{VI}O_4$

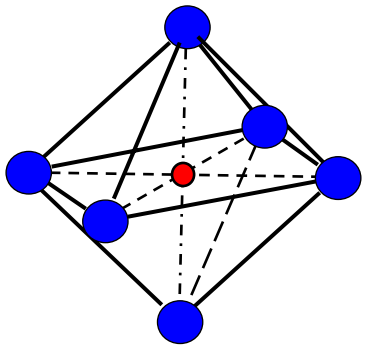


Questa orientazione si ha guardando sul piano (010)
Si ha una eccellente proiezione, in quanto gli atomi si impaccano uno sull'altro.
L'ordine diventa palese, ma si perde la tridimensionalità.

Cella Elementare degli Spinelli [$A_8B_{16}O_{32}$]



(a) Sito Tetraedrico A

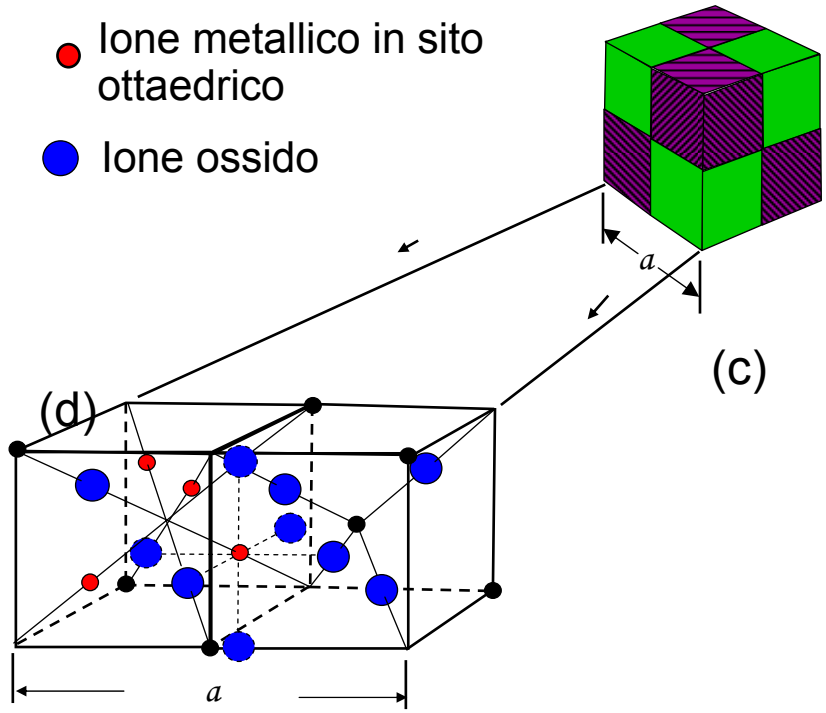


(b) Sito Ottaedrico B

Ione metallico in sito tetraedrico

Ione metallico in sito ottaedrico

Ione ossido



32 siti ottaedrici (1/1 occupati da B)
64 siti tetraedrici (1/8 occupati da A)

Tipi di Strutture Comuni in Solidi Ionici

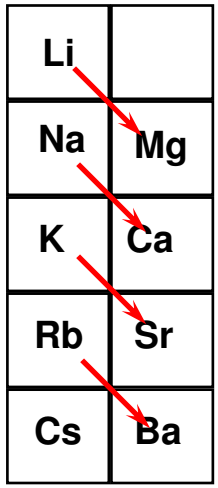
Tipo reticolo	Simmetria	**Stechiometria**	**Coordinazione**	Esempi
salgemma	cubico, Fm3m	**AB**	**(6,6)**	alogenuri alcalini salvo CsCl, CsI; AgCl, MgO, CaO, FeO, O_2PtF_6
sfalerite o zincoblenda	cubico, P4bar3m	**AB**	**(4,4)**	ZnS, ZnO, CuX molte strutture III-V come BN, BP, AlP, GaP, GaAs, InP, InAs; MS or MSe (M=Be, Cd, Hg, Zn, Mn, ...)
fluorite (antifluorite)	cubico, Fm3m AB_2	**A_2B**	**(8,4)**(4,8)	MF_2 (M=Ca,Sr,Ba); MO_2 (M=attinidi, lant.) M_2O,S,Se, (M=Li,Na,K)
wurtzite	**esagonale**, $P6_3mc$	**AB**	**(4,4)**	ZnCh (Ch = gruppo 16), nitruri Gruppo 13 (salvo B) CdS, CdSe, MsS,

Tipi di Strutture Comuni in Solidi Ionici

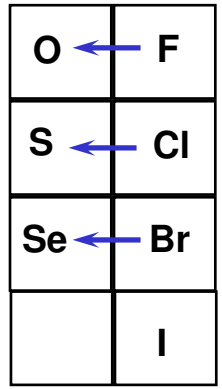
Tipo reticolo	Simmetria	Stechiometria	Coordinazione	Esempi
NiAs	**esagonale**, $P6_3mc$	**AB**	**(6,6)**	MX (M=TM, X=Sn,As, Sb,Bi,S,Se,Te)
rutilo	**tetragonale**, $P4_2mnm$	**AB_2**	**(6,3)**	MO_2(M=Ti,Cr,Ge,Ir,Mo, Sn,Pb,…
				MF_2(M=Co, Fe,Mg,Mn, Ni,Pd...) CdI_2
brucite	**esagonale**, $P6_3barmc1$	**AB_2**	**(6,3)**	$Mg(OH)_2$
CsCl	**cubico,** Pm3m	**AB**	**(8,8)**	CsX (X=Cl,Br,I), NH_4Cl,Br TlX (X=Cl,Br,I), CuZn, CuPd, AuZn, LiHg
ReO_3	**cubico**, Fm3m	**AB_3**	**(6,2)**	
perovskite	**cubico**, Fm3m	**ABX_3**	**(12,6,2)**	$CaTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$ (pseudo perosvskite)

Raggi Ionici di Alcuni Ioni Monoatomici

Catione	Raggio (Å)
Li^{+}	0.90
Na^{+}	1.16
K^{+}	1.52
Rb^{+}	1.66
Cs^{+}	1.88
Mg^{++}	0.86
Ca^{++}	1.14
Sr^{++}	1.32
Ba^{++}	1.49
Zn^{++}	0.74
Al^{+++}	0.50

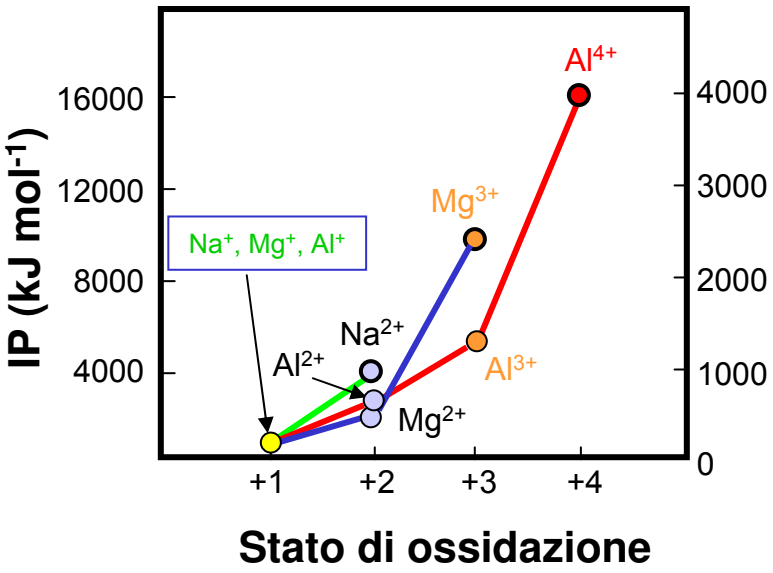


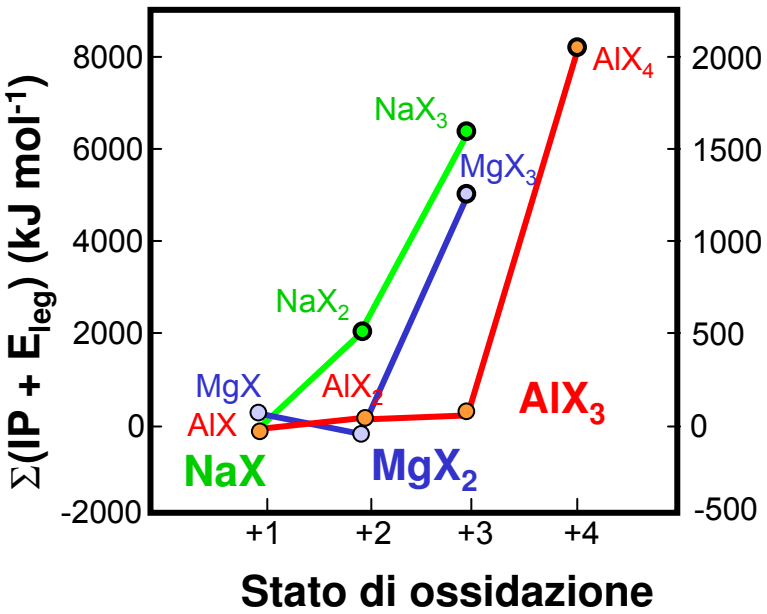
Anione	Raggio (Å)
F^{-}	1.19
Cl^{-}	1.67
Br^{-}	1.82
I^{-}	2.06
O^{2-}	1.24
S^{2-}	1.70



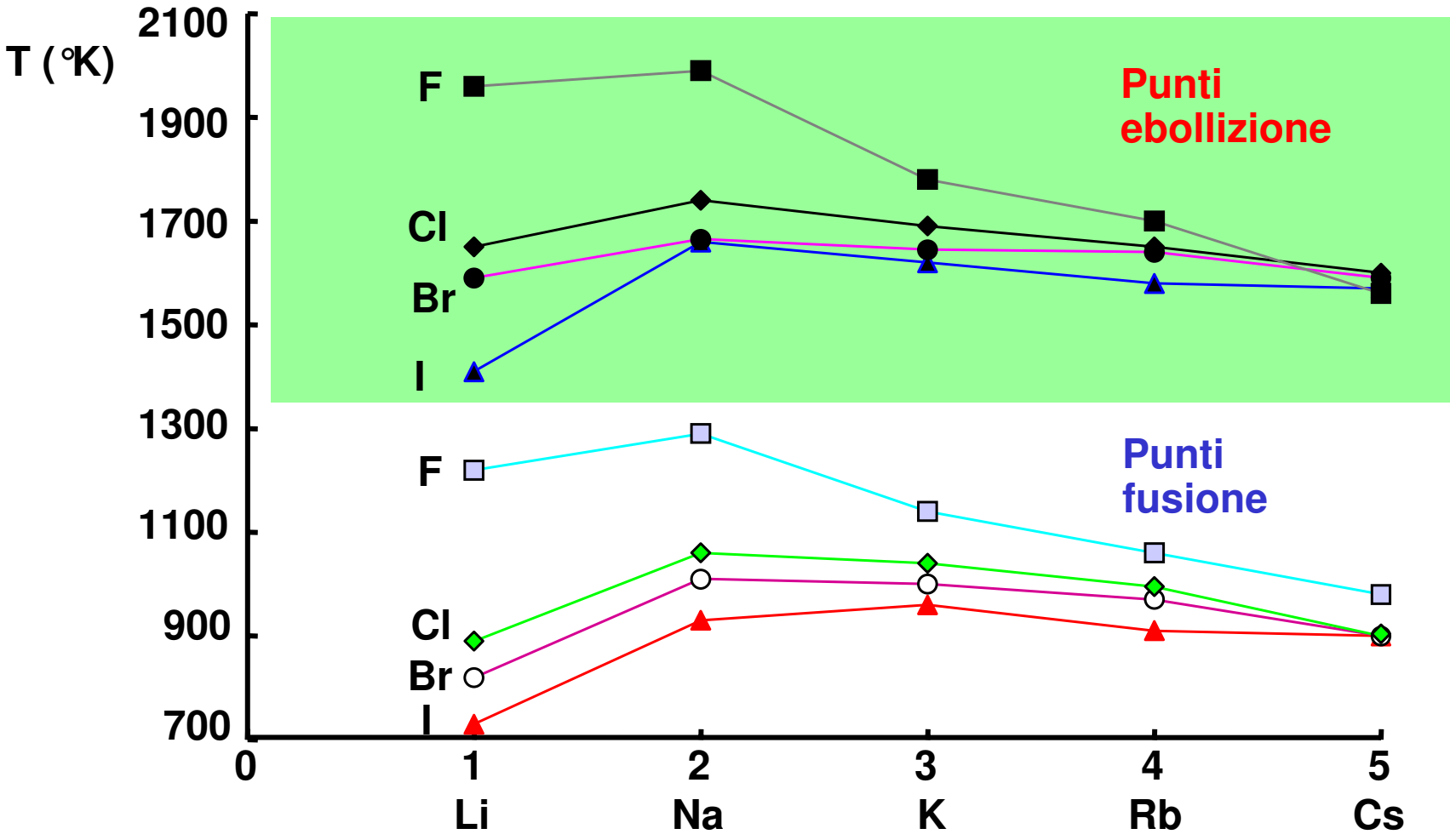
Ioni circa della stessa dimensione originano fenomeni di sostituzione isomorfa: stessa struttura ma un catione o anione ne sposta un altro e sono possibili composti misti.

Energie dei Cationi Liberi e dei Composti Ionici in Funzione dello Stato di Ossidazione





Alogenuri dei Metalli Alcalini



Esercizi sui Solidi

Che composto è più probabile sia liquido a temperatura ambiente, un composto ionico o un composto covalente? Come stabilite dalla formula se un composto binario è ionico o covalente?

Soluzione: I composti molecolari perché caratterizzati da interazioni intermolecolari deboli.

I composti binari tra metalli e nonmetalli sono ionici; tra due nonmetalli sono covalenti.

(N.B. Attenzione però ai solidi covalenti che possono avere p.f. elevati)

Esercizi sui Solidi (2)

Usando i rapporti r_C/r_{O2-} e i limiti previsti per i vari siti cationici determinare la coordinazione probabile dei seguenti cationi nei corrispondenti ossidi:

Si^{+4}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Ti^{4+}
K^{+}	Ca^{2+}	Fe^{2+}	Na^{+}

Correggere r_C nei casi in cui la coordinazione non è VI (lo standard) e ricalcolare il rapporto.

Na^{+}	0.97 Å	K^{+}	1.33 Å	Mg^{2+}	0.66 Å	Ca^{2+}	0.99 Å
Fe^{2+}	0.74 Å	Al^{3+}	0.51 Å	Si^{4+}	0.42 Å	Ti^{4+}	0.68 Å
O^{2-}	1.40 Å						

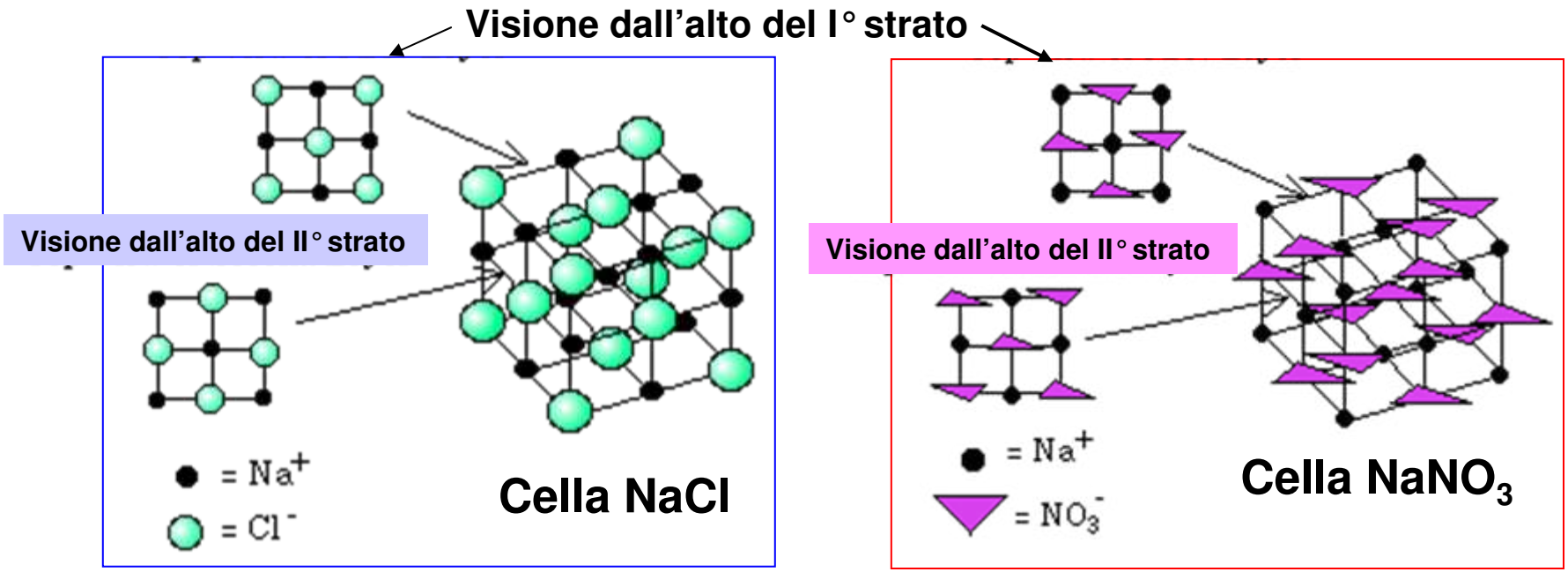
Esercizi sui Solidi (3)

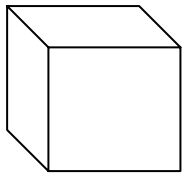
Un composto con elevato punto di fusione possiede normalmente una **elevata** energia reticolare e anche una **grande** entalpia di dissociazione. Quale composto ionico vi aspettate che abbia il punto di fusione più basso e quello più alto tra CsI, KCl, $CaCl_2$, MgO, e Al_2O_3?

Soluzione più basso: CsI (Essendo composto degli ioni più grossi e con carica ±1 – effetto sull'energia reticolare).

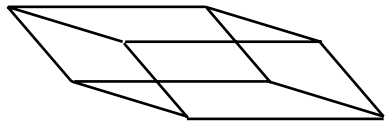
Soluzione più alto: Al_2O_3 (Essendo composto degli ioni più piccoli e con carica più elevate +3 e -2 – effetto sull'energia reticolare)

Relazione tra Reticoli di Solidi Ionici





Celle elementari



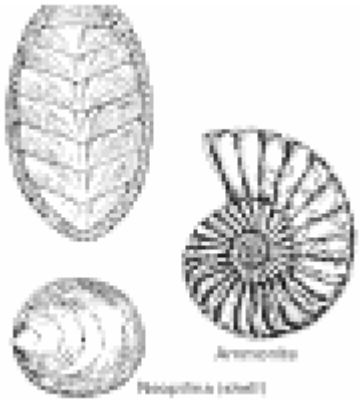
Carbonato di Calcio ($CaCO_3$ Calcite)

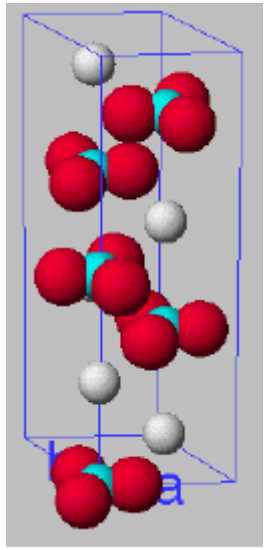
Struttura correlata a NaCl e isomorfa a $NaNO_3$

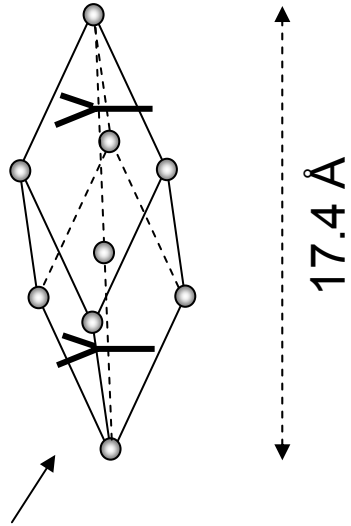
$Ca^{2+} = Na^{+}$

$CO_3^{2-} = Cl^{-}, NO_3^{-}$

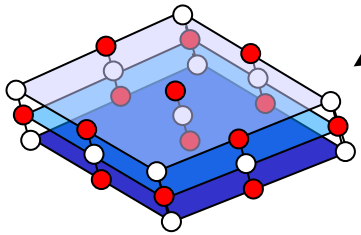
Forme ordinate di $CaCO_3$ in scheletri di organismi viventi





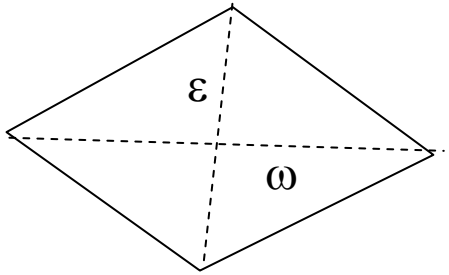


Cella elementare molto acuta romboedrica



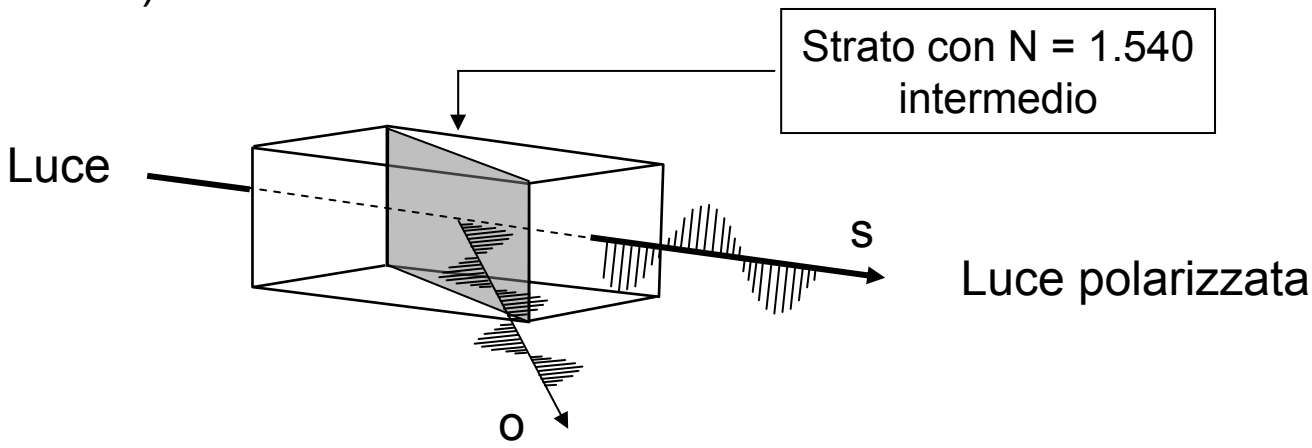
Cella non elementare ottusa romboedrica basale ricca in atomi (piani di sfaldatura)

Proprietà Ottiche della Calcite

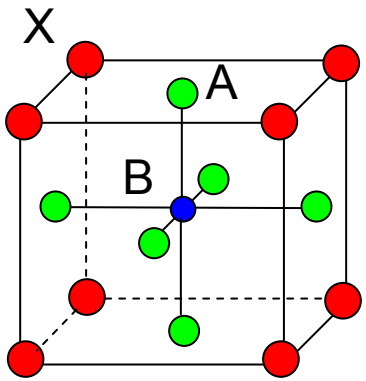


Sezione // a z { ω = 1.659 ; ε = 1.487

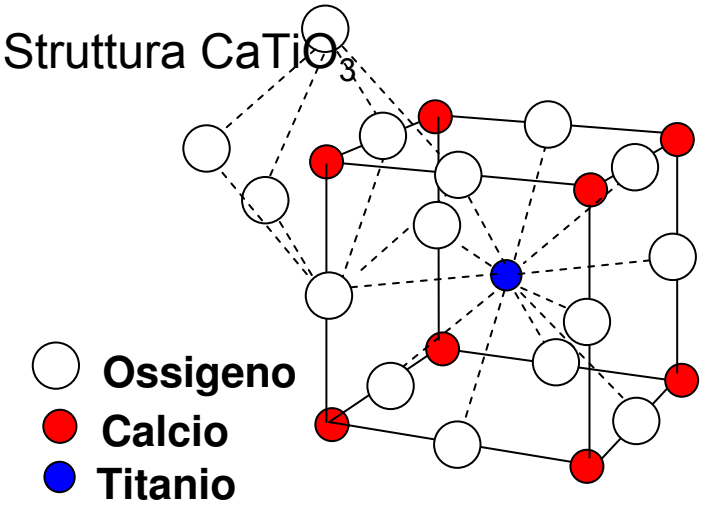
Sistema trigonale uniassico
negativo ad alta birifrangenza
(ω - ε = 0.172)

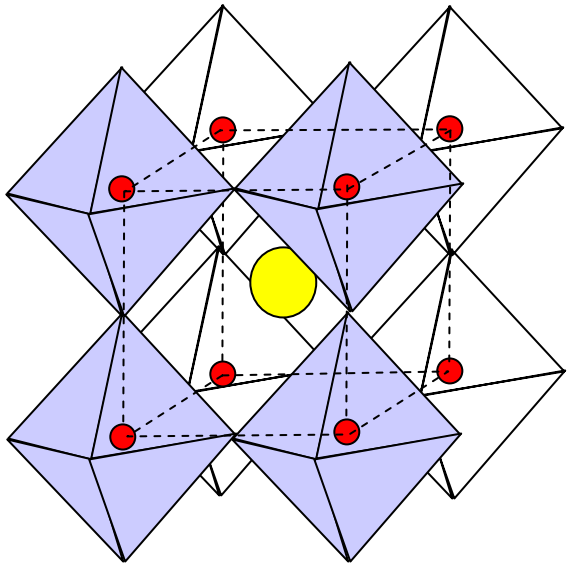


Struttura della Perovskite

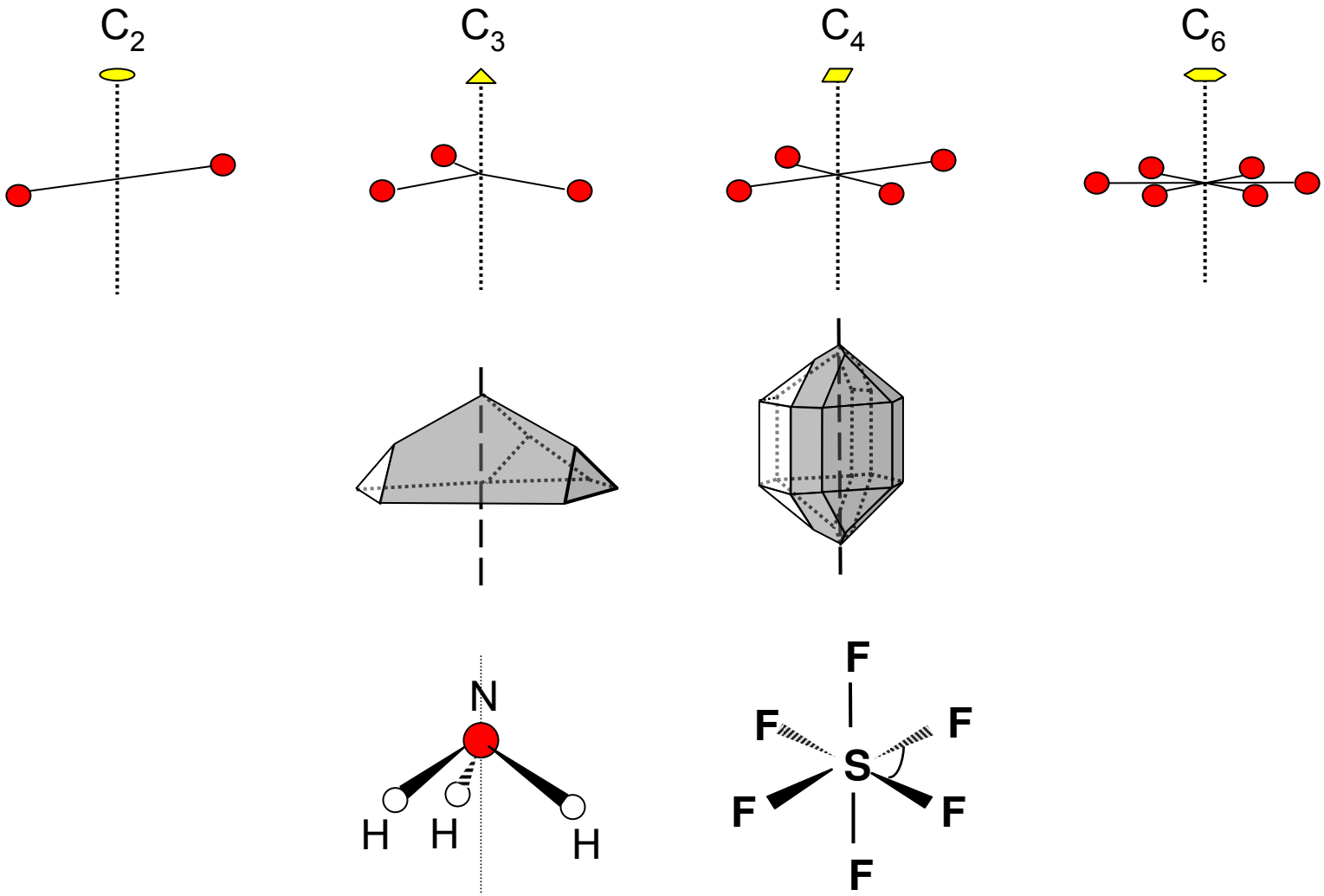


ABX_3
A = catione grande
B = catione piccolo
X = anione





Elementi di Simmetria nei Cristalli



Polimorfismo, Allotropia, Isomorfismo

Polimorfismo: **capacità di una stessa sostanza di dare cristalli a struttura diversa stabili in ben determinati intervalli di T e P.**

esempi: **$CaCO_3$ - Calcite (romboedrica)/Aragonite (rombica)], ecc.. SiO_2 - Quarzo α-quarzo β-cristobalite,**

Allotropia : **polimorfismo di sostanze elementari**

esempi: **C - Diamante/Grafite, S_8 - monoclino/rombico**

(le trasformazioni di fase sono lente e a T basse si hanno fasi metastabili)

Isomorfismo : **Analogia strutturale tra sostanze diverse. Il fenomeno avviene quando le particelle ai nodi reticolari (atomi, ioni, molecole) hanno forma e dimensioni simili.**

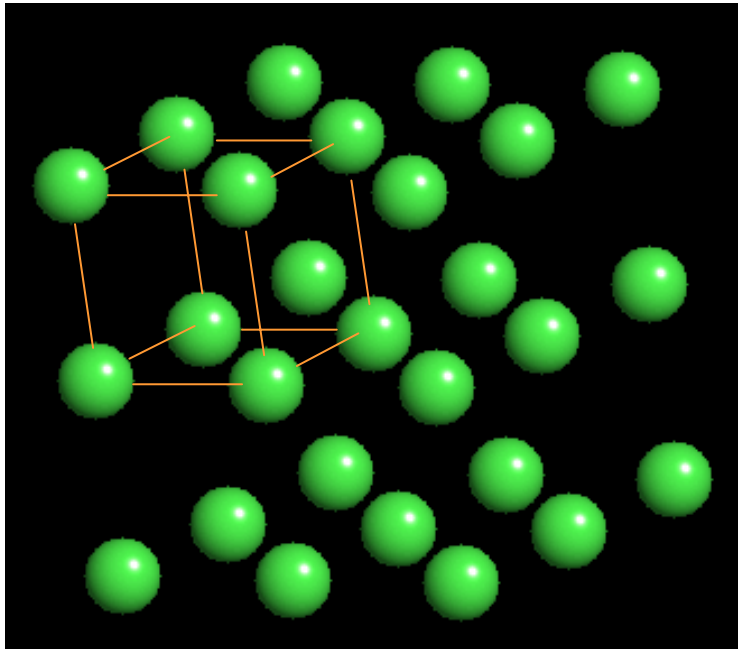
esempi:

allumi $M^{I}\,M^{III}(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$ [$M^{I} = Na^{+}, K^{+}, Tl^{+}, NH_4^{+}$; $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}$]

spinelli $M^{II}\,(M^{III})_2O_4$: [$M^{II} = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$, $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}$]

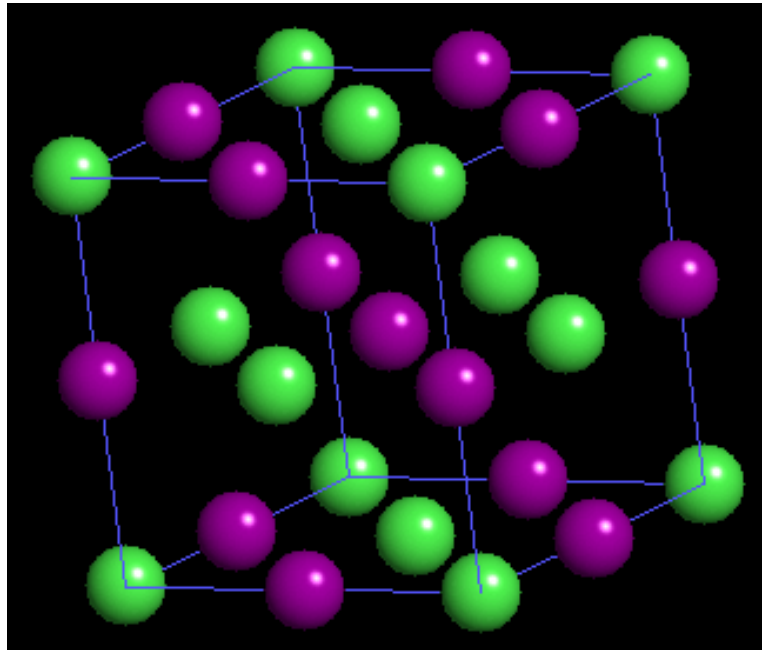
Atomi disordinati ed ordinati

1. Casuale



Ogni atomo è statisticamente identico (la probabilità di essere A è la stessa per ogni posizione) - T superiore

2. Ordine perfetto



Alternando A e B - T si abbassa

Notare la cella unitaria più grande!

Difetti Cristallini

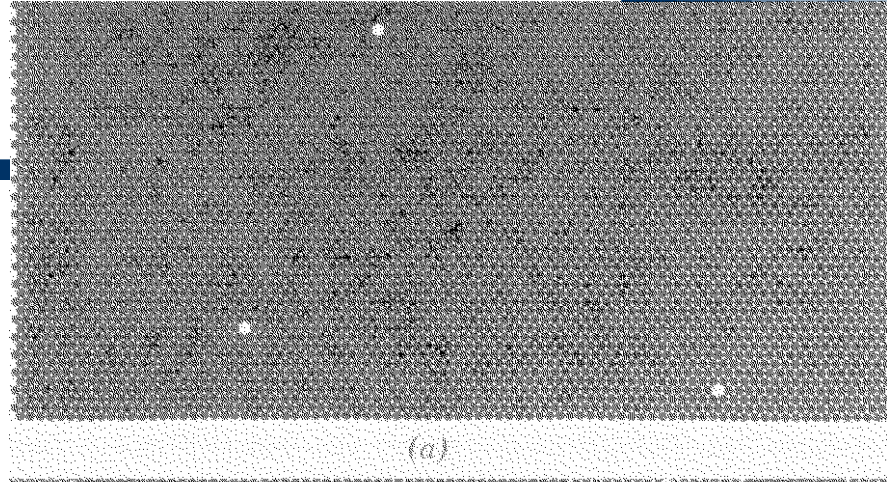
Sfere di acciaio:

a) **Reticolo impaccato regolare con 3 difetti puntiformi**

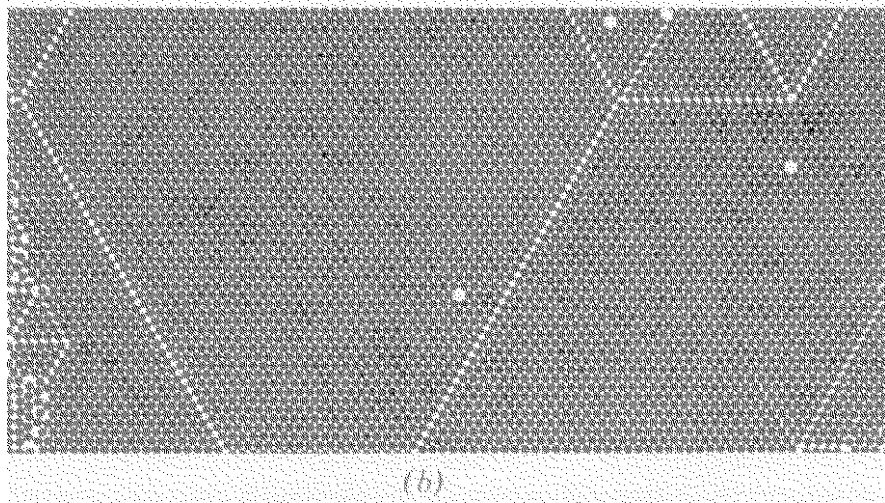
b) **Difetti puntiformi e linee**

c) **Mosaico (o domini) separati dai difetti di bordo**

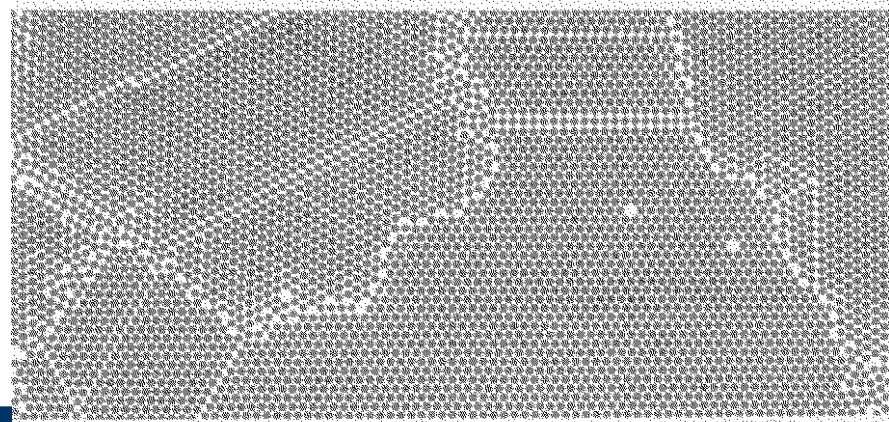
Questi non sono gemelli!



(a)



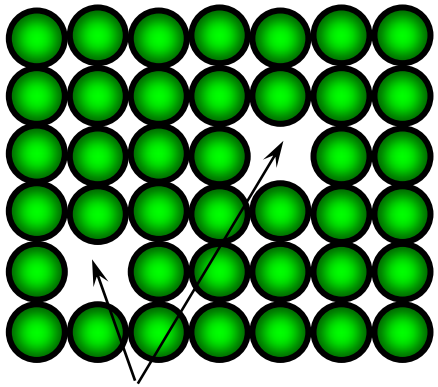
(b)



(c)

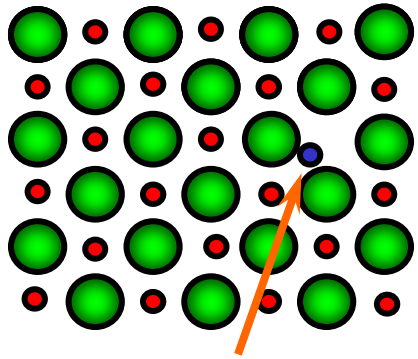
1) Difetti Reticolari Puntiformi

Difetti nei reticoli dei solidi si realizzano in corrispondenza ai nodi reticolari (difetti puntiformi), lungo linee (dislocazioni di riga) o lungo i piani (dislocazioni di piani). I difetti puntiformi sono relativamente comuni ed importanti.



a) Difetti reticolari di Schottky

Si producono vacanza nel reticolo. E' relativamente comune nei solidi ionici, dove la carenza di uno ione positivo è compensata con una vacanza di uno ione negativo. Questi difetti sono appaiati.



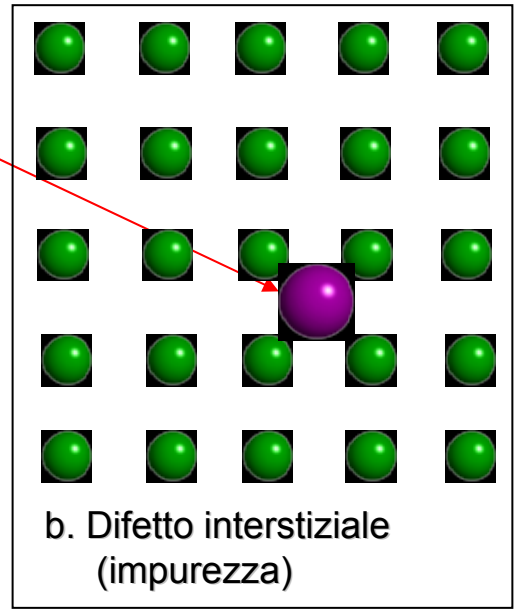
b) Difetti reticolari di Frenkel

Si producono quando un atomo o ione sono fuori dal nodo reticolare o occupa un buco della struttura. Sono tipici di ioni piccoli e molto comuni in solidi ionici di anioni molto grossi (conduttori solidi)

Difetti Reticolari Puntiformi

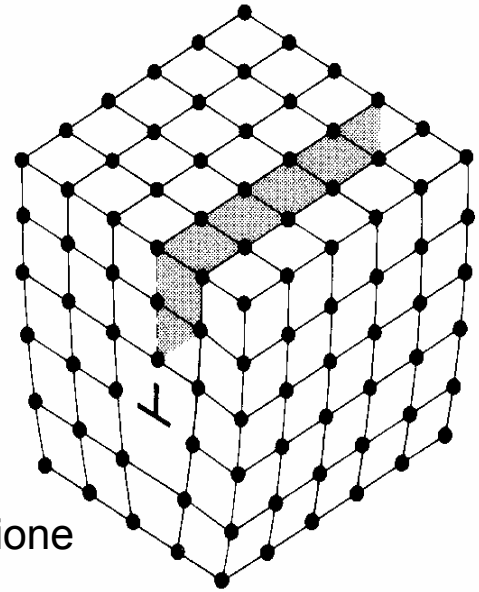
Impurezze

- Ioni estranei **sostituiscono** quelli normali (soluzione solida)
- Non sono considerati difetti
- Ioni estranei aggiunti (**interstiziali**)
- Entrambi combinati

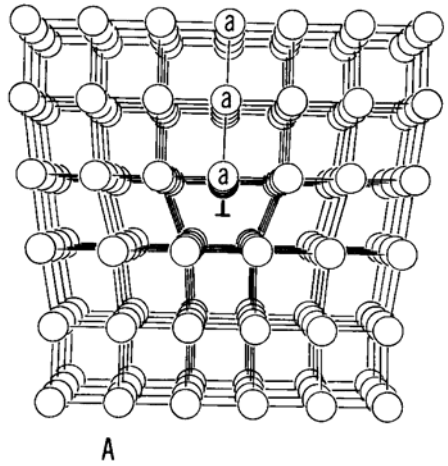


d) Dislocazione di taglio

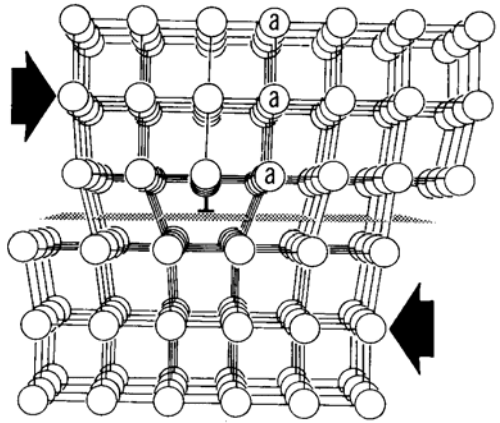
La migrazione aiuta la deformazione duttile



(d) Dislocazione di taglio



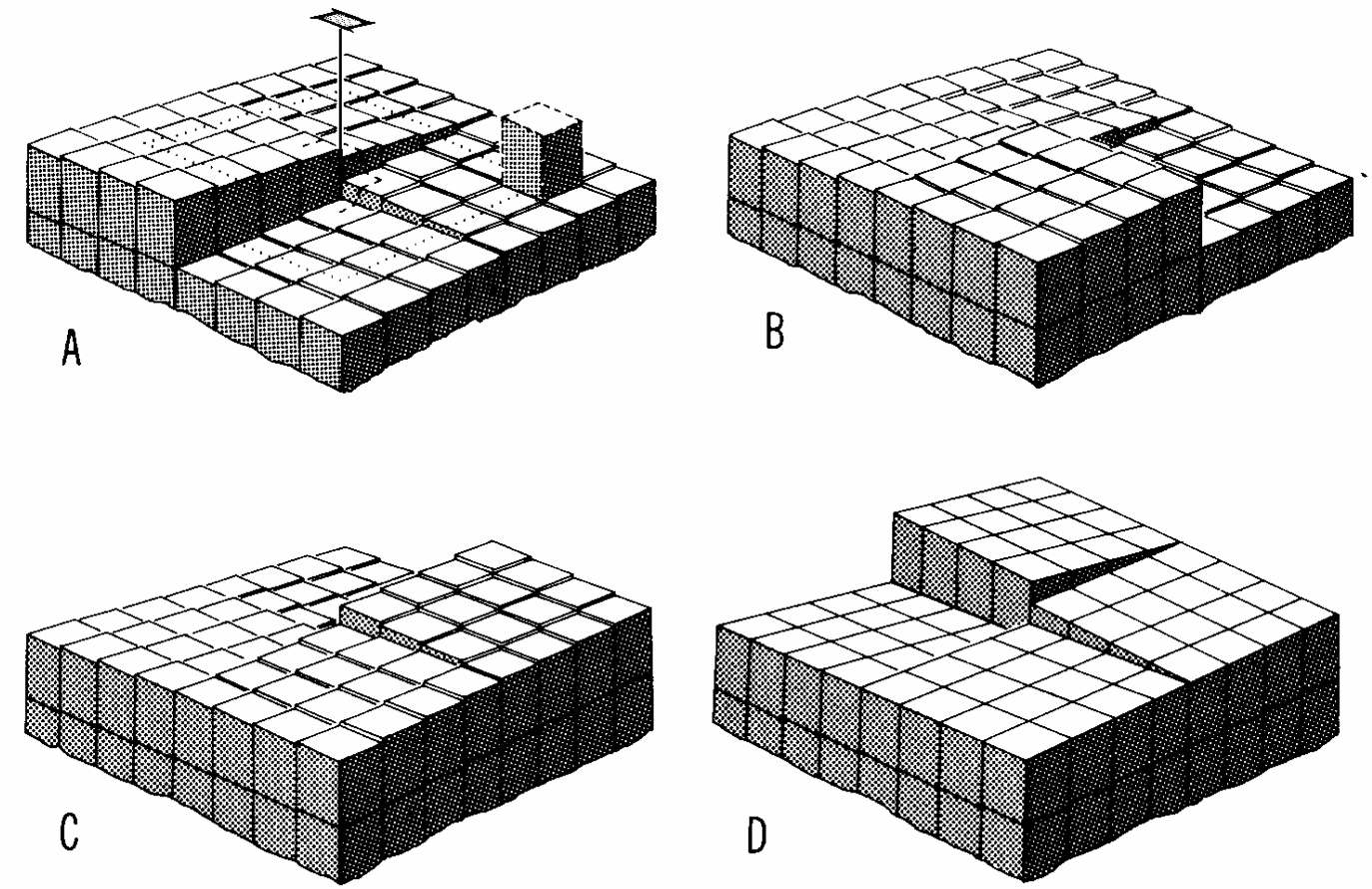
A



B

Difetti Reticolari di Linea

e) Dislocazione a vite (aiuta la crescita del cristallo)



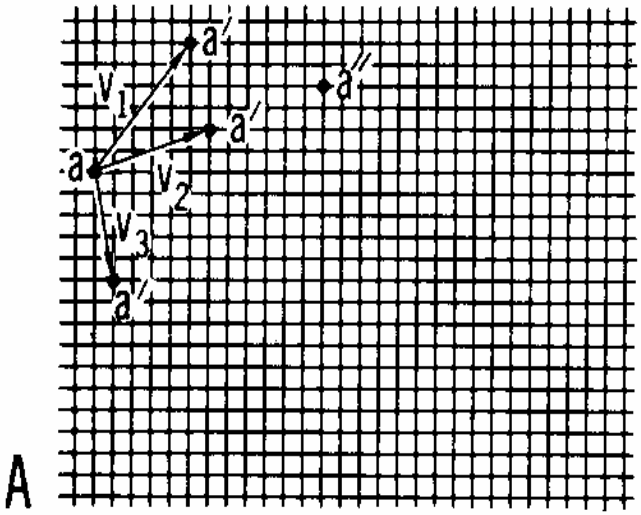
3) Difetti Cristallini di Piano

f) Struttura ramificata o mosaico di cristallo

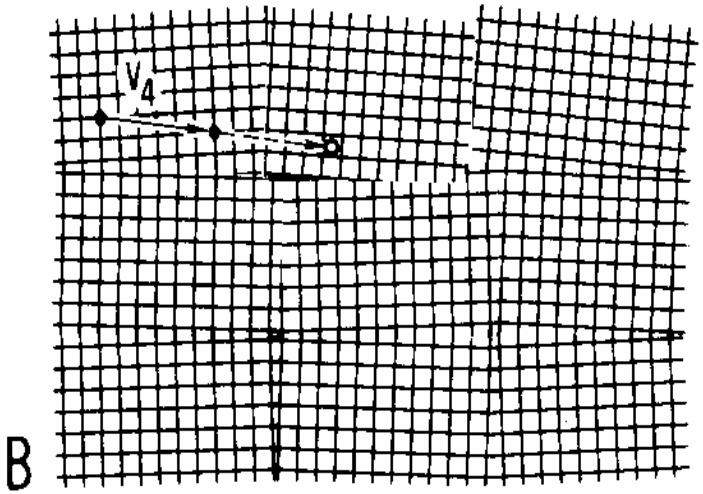
Confine di volumi lievemente mis-orientati all'interno di un singolo cristallo

I reticoli sono abbastanza vicini da garantire la continuità (per cui non si hanno cristalli separati)

Ha un ordine a corto-raggio, ma non a lungo-raggio (V_4)



Reticolo: cristallo ideale

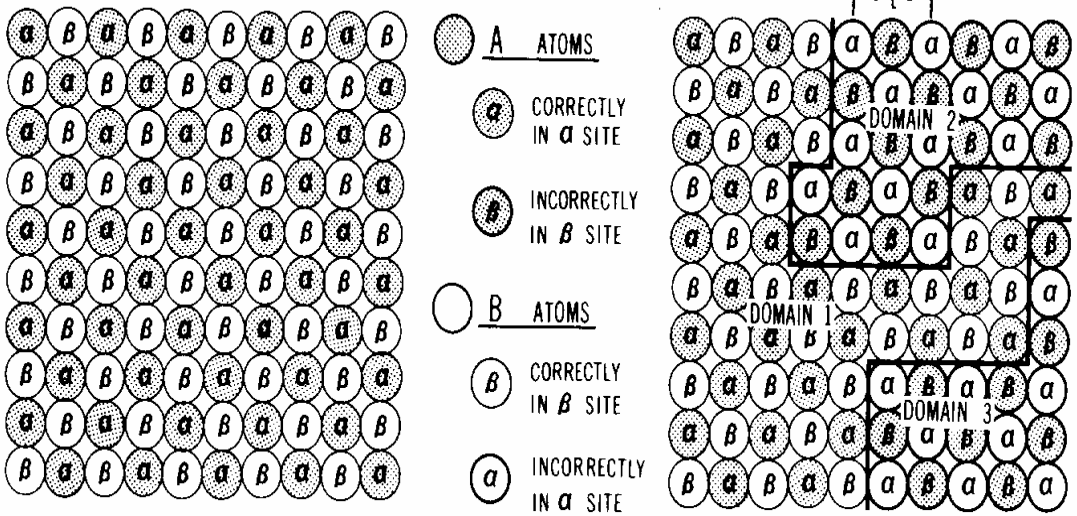


Reticolo: cristallo a mosaico

3) Difetti Cristallini di Piano

g) Struttura a Domini (domini antifase)

Possiede anche un ordine a corto raggio ma non a largo raggio.



I Struttura Perfettamente Ordinata
(P = 1)

II Struttura Disordinata
(P = 0.56; S = 0.12)

h) Sbagli di impaccamento

Comune nelle argille e disequilibrio a bassa-T

Gli strati A - B - C possono essere di vari tipi di clay (illite, smectite, ecc.)

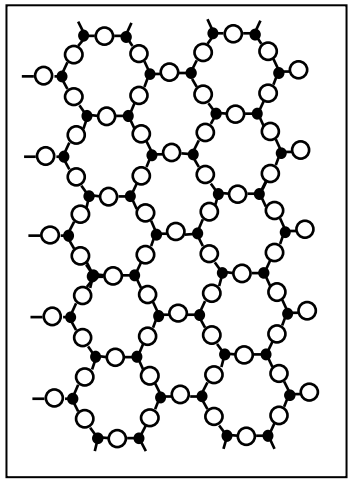
ABCABCABCABABCABC

AAAAAABAAAAAAA

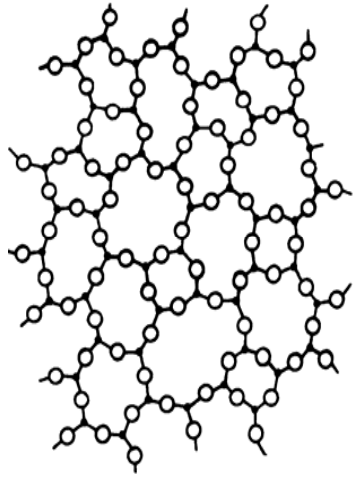
ABABABABABCABABAB

Solidi Amorfi e Vetri

Il raffreddamento di liquidi non molecolari (covalenti, ionici, metallici) non permette sempre che il solido formato raggiunga la condizione di equilibrio ordinato nelle celle elementari, cosicché, pur mantenendo legami forti tra tutti gli atomi, esistono spazi più o meno ampi, di forme irregolari, non occupati da atomi. I materiali a freddo sono duri pur assumendo la forma dei recipienti in cui il liquido viscoso viene messo (stampo) o sono soffiabili (adattati a forme opportune mediante gas).

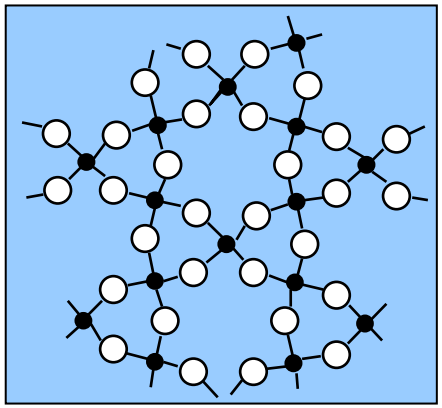


Struttura ordinata tridimensionale
Solido cristallino



Struttura disordinata tridimensionale
Solido vetroso

Formazione del Vetro (Siliceo)



$(SiO_2)_{15}$

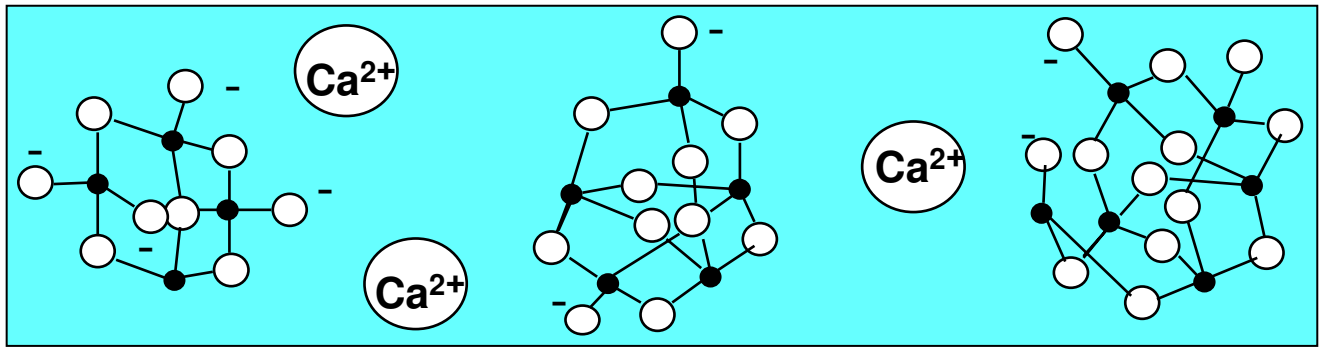
CaO
1700 °C

$(SiO_2)_n + 3\,CaO \rightarrow CaSi_xO_y$

miscela di polisilicati

raffreddamento

VETRO



Numerosi anioni differenti = noti reticolari non ripetitivi. Non possono dare solidi cristallini.

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Termodinamica: Funzioni Entropia (S) Energia libera (G) ed Equilibri Omogenei

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Argomenti Trattati

- **Entropia e Spontaneità delle Reazioni**
- **Descrizione di una reazione: velocità e equilibrio - concetto di controllo termodinamico o cinetico.**
- **Equilibri acido-base; K_a ed equazione di Henderson-Hesselbach.**
- **A cosa è dovuta la variazione di energia-libera di una reazione? $\Delta G°$, $\Delta H°$, $\Delta S°$.**
- **Equilibri eterogenei e K_{ps}**
- **Equilibri multipli e bilanci di massa ed energia**

Processi Spontanei

Trasformazioni spontanee - non è necessaria alcuna azione dall'esterno del sistema.
Non necessariamente sono veloci (cinetica)
In trasformazioni spontanee, l'energia e la materia diventano più disordinate.

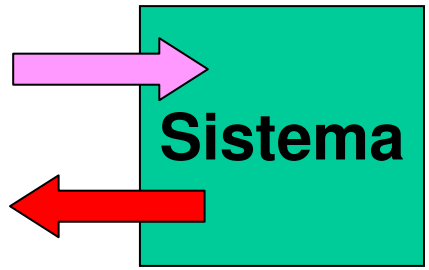
Sistema

Esempi

1. Fusione del ghiaccio a temperature ambiente
2. Dissoluzione dello zucchero nel caffè caldo
3. Contrazione di un elastico teso
4. $Na_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + H_{2(g)}$

Processi non Spontanei

Trasformazioni non spontanee - non avvengono se non si opera con qualche azione dall'esterno



Esempi

1. $2\ Fe_{(l)} + Al_2O_{3(s)} \rightarrow 2\ Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)}$
2. Ebollizione dell'acqua a 1 *atm*, 50 ^oC
3. $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)}$ a 25 ^oC
4. Estensione di un elastico a riposo

Cosa si Può Dire sulle Reazione Inverse?

1. Il ghiaccio si forma a temperatura ambiente?

2. Lo zucchero precipita da una tazza di caffè?

3. $Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Na_{(s)} + H_2O_{(l)}$?

In generale:

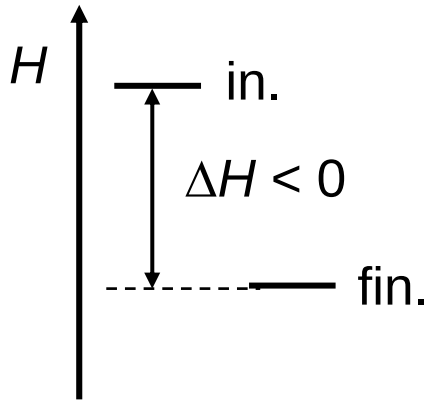
Se un processo è spontaneo, l'inverso è non-spontaneo

I processi non-spontanei sono possibili, ma solo se si opera sul sistema.

I Processi Spontanei Rilasciano Sempre Energia?

$2\ Al_{(l)} + Fe_2O_{3(s)} \rightarrow 2\ Fe_{(l)} + Al_2O_{3(s)}$ $\Delta H = -851\ kJ/mol$

energia superiore $\rightarrow$ energia inferiore + ΔH



ma

$NH_4Cl_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$ $\Delta H^o = +\ 15.1\ kJ/mol$

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta H^o = +\ 44\ kJ/mol$

Eppure spontanee !!!

Calore vs. Energia

Trasformazioni spontanee = calore rilasciato?

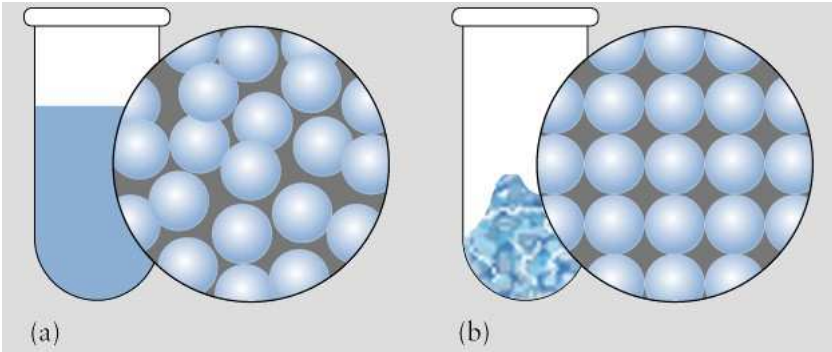
NON SEMPRE!

Trasformazioni spontanee = energia rilasciata?

SEMPRE!

Entropia e Disordine

- L'entropia è una misura del disordine del sistema
- L'energia interna è una misura della quantità di energia
- L'entropia è una misura di come è immagazzinata.
- L'Entropia tende a crescere (rompere la vetreria, usare la biblioteca, pulizia di una camera, ecc.)

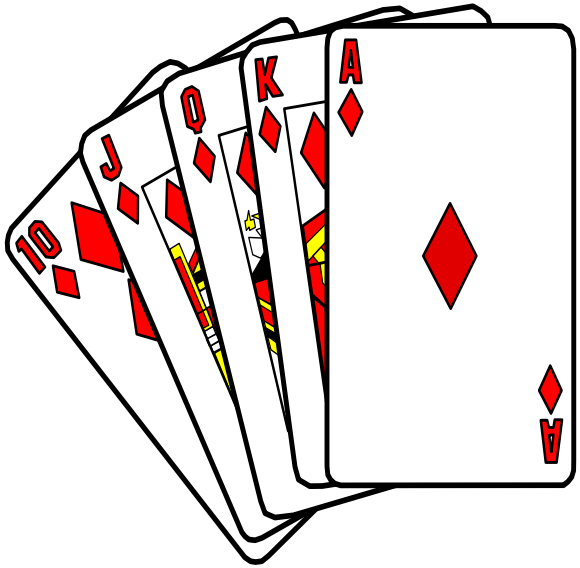


L'energia dell'universo è costante
(1ª legge della termodinamica)

L'entropia dell'universo è in aumento
(2ª legge della termodinamica)

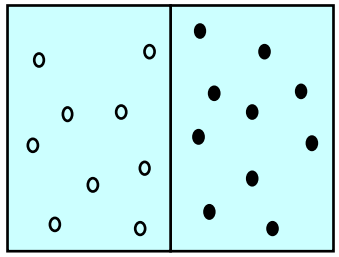
Una Bassa Entropia è Meno Probabile

A)



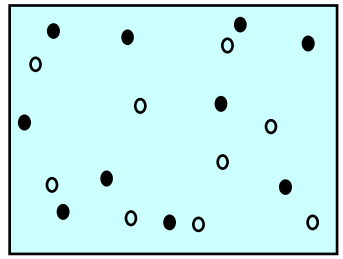
B)

S_{in}



sistema di due diverse particelle separate

S_{fin}

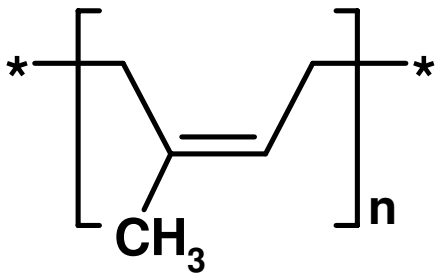


sistema di due diverse particelle mescolate (stesso numero e stesse condizioni)

$(S_{in} - S_{fin})$

Trasformazione sponstanea (sistemi più probabili sono quelli più disordinati).

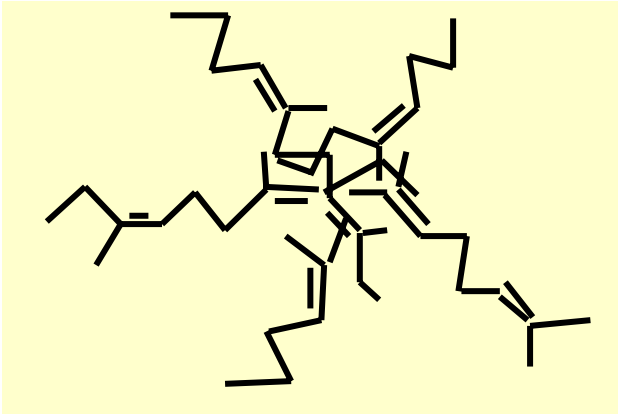
Tensione nella Gomma



$(C_5H_8)_n$

Poliisoprene
polimero naturale

gomma in stato di riposo

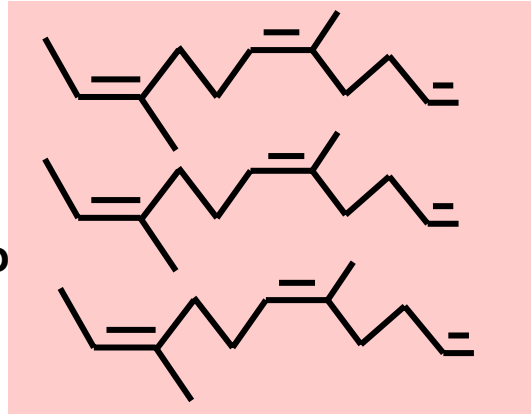


forza esterna

ritorno spontaneo

$(S_{fin.} > S_{in.})$

gomma stirata



Aumento dell'Entropia

- L'entropia di una sostanza si può aumentare in due modi:
  - Per riscaldamento – provoca un movimento più accentuato delle molecole, aumentando il disordine configurazionale o interno,
  - Variando il volume del sistema – fornisce più spazio in cui possono disperdersi le molecole.

Entropia e Probabilità (Boltzmann)

$$S = k \ln W$$

k = costante di Boltzmann
$= 1.38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

W = numero di modi che lo stato del sistema può acquisire

Allo zero assoluto (-273.15 ^oC): il movimento molecolare (quasi) si ferma! Per cui, $S = 0$ a $T = 0\ K$

L'Entropia è una Funzione di Stato

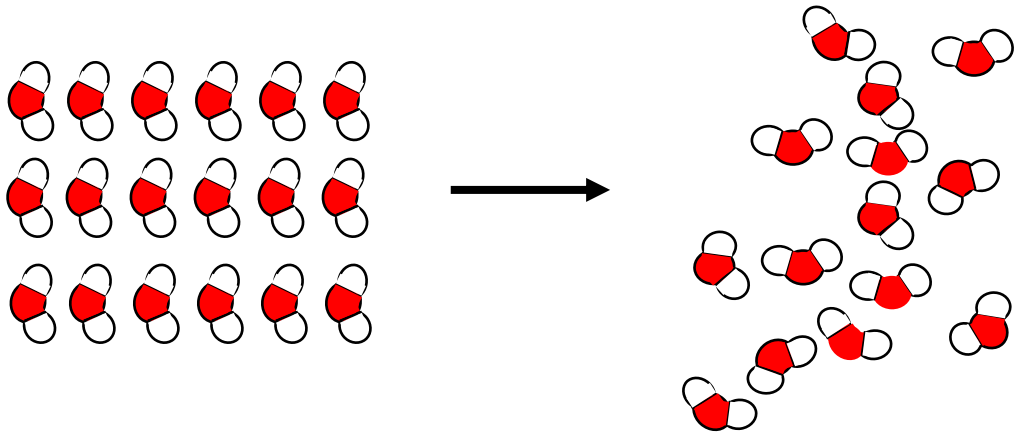
$$\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale}$$

la via percorsa è irrilevante
la velocità della trasformazione è irrilevante

$\Delta S > 0$ per:

- fusione
- evaporazione
- formazione di una soluzione
- reazione che produce un aumento nel numero di moli
- riscaldamento di una sostanza

Trasformazione $H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$



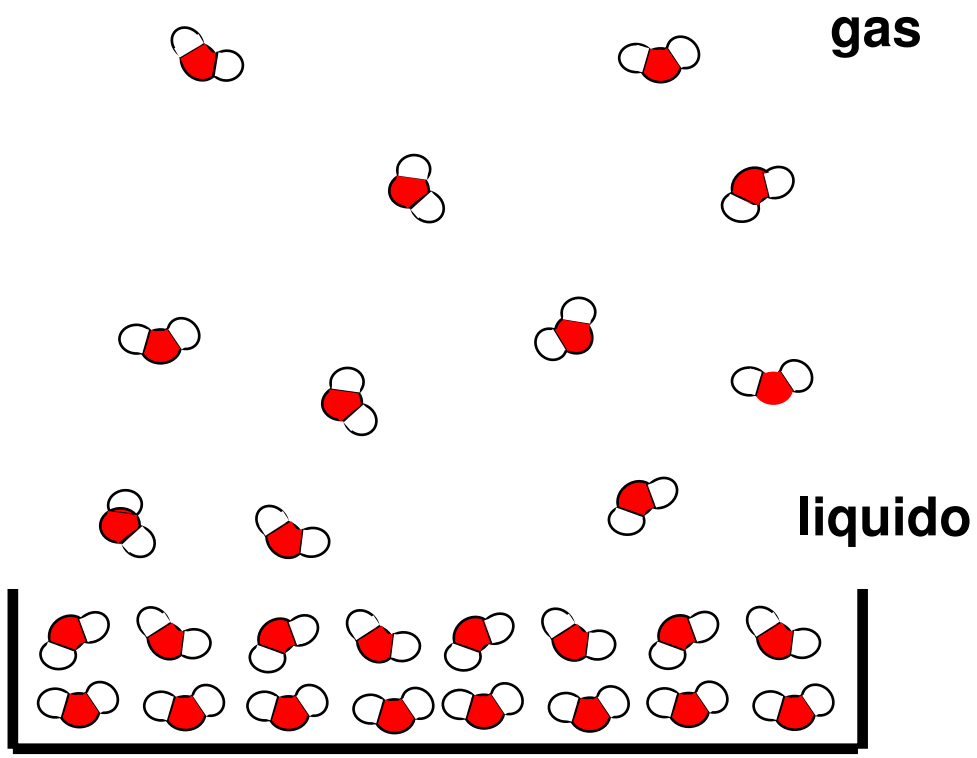
ordinato,
bassa *W*
bassa *S*

meno ordinato,
alta *W*
alta *S*

$\Delta S > 0$

Trasformazione $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

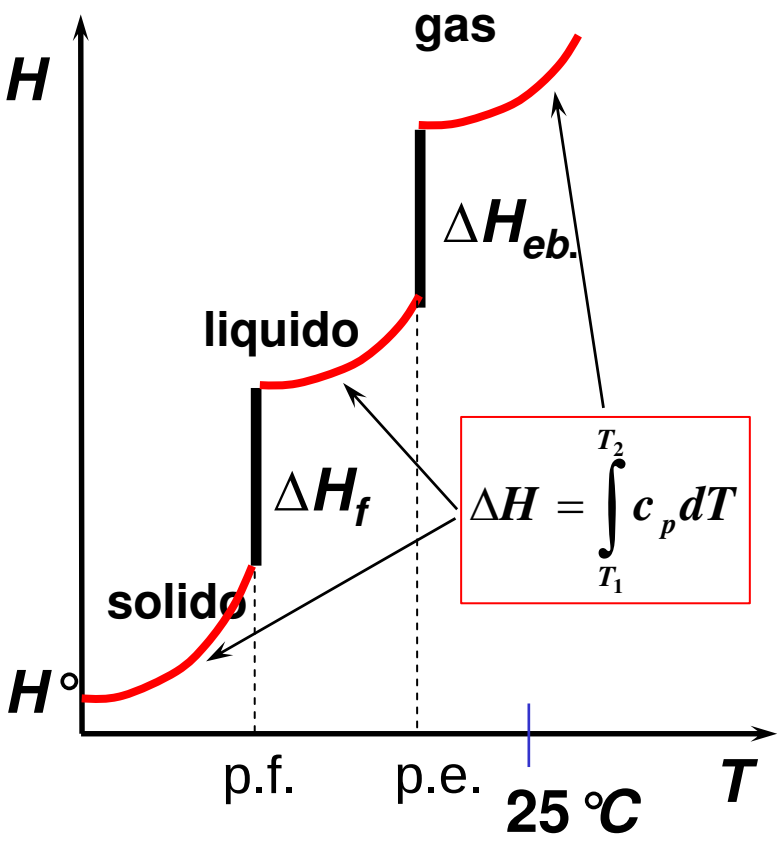
Alta entropia

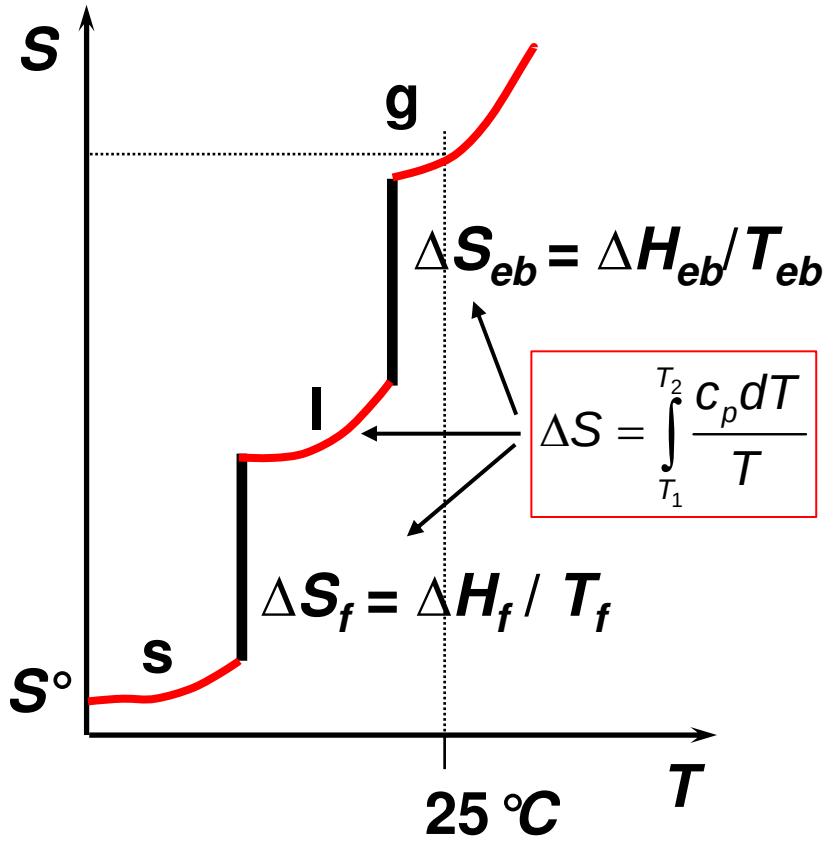


Entropia inferiore

$$\Delta S > 0$$

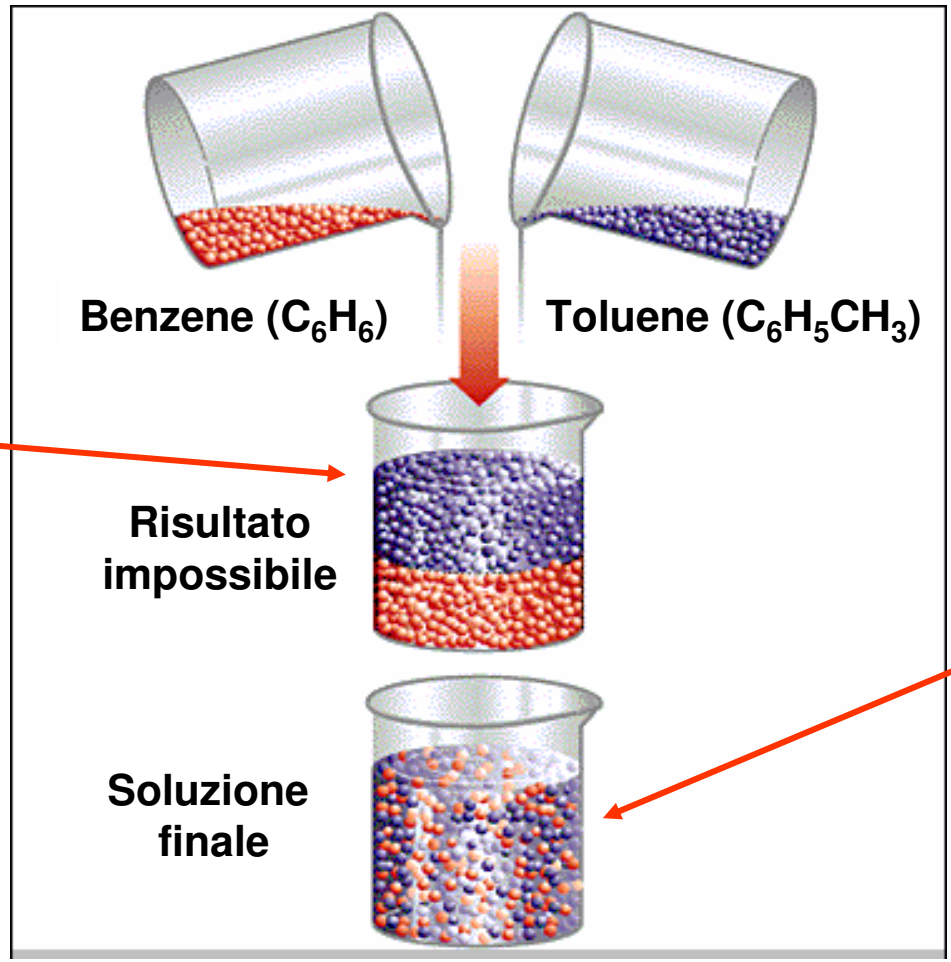
Dipendenza dell'Entalpia e dell'Entropia dalla Temperatura per Composti Puri





Spontaneità nella Formazione di Soluzioni

bassa entropia



alta entropia

Processi Endotermici Spontanei

$NH_4Cl_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_4^+{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)}$

$\Delta H > 0$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole!!)

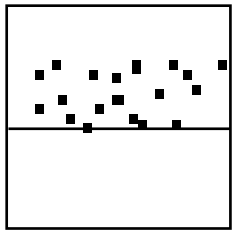
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O_{(s)} + 2NH_4Cl_{(s)} \rightarrow BaCl_{2(aq)} + 2NH_{3(aq)} + 10H_2O_{(l)}$

$\Delta H = +80.3\ kJ$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole)

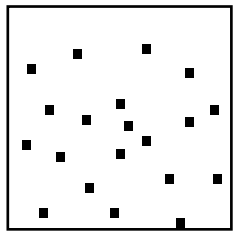
3 moli $\rightarrow$ 13 moli

L'aumento del numero delle moli nei prodotti rispetto ai reagenti corrisponde ad un aumento di Entropia della trasformazione.

Entropia Configurazionale e Termica



$S = k \ln W_1$

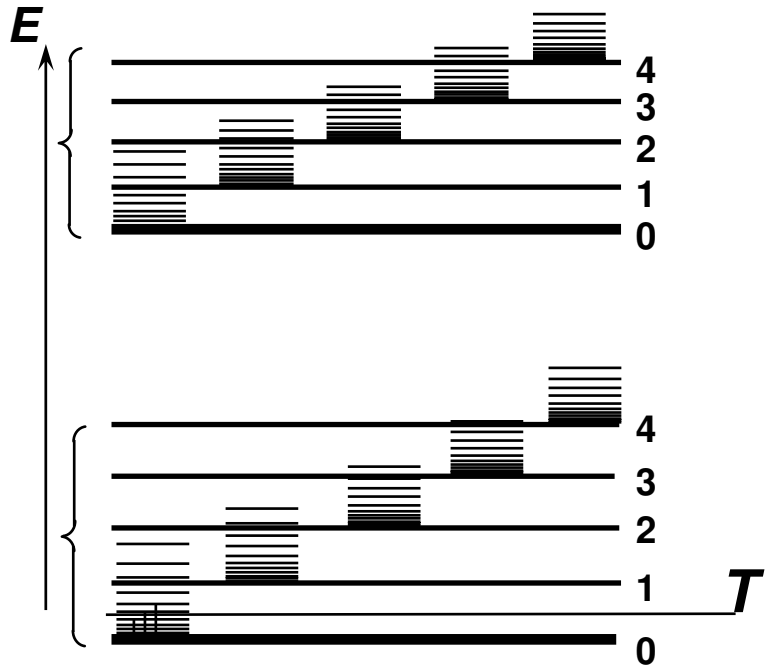


$S = k \ln W_2$

Disordine configurazionale

$$\Delta S = k \ln(W_2/W_1)$$

$k = R / N$ (costante di Boltzmann)



Disordine termico

$$\Delta S = (Q_{rev}/T)$$

Variazioni di Entropia (Composti Puri)

1) L'entropia aumenta all'aumentare della massa

sostanza	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	O	O_2	O_3
$S°$ (*u.e.*)	203	223	245	261	161	205	238

2) L'entropia è minore in solidi covalenti con legami direzionali piuttosto che in solidi a carattere metallico.

C (diam.) $S°$ = 2.44 C (graf.) $S°$ = 5.69

Sn (grigio) $S°$ = 44.8 Sn (bianco) $S°$ = 51.5

3) L'entropia aumenta all'aumentare della labilità dei legami.

C (diam.)	Be (s)	SiO_2 (s)	Pb (s)	Hg (s)	Hg (l)
2.44	9.54	41.8	64.9	77.4	174.9

Variazioni di Entropia (Composti Puri)

4) L'entropia aumenta all'aumentare della complessità chimica.

composto	NaCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
$S°$ (*u.e.*)	72.4	89.5	167

$CuSO_4 \cdot nH_2O$	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
$S°$ (*u.e.*)	113	150	225	305

composti organici	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
$S°$ (*u.e.*)	186	230	310

Esercizi

Quale sostanza in ognuna delle seguenti coppie di composti possiede la maggiore entropia molare a 298 *K*?

a) HBr(g), HF(g)

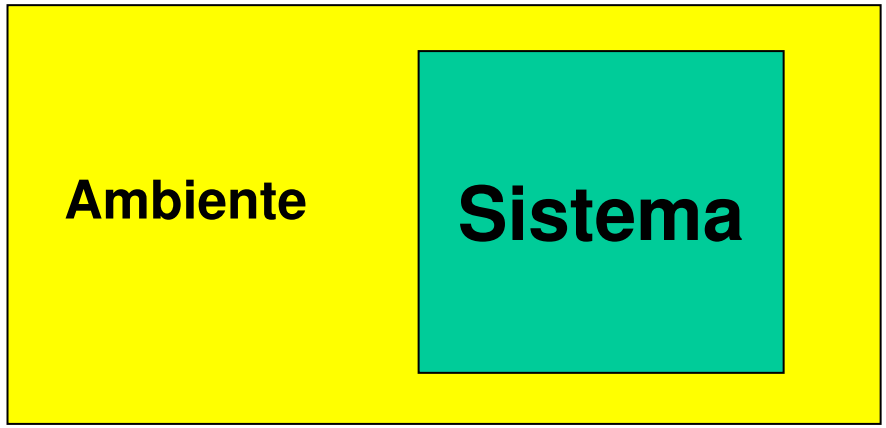
b) NH_3(g), Ne(g)

c) I_2(s), I_2 (g)

d) Ar(g) a 1 *atm*, Ar(g) a 2 *atm*.

Entropia

"L'Universo"



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

Se $\Delta S_{universo} > 0$, la reazione è spontanea

Se $\Delta S_{universo} < 0$, la reazione è non spontanea

Da Dove Viene il ΔS in una Reazione?

$$\Delta S_{sis} = \Delta S_{reazione} = \Sigma(n_i \, S^o_i)$$

coefficienti stechiometrici delle specie i

entropia assoluta delle specie i

$$\Delta S^o_r = \sum n \Delta S^o_f (\text{prodotti}) - \sum n \Delta S^o_f (\text{reagenti})$$

Per Esempio

$$C_8H_{18(g)} + 12.5\ O_{2(g)} \rightarrow 8\ CO_{2(g)} + 9\ H_2O_{(g)}$$

13.5 moli $\rightarrow$ 17 moli
(atteso $\Delta S > 0$)

$$\Delta S_{reazione} = \Sigma(n_i\ S^o_i) = 8\ S^o(CO_{2(g)}) + 9\ S^o(H_2O_{(g)}) - S^o(C_8H_{18(g)}) - 12.5\ S^o(O_{2(g)})$$

$$= 8(213.6) + 9(188.6) - 463.2 - 12.5(204.8)$$

$$= +383.0\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

Esempio 2

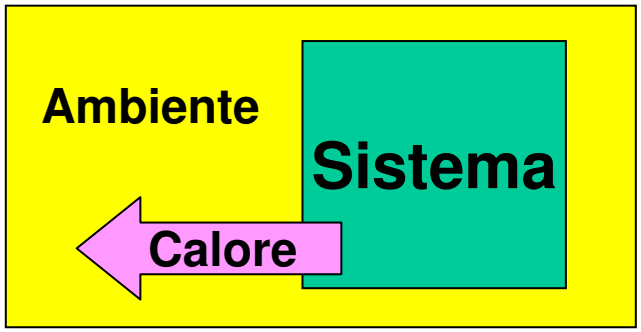
Calcolare l'entropia standard di reazione per la seguente reazione a 25℃.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \rightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(l)$$

$$\Delta S_{NO} = 210.76\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_{NH3} = 192.40\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

e $\Delta S_{ambiente}$?



$$\Delta H < 0$$

$S_{ambiente}$ aumenta!

$$\Delta S_{ambiente} > 0$$

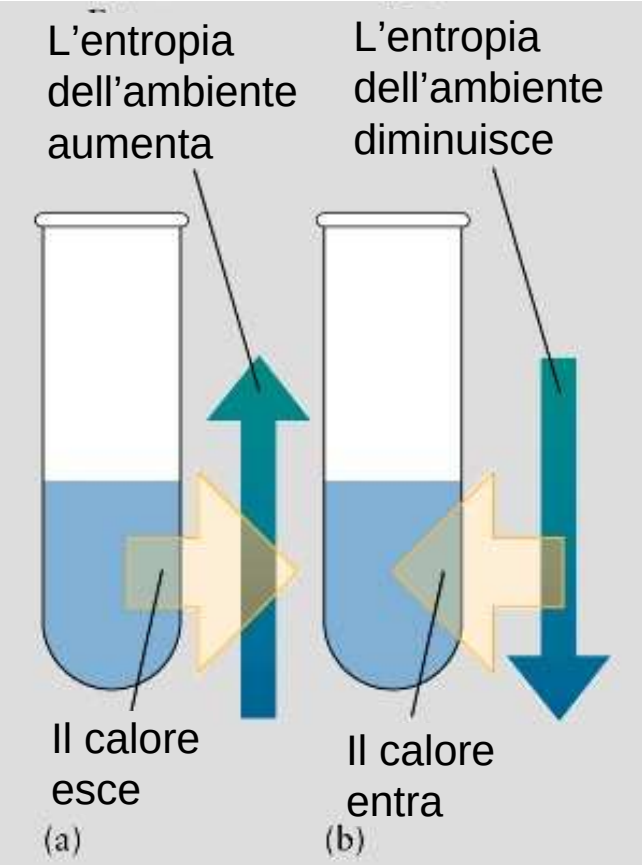
$$\Delta S_{ambiente} = -\frac{\Delta H_{sis}}{T}$$

$$\Delta S_{univ.} = \Delta S_{sis.} + \Delta S_{ambiente}$$

$$> 0 \qquad > 0$$

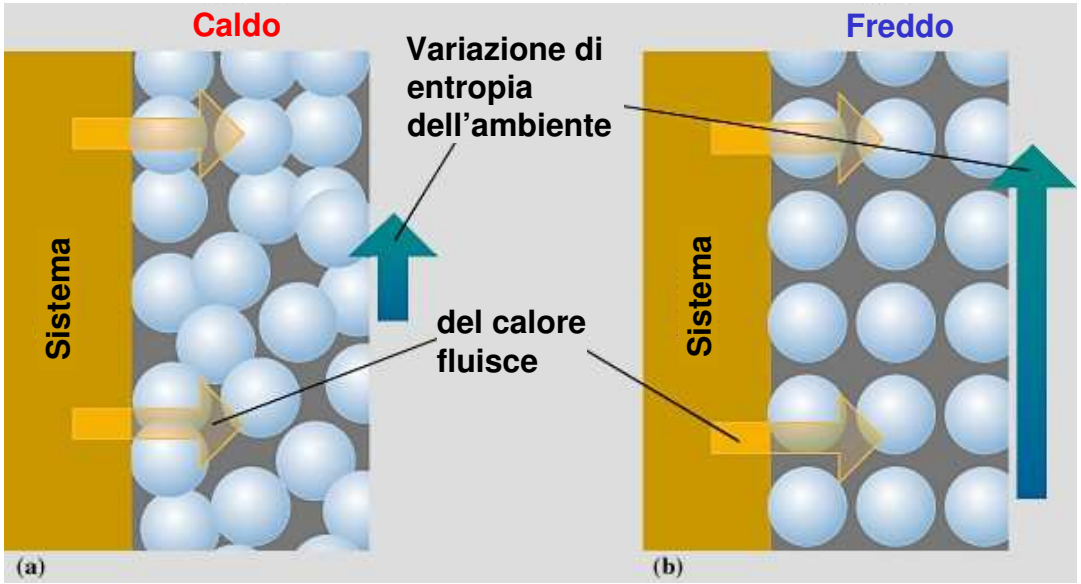
Per cui,
$\Delta S_{universo} > 0$
e la reazione
è spontanea

Entropia e Ambiente di un Sistema



$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

Entropia e Ambiente (2)



L'entropia è legata sia all'entalpia che alla temperatura di un sistema.

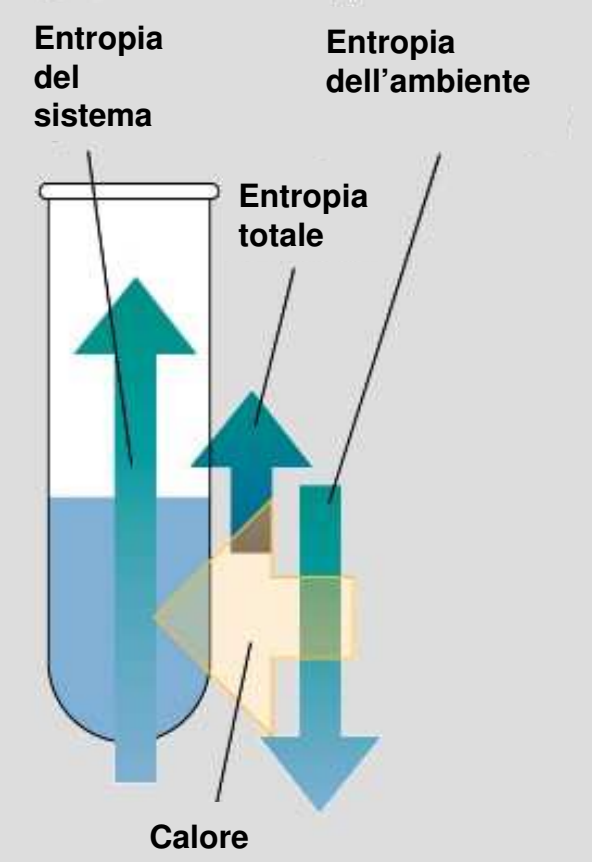
$$\Delta S_{amb.} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Esercizio

Calcolare la variazione di entropia di un blocco di rame a 25 ^oC che assorbe 5 J di energia da una fonte di calore.

Se il blocco di rame è a 100 ^{o}C e assorbe 5 J di energia dalla sorgente, quale sarà la sua variazione di entropia?

Entropia di Reazioni Endotermiche



Le reazioni endotermiche sono spontanee solo se la miscela di reazione subisce un grande aumento di entropia.

Procedura Alternativa Diretta (Funzione Energia Libera)

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

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H}{T}$$

Per cui,

Moltiplicando per T

$$-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{universo}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

Variazione di Energia "Libera"

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Ricordarsi che $\Delta G_{sis} = -T\Delta S_{univ}$

poiché $\Delta S_{univ} > 0$ per la spontaneità, $\Delta G_{sis} < 0$ per la spontaneità

Energia "libera" a disposizione

energia usata per creare "disordine"

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

energia rilasciata come calore

Quando è $\Delta G < 0$? $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH^o	ΔS^o	ΔG^o	Spontanea?
-	+	-	sempre
+	-	+	mai
-	-	+ o -	a basse *T*
+	+	+ o -	ad alte *T*

G è una Funzione di Stato

$$\Delta G = G_{finale} - G_{iniziale}$$

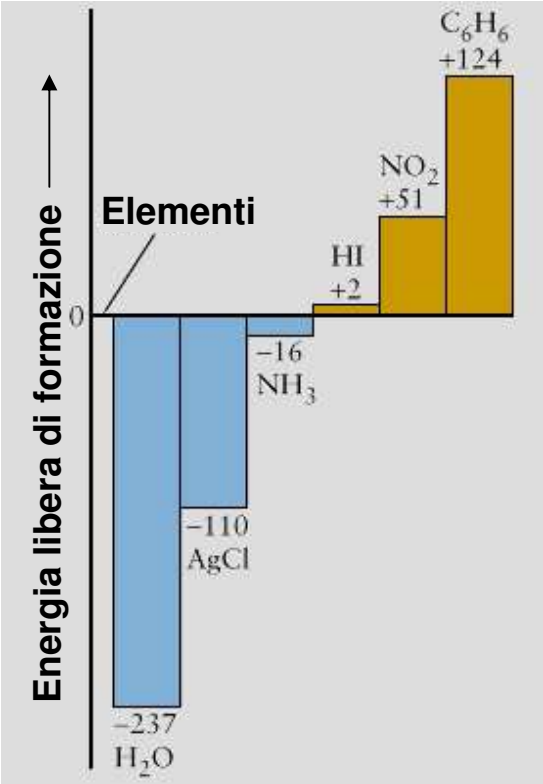
La via è irrilevante e la velocità di reazione è irrilevante

Valutazione di ΔG

1) ΔG si recupera dai valori di ΔH e $T\Delta S$

2) si deduce dai $\Delta G°_f$ $(\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o = \Sigma\ (n_i\ \Delta G^o_{f,i}))$

Energie Libere Standard di Reazione



Dal momento che il ΔG è una funzione di stato

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T\Delta S_r^o$$

Il valore standard $\Delta G = 0$ è per la formazione degli elementi nei loro forma più stabile a c.s..

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

Esempio di Determinazione di *G*

Stabilire l'energia libera per la trasformazione di 1 mole di acqua a 100°C e 1 atm in vapore alla stessa temperatura e pressione

$$G = H - TS \quad \text{e a } T = \text{cost.} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ma $\Delta H = \Delta H_{eb}$ mentre $\Delta S = -\Delta S_{R.T.} = \dfrac{\Delta H_{eb}}{T}$

cosicché

$$\Delta G = \Delta H_{eb} - \Delta H_{eb} = 0$$ **(sistema all'equilibrio)**

Nella formazione del vapore in queste condizioni il fattore energetico ΔH opera, richiamando calore e abbassando il contenuto di entropia dell'ambiente, opponendosi al processo, mentre il fattore entropico $T\Delta S$ del sistema aumenta e favorisce il processo.

Esempio di Determinazione di *G* (2)

Determinare il cambio di energia libera nella formazione di una mole di acqua dai suoi elementi a 25 °C e 1 *atm* di pressione.

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l)$$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dove $\Delta H = \Delta H_f°(H_2O)_{(l)} = -285.84\ kJ$

mentre $\Delta S° = S°_{H_2O} - 1/2\ S°_{O_2} - S°_{H_2} = 69.94 - 1/2\,(205.03) - 130.59$

$= -163.16\ J/K$

cosicché

$$\Delta G = -285.84 - 298 \times (-0.163) = -237.19\ kJ$$

Reazione spontanea

La reazione procede con forte diminuzione di energia libera

Esempio di Determinazione di *G* (3)

La reazione $4\ KClO_{3(s)} \rightarrow 3\ KClO_{4(s)} + KCl_{(s)}$ **procede a 25 °C?**

$$\Delta H = \Sigma(n_i\ \Delta H^o_{f,i}) = 3\ \Delta H^o_f(KClO_{4(s)}) + \Delta H^o_f(KCl_{(s)}) - 4\ \Delta H^o_f(KClO_{3(s)})$$

$$= 3(-432.8) + (-436.7) - 4(-397.7) = -144.3\ kJ$$

$$\Delta S = \Sigma(n_i\ S^o_i) = 3\ S^o(KClO_{4(s)}) + S^o(KCl_{(s)}) - 4\ S^o(KClO_{3(s)})$$

$$= 3(151.0) + (82.6) - 4(143.1) = -36.8\ J\ K^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 144.3\ kJ - 298\ K\ (-0.0368\ kJ\ K^{-1}) = \mathbf{-133.3\ kJ}$$

Reazione spontanea!

Esempio (Valutazione via $\Delta G°_f$)

$$4\ KClO_{3(s)} \rightarrow 3\ KClO_{4(s)} + KCl_{(s)}$$

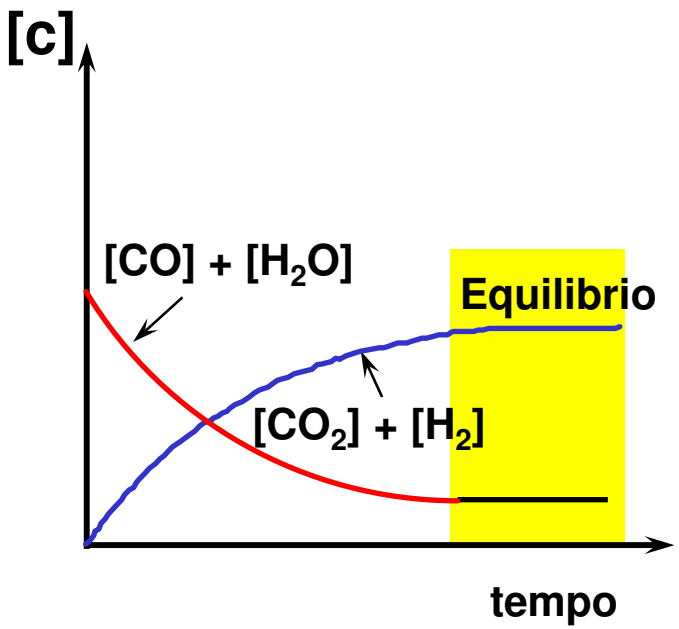
$$\Delta G = \Sigma(n_i \Delta G^o_{f,i}) = 3\ \Delta G^o_f(KClO_{4(s)}) + \Delta G^o_f(KCl_{(s)}) - 4\ \Delta G^o_f(KClO_{3(s)})$$

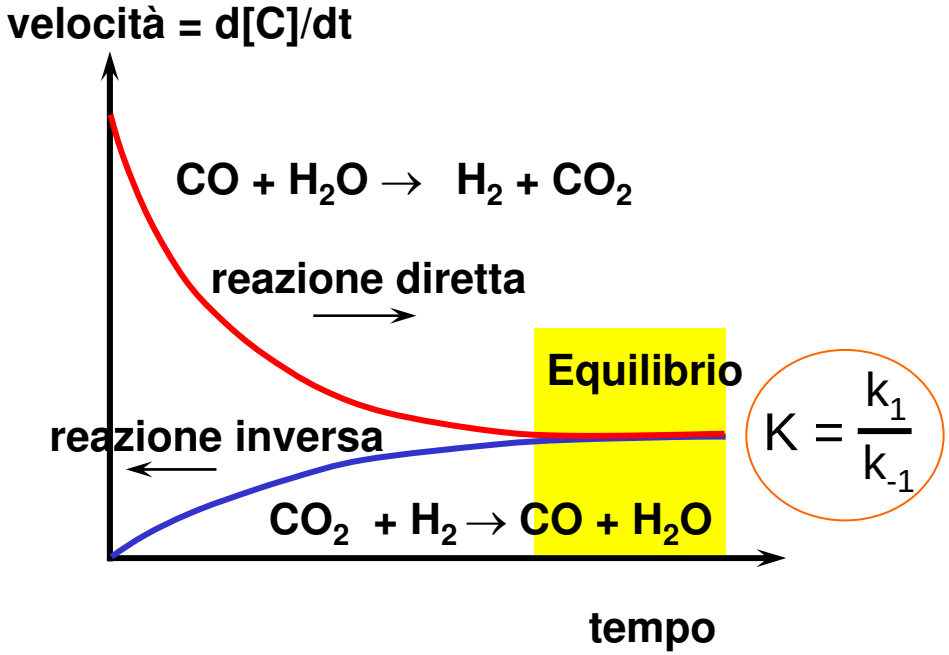
$$= 3(-303.2) + (-409.2) - 4(-296.3)$$

$$= -133.6\ kJ$$

Composizione e Velocità di Reazione in Sistemi Chimici all'Equilibrio

$$H_2O_{(g)} + CO_{(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H_{2\,(g)} + CO_{2\,(g)}$$





Significato dell'Energia Libera

$$G = H - TS \quad \text{ma} \quad H = U + PV \quad \text{per cui} \quad G = U + PV + TS$$

e per variazioni infinitesime si ha :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

nel caso di processi reversibili a temperatura e pressione costante, si semplifica in :

$$dG = dU + PdV - \delta q$$

in quanto

$$TdS_{R.T.} = \delta q$$

(entropia termica); ma dal primo principio

$$dU = - dU_{R.T.} - dU_{R.M.} = \delta q + \delta L \ ,$$

per cui

$$- dG = - \delta L - PdV = dU_{R.M.} - PdV = \text{Lavoro utile}$$

(massima quantità di lavoro estraibile dalla trasformazione)

Equilibrio

All'equilibrio l'entropia del sistema è massima e l'energia libera è minima.

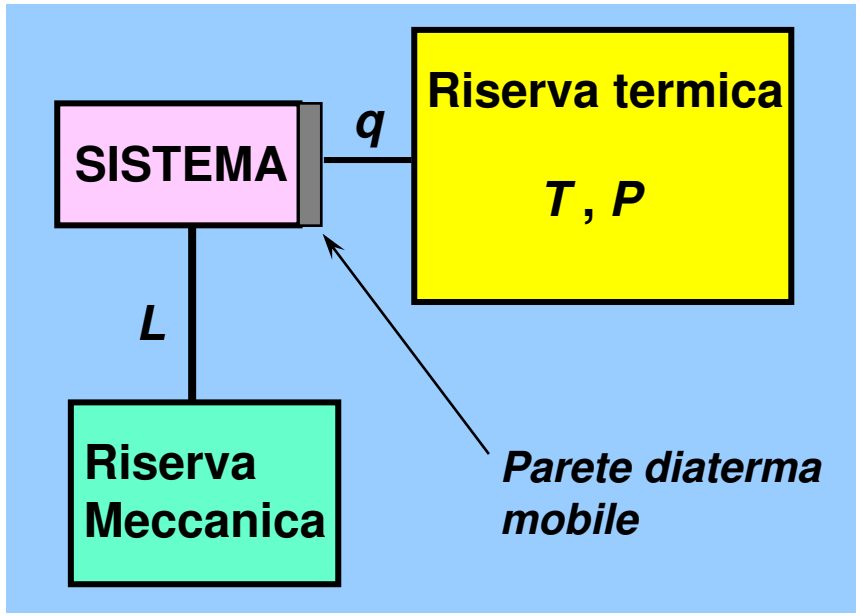
I valori all'equilibrio di ogni parametro interno non vincolato di un sistema a contatto con una riserva termica e una riserva meccanica a pressione costante sono quelli che ottimizzano l'energia libera a *T* e *P* costante.

$$G = G(T, P, n_1, n_2, \ldots n_n)$$

$$dG = -SdT + VdP + \Sigma \mu_i \, dn_i = 0$$

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)$$

Potenziale Chimico



Cosa Spinge le Reazioni Chimiche ad Avvenire?

Si introduce il ***potenziale chimico*** μ_x come la quantità (su basi sperimentali) caratterizzante la tendenza di una molecola a reagire.

$$\mu_R = \mu_{Ro} + RT \ln x_R$$

Costante - ***potenziale chimico standard***, caratteristica della struttura molecolare di R

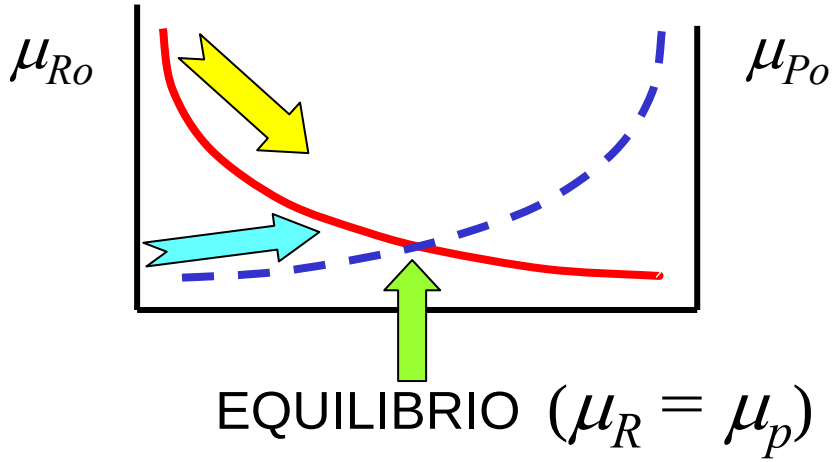
Concentrazione di R nella miscela di reazione in frazione molare $\chi_R = n_R/n_{TOT}$

Se la concentrazione di R diminuisce, anche $\ln \chi_R$ e μ_R diminuiscono (μ_{Ro} è costante!) => diminuisce anche tendenza di R a decomporre.

Equilibrio Chimico

diretta $R \longrightarrow P$ $P \longrightarrow R$ **inversa**

$$\mu_R = \mu_{Ro} + RT \ln x_R \qquad \mu_P = \mu_{Po} + RT \ln x_P$$



Tendenza di **R** a formare **P** è uguale alla tendenza di **P** a decomporre in **R**

$$R \rightleftharpoons P$$

Costante di Equilibrio

$$\mu_R = \mu_P$$

$$\mu_{Ro} + RT \ln x_R = \mu_{Po} + RT \ln x_P$$

$$\frac{1}{RT}\left(\mu_{Ro} - \mu_{Po}\right) = \ln \frac{x_P}{x_R}$$

$$\exp\left(\frac{\left(\mu_{ro} - \mu_{Po}\right)}{RT}\right) \equiv K = \frac{x_P}{x_R}$$

$$K = \frac{x_P}{x_R}$$

K = ***costante di equilibrio***, caratterizza la composizione unica della miscela di reazione che uguaglia la tendenza delle molecole dei reagenti a formare prodotti e quella dei prodotti a decomporre ai reagenti.

Altre Espressioni di *K*

Se *R* & *P* sono gas:

$$P_R = P_{TOT}\, x_R \qquad P_P = P_{TOT}\, x_P$$

$$x_R = \frac{P_R}{P_{TOT}} \qquad x_P = \frac{P_P}{P_{TOT}}$$

$$K = \frac{\dfrac{P_P}{P_{TOT}}}{\dfrac{P_R}{P_{TOT}}} = \frac{P_P}{P_R}$$

$$K = \frac{P_P}{P_R}$$

Se R & P sono in soluzione:

$$x_P = \frac{n_P}{n_{TOT}} = \frac{n_P.V}{n_{TOT}.V} \qquad x_R = \frac{n_R}{n_{TOT}} = \frac{n_R.V}{n_{TOT}.V}$$

$$x_P = \frac{n_P}{n_{TOT}} = \frac{n_P.V}{n_{TOT}.V} = \qquad x_R = \frac{n_R}{n_{TOT}} = \frac{n_R.V}{n_{TOT}.V} =$$

$$= \frac{n_P}{V}\frac{V}{n_{TOT}} = [P]\frac{V}{n_{TOT}} \qquad = \frac{n_R}{V}\frac{V}{n_{TOT}} = [R]\frac{V}{n_{TOT}}$$

$$K = \frac{[P]\dfrac{V}{n_{TOT}}}{[R]\dfrac{V}{n_{TOT}}} = \frac{[P]}{[R]}$$

$$K = \frac{[P]}{[R]}$$

Potenziali Chimici e Costante di Equilibrio

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons c\,C + d\,D$$

$$\mu_A = \mu_{Ao} + RTa\,ln\,x_A$$
$$\mu_B = \mu_{Bo} + RTb\,ln\,x_B$$
$$\mu_C = \mu_{CAo} + RTc\,ln\,x_C$$
$$\mu_D = \mu_{Do} + RTd\,ln\,x_D$$

Tendenza a reagire

Tendenza a regredire

EQUILIBRIO

$$tendenza \rightarrow = tendenza \leftarrow$$
$$(\mu_A + \mu_B) = (\mu_C + \mu_D)$$

Potenziali Chimici e Costante di Equilibrio

$$(\mu_A + \mu_B) = (\mu_C + \mu_D)$$

$$\mu_{Ao} + \mu_{Bo} + RT\left[a\,ln(x_A) + b\,ln(x_B)\right] =$$

$$= \mu_{Co} + \mu_{Do} + RT\left[c\,ln(x_C) + d\,ln(x_D)\right]$$

$$= \frac{(\mu_{Ao} + \mu_{Bo} - \mu_{Co} - \mu_{Do})}{RT} =$$

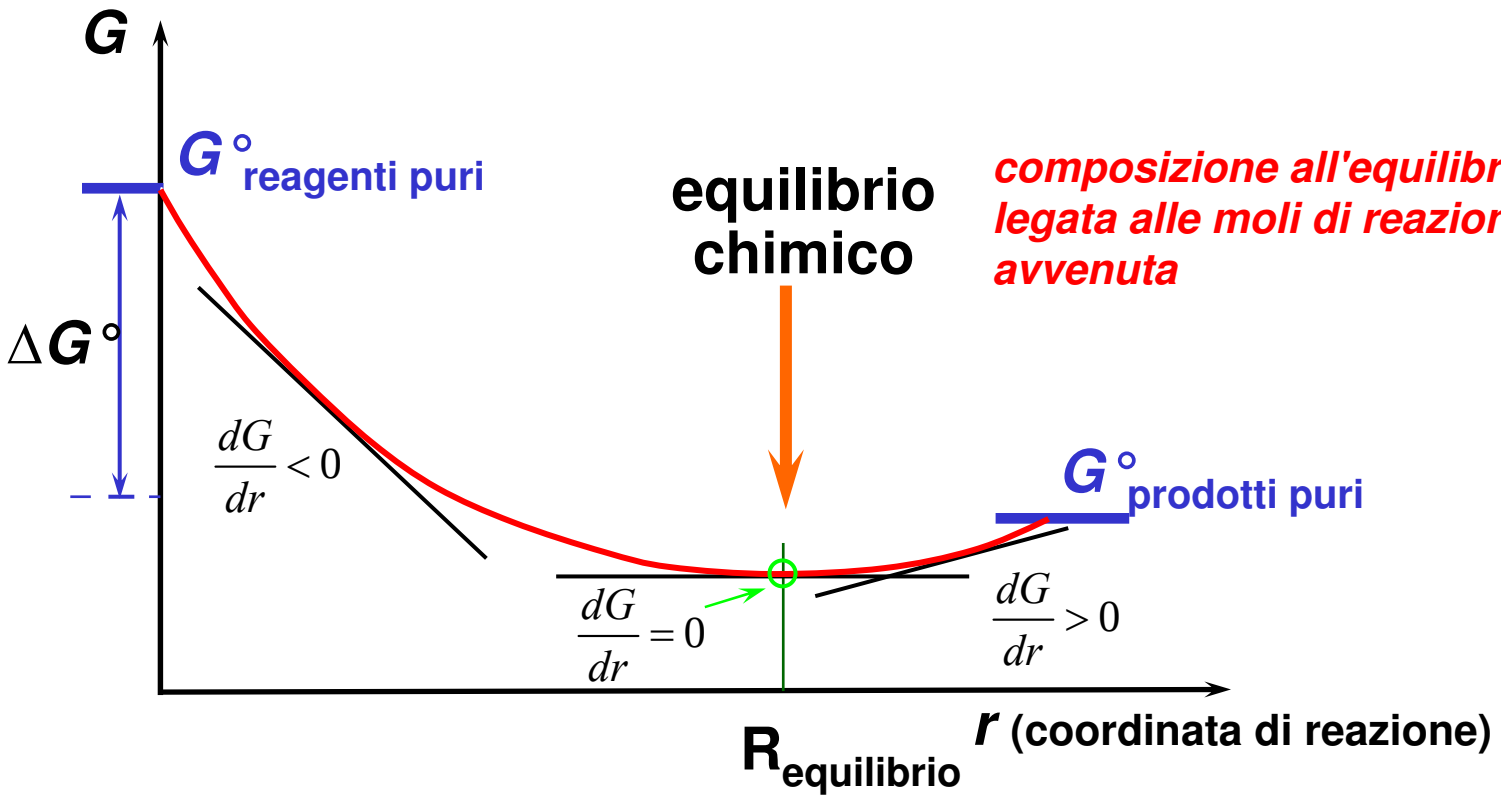
$$= c\,ln(x_C) + d\,ln(x_D) - a\,ln(x_A) - b\,ln(x_B) =$$

$$= ln\left(\frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}\right) = exp\left(\frac{(\mu_{Ao} + \mu_{Bo} - \mu_{Co} - \mu_{Do})}{RT}\right) = K$$

$$K = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$$

Energia Libera e Coordinata di Reazione
(composizione di un sistema chimico all'equilibrio)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq.} \qquad K_{eq.} = f(r_{eq.})$$



Equilibri di Reazione

- **Tutte le reazioni sono soggette ad equilibrio, cioè procedono nelle due direzioni.**

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

- **La K_{eq} quantifica il grado di equilibrio.**

$$K_{eq} = \frac{\prod [\text{Prodotti}]}{\prod [\text{Reagenti}]} = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

Equilibri

Per una reazione chimica:

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

- **Il valore della costante di equilibrio dice in che direzione il processo è energeticamente favorito.**
- **Se $K_{eq} > 1$ la reazione procede spontaneamente verso destra (formazione dei prodotti) C e D.**
- **Se $K_{eq} < 1$ la reazione procede spontaneamente verso sinistra (formazione dei reagenti) A e B.**
- **Se $K_{eq} = 1$ la reazione è all'equilibrio.**

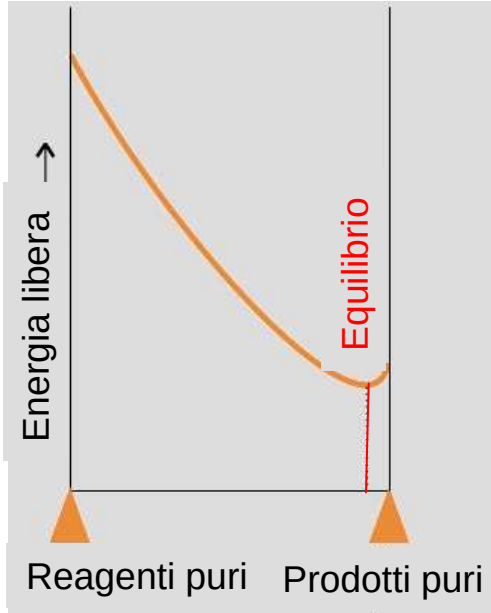
Equilibri Spostati verso i Prodotti

- **Si consideri la reazione dell'etilene con HBr**

$$CH_2{=}CH_2 + HBr \rightleftharpoons CH_3CH_2Br$$

$$K_{eq} = \frac{[CH_3CH_2Br]}{[CH_2{=}CH_2]\cdot[HBr]} = 7.5\cdot10^7$$

(Determinata sperimentalmente)



- **Poiché K_{eq} è alta, la reazione procede nella direzione scritta, e più del 99.99999% di etilene è convertito in prodotti.**
- **Costanti di equilibrio > 10^3 indicano reazioni quasi complete.**

Equilibri

$$Cl_{2(g)} \leftrightarrows 2\,Cl^{\bullet}_{(g)} \qquad K_{eq} = \frac{[Cl]^2}{[Cl_2]} = 1.4 \cdot 10^{-38}$$

A RT si favorisce fortemente il reagente.

$$CO_{(g)} + H_2O \rightleftarrows H_{2(g)} + CO_{2(g)}$$

$$K_{eq} = \frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]} = 5.1 \text{ a } 830\ ^{\circ}C$$

Favorisce lievemente i prodotti

Equilibri ed Energia Libera di Gibbs

- La variazione totale di energia in una reazione è detta variazione di energia libera di Gibbs, ΔG.

- Per una reazione favorevole (spontanea),$\Delta G° < 0$
  - L'energia è emessa. $K_{eq} > 1$

- Per una reazione sfavorevole (non spontanea), $\Delta G° > 0$
  - L'energia è assorbita dall'intorno. $K_{eq} < 1$

Equilibri ed Energia Libera di Gibbs

$$\Delta G^\circ = \sum G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum G^\circ_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{o} \quad K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

dove:

R **= 8.314** $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

T **= Temperatura in Kelvin [*T* (*K*) = *T*(℃) + 273]**

e **= 2.718**

$\ln K_{eq}$ **= logaritmo naturale di** K_{eq}

Energia Libera e Costante di Equilibrio

Reagenti → Prodotti $\Delta G^0 = \sum G^0_{f\,\text{prodotti}} - \sum G^0_{f\,\text{reagenti}}$

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

$$K_{eq} = e^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)}$$

$$K_{eq} = 10^{-\left(\frac{\Delta G^\circ}{2{,}303RT}\right)}$$

ΔG° (kcal/mol)	K_{eq} (25 °C)
30	10^{-22}
10	$4\ 10^{-8}$
1	0.18
0,2	0.71
0	1
- 5	$5\ 10^{3}$
-10	$2.3\ 10^{7}$

Esempio

Calcolare l'energia libera per la reazione:

$$\mathbf{I_2(g) \rightarrow 2I(g)} \quad \textbf{a 1200 } \boldsymbol{K} \quad (K_c = 6.8 \times 10^{-2})$$

Se le concentrazioni di I_2 e I sono rispettivamente 0.026 *M* e 0.0084 *M*,.

Qual'è la direzione spontanea della reazione?

Stechiometria e Costanti di Equilibrio

L'espressione della costante di equilibrio dipende da come l'equazione di reazione è scritta :

$$1/2\ N_{2(g)} + 3/2\ H_{2(g)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} \qquad K_1 = \frac{a_{NH_3}}{a_{N_2}^{1/2} \cdot a_{H_2}^{3/2}}$$

$$N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NH_{3\,(g)} \qquad K_2 = \frac{a_{NH_3}^{2}}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^{3}}$$

$$1/3\ N_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows 2/3\ NH_{3\,(g)} \qquad K_3 = \frac{a_{NH_3}^{2/3}}{a_{N_2}^{1/3} \cdot a_{H_2}}$$

$$2\ NH_{3\,(g)} \rightleftarrows N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \qquad K_4 = \frac{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^{3}}{a_{NH_3}^{2}}$$

$$K_2 = K_1^{\,2} = K_3^{\,3} = 1/K_4$$

Costanti di Reazioni Combinate

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2\,(g)} \qquad K_1 = \frac{a_{CO_2}}{a_C \cdot a_{O_2}}$$

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows H_2O_{\,(g)} + CO_{(g)} \qquad K_2 = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2O}}{a_{CO_2} \cdot a_{H_2}}$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftarrows H_2O_{\,(g)} + CO_{(g)} \qquad K_3 = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2O}}{a_C \cdot a_{O_2} \cdot a_{H_2}}$$

$$K_3 = K_1 \cdot K_2$$

Composizione all'Equilibrio

$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$

Sistema iniziale	Moli reagite	Sistema equilibrio	Pressioni parz.
A	A	A	P_A
α' (moli)	$-\alpha\, r_e$ (moli)	$\alpha' - \alpha\, r_e$ (moli)	$(\alpha' - \alpha\, r_e)\, P/\Sigma$
B	B	B	P_B
β' (moli)	$-\beta\, r_e$ (moli)	$\beta' - \beta\, r_e$ (moli)	$(\beta' - \beta\, r_e)\, P/\Sigma$
C	C	C	P_C
γ' (moli)	$+\gamma\, r_e$ (moli)	$\gamma' + \gamma\, r_e$ (moli)	$(\gamma' + \gamma\, r_e)\, P/\Sigma$
D	D	D	P_D
δ' (moli)	$+\delta\, r_e$ (moli)	$\delta' + \delta\, r_e$ (moli)	$(\delta' + \delta\, r_e)\, P/\Sigma$
moli iniziali		moli all'equilibrio	Pressione tot.
		(Σ)	(P)

Misure e Calcoli di Costanti di Equilibrio

- **La composizione di un sistema all'equilibrio permette la misura della costante di equilibrio a *T* = cost.**

A 298 *K* si hanno le seguenti pressioni parziali per i gas H_2, N_2 e NH_3 :

$$p_{N_2} = 0.080 atm \qquad p_{H_2} = 0.050 atm \qquad p_{NH_3} = 2.60 atm$$

la relativa K_p per la reazione : $N_{2(g)} + 3\ H_{2(g)} \rightleftarrows 2\ NH_{3\,(g)}$

è :

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = \frac{(2.60)^2}{(0.080)\cdot(0.050)^3} = 6.8 \cdot 10^5$$

- **La costante di equilibrio di una reazione è calcolabile dal $\Delta G°$.**

A 298 *K* il $\Delta G°_f$ di NH_3 è -16.67 *kJ/mol*, determinare la k_p.

$\Delta G°$ = 2 (-16.64) - (0.0) - 3 (0.0) = -33.28 *kJ*

$$K_p = e^{-\left(\frac{\Delta G°}{RT}\right)} = 6.8 \cdot 10^5$$

Calcolo della Composizione all'Equilibrio

Stabilire a 298 *K* la frazione di ammoniaca che si dissocia, sapendo che il $\Delta G°_f$ di NH_3 è -16.63 *kJ/mol*.

	$2\,NH_{3\,(g)} \rightleftarrows$	$N_{2(g)} +$	$3\,H_{2(g)}$	Σ_{totale}
Inizio	**2n**	**0**	**0**	**2n**
Equilibrio	**$2n(1-\alpha)$**	**$n\alpha$**	**$3n\alpha$**	**$2n(1+\alpha)$**
Frazione molare	$\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha}{2(1+\alpha)}$	$\frac{3\alpha}{2(1+\alpha)}$	**1**
Pressione parziale	$\frac{(1-\alpha)P}{(1+\alpha)}$	$\frac{\alpha P}{2(1+\alpha)}$	$\frac{3\alpha P}{2(1+\alpha)}$	***P***

$$K_p = \frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2} = \frac{\alpha P}{2(1+\alpha)} \cdot \frac{27\alpha^3 P^3}{8(1+\alpha)^3} \cdot \frac{(1+\alpha)^2}{(1-\alpha)^2 P^2} = \frac{27}{16} \frac{\alpha^4 P^2}{(1-\alpha^2)^2}$$

$\Delta G°$ = (0.0) + 3 (0.0) - (2 (-16.63) = + 33.27 *kJ/mol* **K_p = 1.5 x 10^{-6}**

α = 0.0307 ; ammoniaca dissociata per il 3%.

Espressioni della *K*

$$K_p = \frac{p_C^{\gamma} \cdot p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} \cdot p_B^{\beta}} = \frac{\left[\frac{(\gamma' - \gamma r_e)P}{\Sigma}\right]^{\gamma} \cdot \left[\frac{(\delta' - \delta r_e)P}{\Sigma}\right]^{\delta}}{\left[\frac{(\alpha' - \alpha r_e)P}{\Sigma}\right]^{\alpha} \cdot \left[\frac{(\beta' - \beta r_e)P}{\Sigma}\right]^{\beta}}$$

$$K_p = K_\chi \cdot P^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)} \longleftarrow \Delta$$

Costante delle frazioni molari

$$K_f = \frac{f_C^{\gamma} \cdot f_D^{\delta}}{f_A^{\alpha} \cdot f_B^{\beta}}$$

Costante delle fugacità

$$K_c = \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

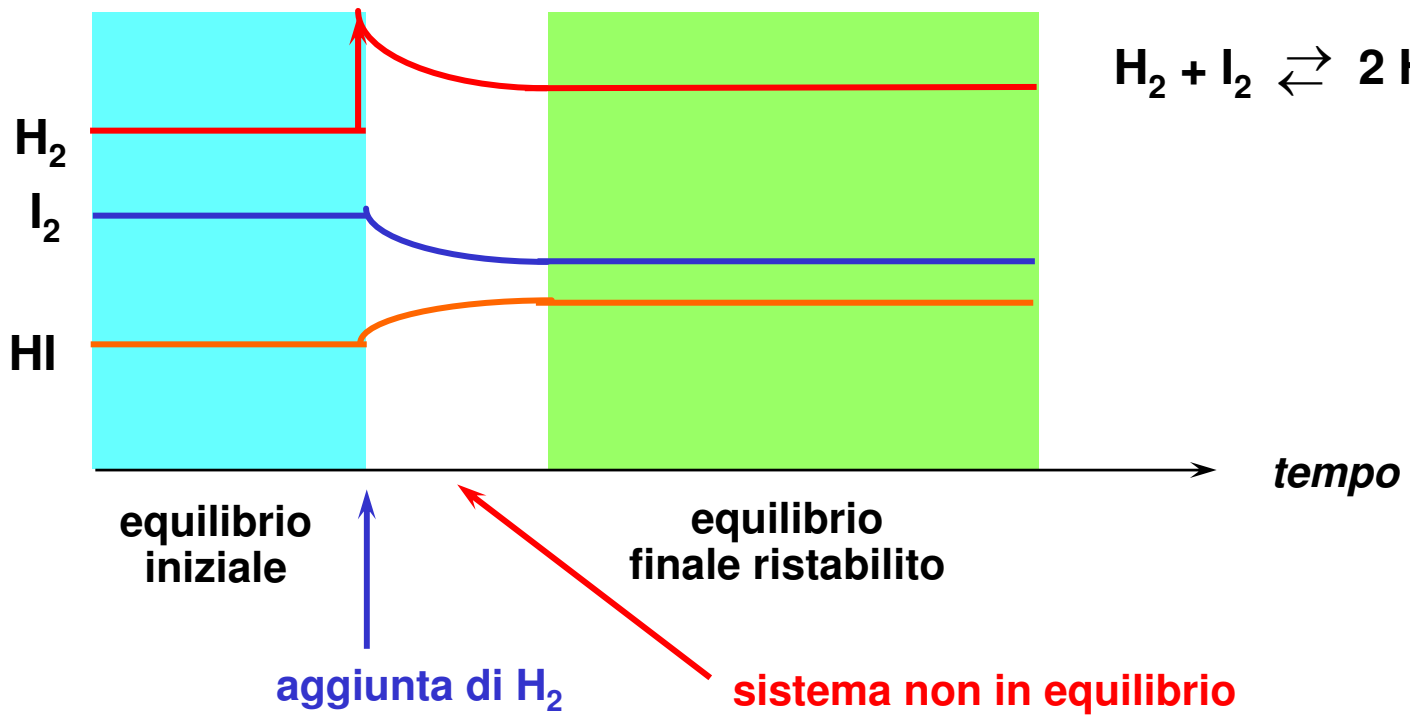
Costante delle conc.

$$K_a = \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

Costante delle attività

Effetto delle Condizioni sull'Equilibrio (Principio di Le Chatelier)

Se viene modificata una qualsiasi delle condizioni che influenzano l'equilibrio (Pressione, Temperatura, Composizione), il sistema reagisce spostando l'equilibrio per minimizzare la variazione.



Effetto della Pressione su $K_{eq.}$ per Gas Ideali

$$K_p = \frac{p_C^{\gamma} \cdot p_D^{\delta}}{p_A^{\alpha} \cdot p_B^{\beta}} = \frac{\chi_C^{\gamma} \cdot \chi_D^{\delta}}{\chi_A^{\alpha} \cdot \chi_B^{\beta}} = K_\chi P^{(\gamma+\delta-\alpha-\beta)}$$

Δ

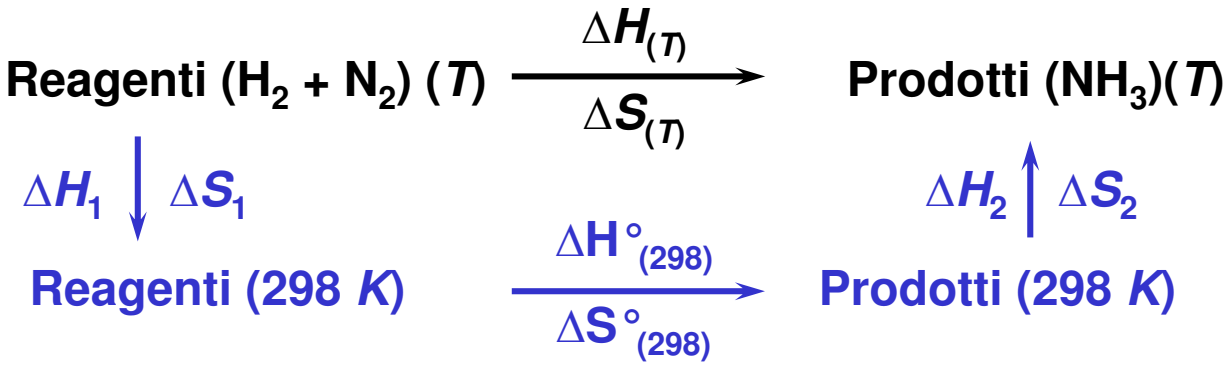
per reazioni con $\Delta = 0$ $K_p = K_\chi$ equilibrio non influenzato da P

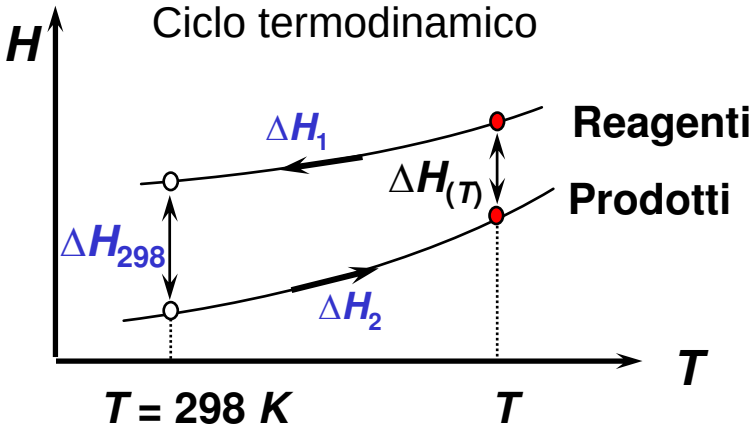
per reazioni con $\Delta > 0$ K_χ deve diminuire per un incremento di P per fra rimanere K_p inalterata. La reazione retrocede aumentando P.

per reazioni con $\Delta < 0$ K_χ deve aumentare per un incremento di P per fra rimanere K_p inalterata. La reazione forma più prodotti per un aumento di P

Per la reazione di sintesi dell'ammoniaca : $N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$ poiché $\Delta = -2$, la reazione è favorita da un aumento della pressione, su scala industriale si opera a 400 *atm* di pressione.

Effetto della Temperatura su ΔH e ΔS





$$\Delta H_{(T)} = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$
$$= \Delta H_1 + \Delta H°_{(298)} + \Delta H_2$$
$$= \Delta H° + \int c_{p(r)}\,dT - \int c_{p(p)}\,dT$$
$$= \Delta H° + \int \Sigma \nu_i c_{p(i)}\,dT$$

$$\Delta S_{(T)} = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$
$$= \Delta S° + \Sigma \nu_i c_{p(i)} \ln(T/298)$$

Effetto della Temperatura sull'Equilibrio

Per una reazione a pressione costante deve essere :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 = -RT\,ln\,K_{eq}$$

da cui

$$ln\,K_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

che derivata rispetto a T con $\Delta H°$ e $\Delta S°$ poco dipendenti dalla T :

$$\frac{d\,ln\,K_{eq}}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Equazione di van't Hoff

per piccole variazioni di temperatura $\Delta H° = \Delta H \cong$ cost. si ricava integrando :

$$ln\frac{K_{eq(2)}}{K_{eq(1)}} = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

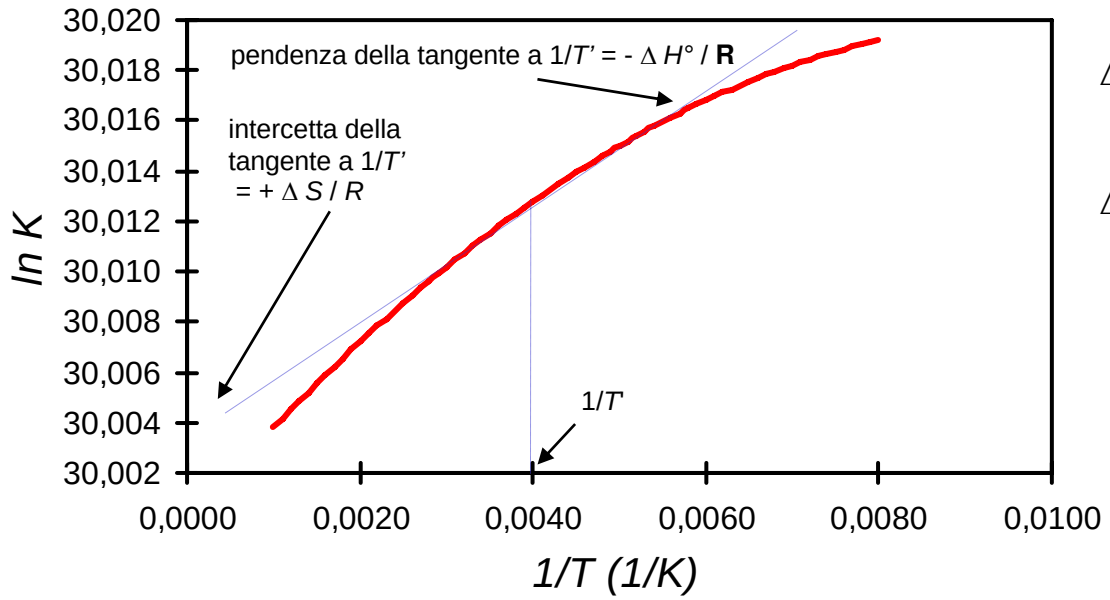
Altri equilibri sono descritti da analoghe relazioni (Es. Clapeyron)

se $\Delta H° > 0$	***K* cresce con *T*** **(reazioni esotermiche meno favorite ad alta temperatura)**
se $\Delta H° < 0$	***K* diminuisce aumentando *T*** **(reazioni endotermiche più favorite ad alta temperatura)**

Effetto della Temperatura sull'Equilibrio (2)

Si noti che poiché: $\ln K_T = \frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

un grafico di $\ln K_T$ rispetto a $1 / T$ permetterebbe di determinare $\Delta S°$ e $\Delta H°$ a certe temperature dall'intercetta e dalla pendenza, rispettivamente, delle tangenti alla curva a tale temperatura :



$\Delta S°_T$ = + R x (intercetta della tangente a T)

$\Delta H°_T$ = - R x (pendenza della tangente a T)

Come sarebbe questo grafico se $\Delta S°$ e $\Delta H°$ fossero indipendenti dalla temperatura?

POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Bilanci di Energia - Termochimica

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Termochimica: Flusso di Energia e Trasformazioni Chimiche

- **Forme di Energia e loro Interconversioni**
- **Leggi della Termodinamica**
- **Entalpia: Calori di Reazione e Trasformazioni chimiche**

Calore e Trasformazioni

Le trasformazioni chimiche e fisiche implicano frequentemente il guadagno o la perdita di CALORE

Per es. $NaCl_{(aq)} + KBr_{(aq)} \rightarrow$ **si raffredda**

$H_2SO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow$ **CALORE**

} *Trasformazioni Fisiche*

$H_2SO_{4(aq)} + C_6H_{12}O_{6(s)} \rightarrow$ **prodotti** + **CALORE**

"CALORE" + H_2O + $CO_2 \rightarrow$ **"**CH_2O**"** + O_2

} *Trasfor. Chimiche*

Il CALORE è una forma di ENERGIA.

Energia Cinetica

Energia cinetica = energia di movimento

$KE = 1/2\ mv^2$

m = massa

v = velocità

Energia Potenziale

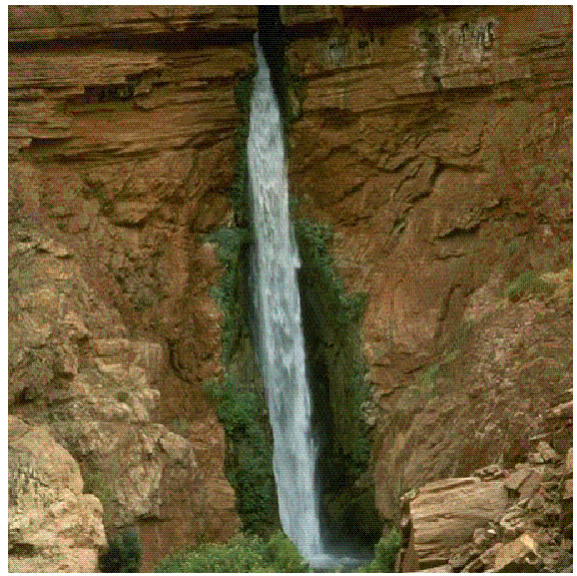
Energia di posizione o energia stoccata

$PE = m \cdot g \cdot h$

m = massa

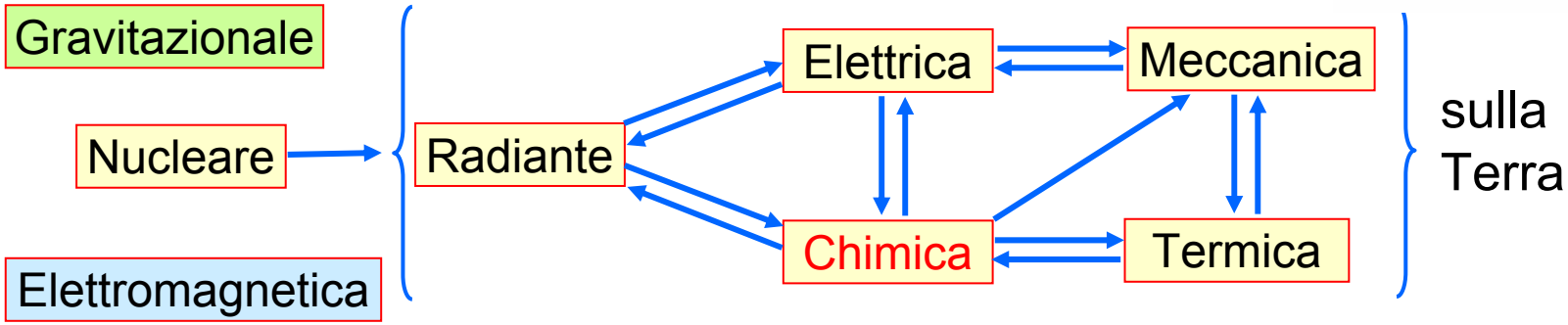
g = costante gravitazionale

h = altezza



Energia – Forme e Qualità

- L'energia è la capacità di compiere un lavoro. (**L'energia è la valuta comune di tutti gli aspetti della vita fisica**)
- *Lavoro è l'atto che produce un cambiamento di configurazione di un sistema.*
- L'energia si presenta in diverse forme:



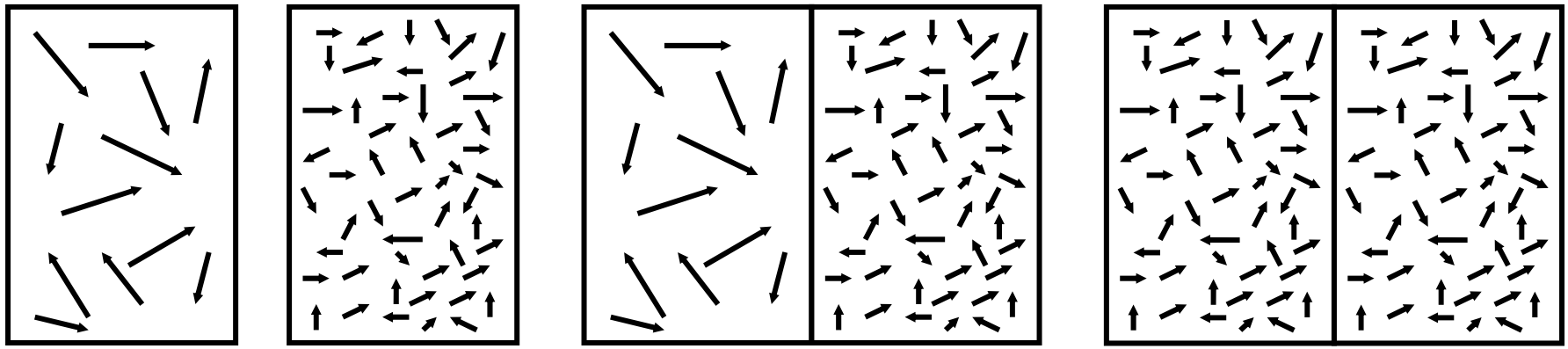
L'**energia chimica**, ovvero quella liberata nella rottura e formazione di legami fra gli atomi attraverso le reazioni chimiche, è quella che riveste la maggiore influenza sulle attività umane. Curiosamente è presente nell'Universo in quantità trascurabile rispetto alle altre.

Calore = Energia Cinetica

Il calore "fluisce" dall'oggetto caldo a quello freddo

→ = Alta *KE*

→ = Bassa *KE*



CALDO FREDDO

Se messi a contatto...

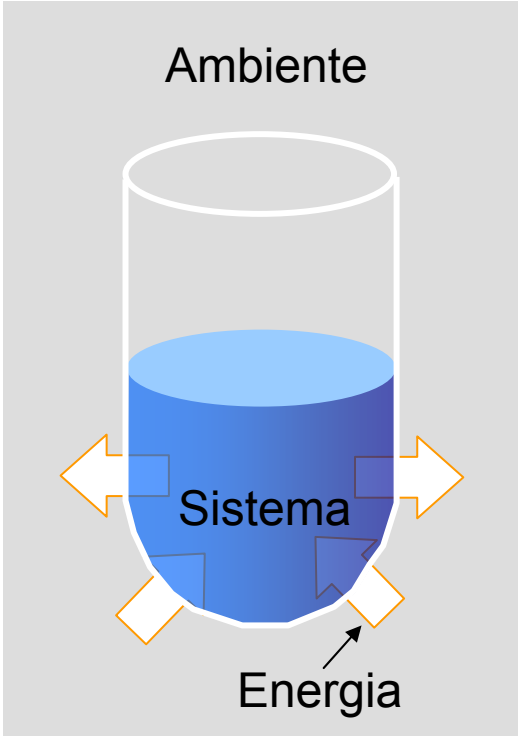
Le collisioni trasferiscono KE dal caldo al freddo fino ad uguagliarsi

Definizioni Termochimiche

Sistema: Parte dell'Universo le cui variazioni si stanno misurando.

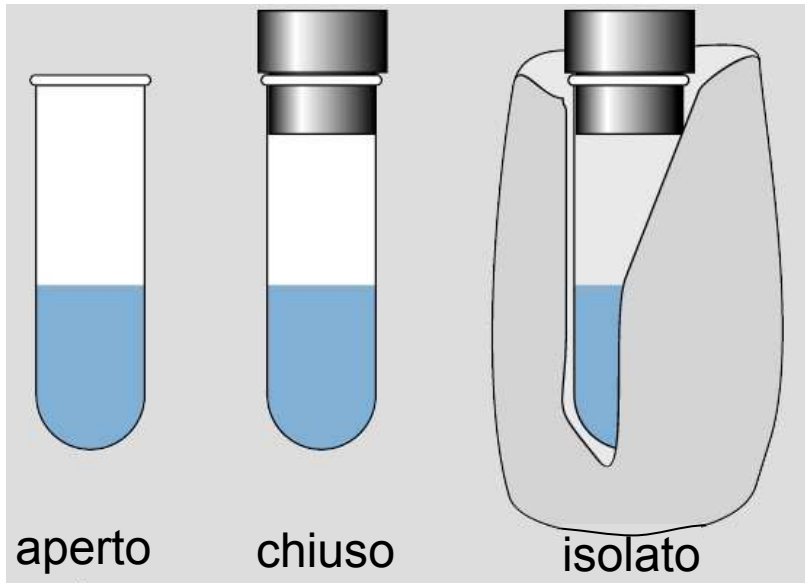
Ambiente : Tutto ciò che è rilevante per la variazione è definito come "ambiente".

Energia Interna : La somma dell'energia cinetica e potenziale di tutte le particelle nel sistema.



Sistema e Ambiente

- I sistemi aperti scambiano materia ed energia.
- I sistemi chiusi scambiano solo energia.
- I sistemi isolati non scambiano nulla - adiabatici.



Definizioni (cont.)

Energia (*U*) : E' la capacità di compiere lavoro o trasferire calore.

Calore (*q*) : E' l'energia termica trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di differenze di temperatura.

Altre forme di energia: luminosa, elettrica, cinetica, potenziale

Lavoro (*w*): L'energia trasferita tra il sistema e l'ambiente come risultato di una forza che opera su una distanza.

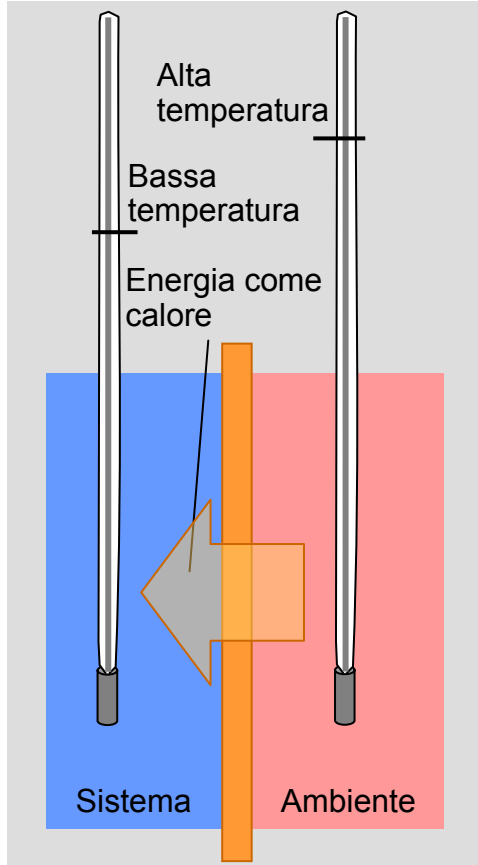
$$lavoro = forza \; x \; \text{distanza}$$

L'energia totale trasferita tra il sistema e il suo ambiente:

$$\Delta U = q + w$$

Calore e Lavoro

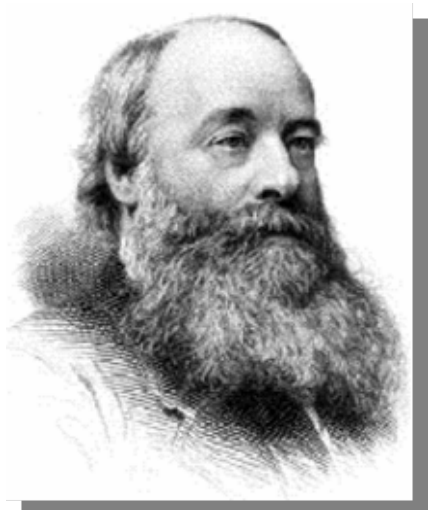
- Il calore fluisce dal caldo al freddo.
- Si può cambiare l'energia di un sistema in tre modi:
  - Variare la quantità di materia.
  - Riscaldare o raffreddare il sistema.
  - Compiere lavoro



Unità dell'Energia

1 caloria = calore richiesto per alzare la temperatura di 1.00 *g* di H_2O di 1.0 °C.

1000 *cal* = 1 kilocaloria = 1 *kcal*



James Joule
1818-1889

Unità SI - Joule

4.18 *joule* = 1 *cal*

joule (*J*) = *N m* = *kg* $m^2 s^{-2}$

- Tutti i tipi di attività fisiche si possono valutare in termini di energia:
  - Combustione di 1 m^3 di gas naturale = 3.7×10^7 *J*
  - Lavoro fisico umano (1 ora di duro lavoro) = 2.5×10^6 *J*
  - Produzione di un prodotto (Energia in un veicolo) = 7×10^7 *J* kg^{-1}
- Ma anche i consumi:
  - Televisione: 90 *watt*, 4 ore al giorno = 4.7×10^8 *J*

Energia e Regimi Socio-ecologici nella Storia Umana

	uso annuale pro capite	
	Energia	Materiali
Metabolismo umano di base (immissione di biomasse via nutrizione)	3.5 *GJ*	1 *t*
Cacciatori-raccoglitori (uso incontrollato dell'energia solare)	10-20 *GJ*	2-3 *t*
Società Agricola (uso controllato dell'energia solare)	60-80 *GJ*	4-5 *t*
Società Industriale/Tecnologica (uso di energia fossile)	250 *GJ*	20-22 *t*

Fonti di Energia Usate dall'Uomo

La maggior parte dell'energia usata dall'uomo è ricavata da varie fonti, alcune primarie, altre derivate da queste.

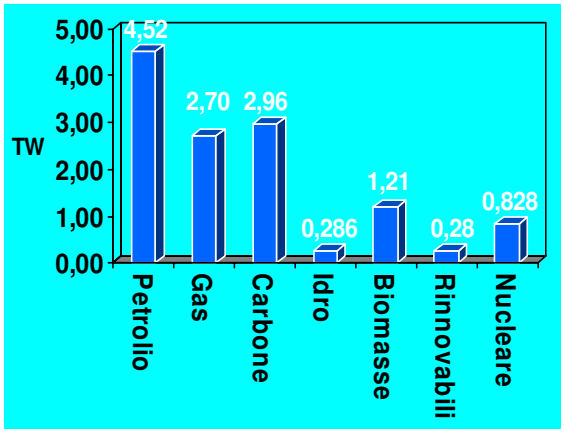
- *Fonti Primarie:*
  - Energia solare
  - Energia lunare
  - Energia geo
    - Geotermica
    - Nucleare

- *Fonti Derivate:*
  - **Primo ordine**
    - **Combustibili Fossili**
    - Biomasse
    - Cadute d'Acqua
    - Maree
    - Vento
    - Onde
  - **Secondo ordine**
    - Elettricità
    - Animale
    - Umana

Valori medi della distribuzione dei consumi di energia (in TW)

Totale: 13.0 ,
U.S.A.: 3.3 ,
Italia : 0.25

(TW = Tera watt)



Sistemi Isolati

- Non si può compiere lavoro o riscaldare un sistema isolato.

$$q = 0,\ w = 0,\ \Delta U = 0$$

- Questa costituisce il fondamento della Legge di Conservazione dell'Energia. Non si può creare né distruggere l'energia.
- Esclude che si possano costruire macchine dal moto perpetuo.

L'energia interna di un sistema isolato è costante

Energia Interna

- L'energia totale di un sistema è l'energia interna.
- L'energia interna è la somma di:
  - energia cinetica
  - energia potenziale
- Si misurano le differenze di energia di un sistema.

$$\Delta U = U_{finale} - U_{iniziale}$$

Diagrammi Energetici

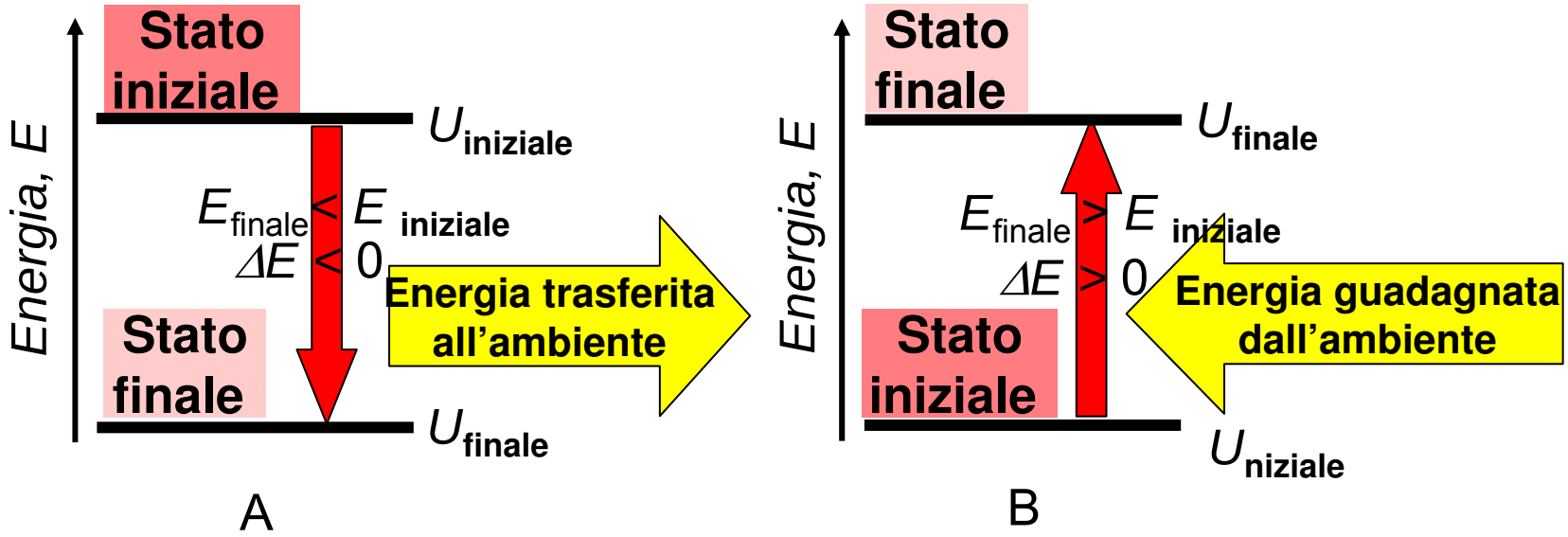
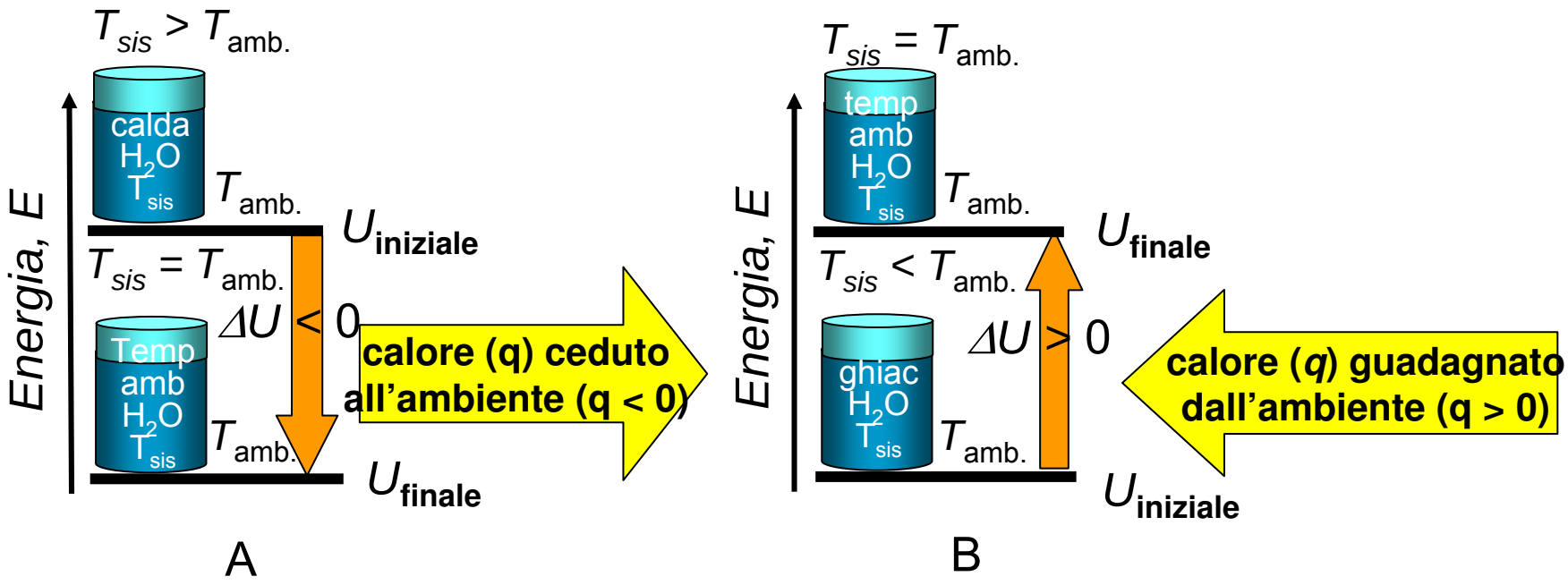


Diagramma Energetico per il trasferimento dell'energia interna (U) tra un sistema e il suo ambiente.

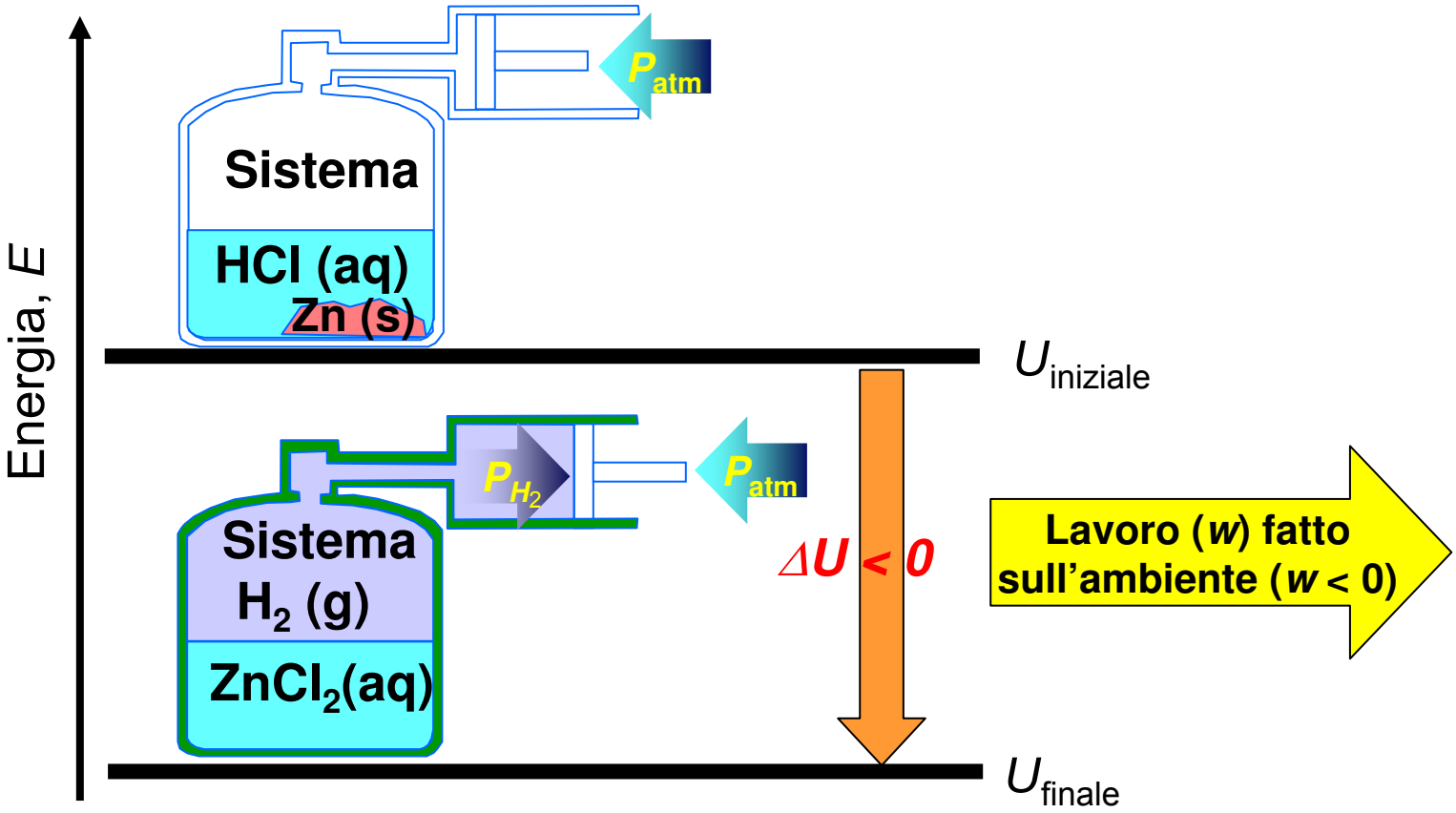
Un Sistema che Trasferisce Energia solo come Calore (a Volume Costante)



Per un sistema che trasferisce energia solo come calore, $w = 0$, e

$$\Delta U = q$$

Un Sistema che Perde Energia solo come Lavoro



Lavoro *PV*

Tutte le volte che si ha una variazione $\Delta(PV)$, si è fatto del lavoro. Se la pressione è costante, sarà $\Delta(PV) = P\Delta V$.

Forza = massa x *accelerazione* $\quad P = \dfrac{forza}{area}$

$\rightarrow kg \cdot \dfrac{m}{s^2}$ $\qquad = \dfrac{kg \cdot m/s^2}{m^2} = \dfrac{kg}{m \cdot s^2}$

Lavoro = forza $\times$ *distanza*

$\rightarrow kg \cdot \dfrac{m^2}{s^2}$ $\qquad P\Delta V = \dfrac{kg}{m \cdot s^2} \cdot m^3 = kg\,\dfrac{m^2}{s^2}$

Le unità del lavoro $P\Delta V$ si accordano con le unità del lavoro.

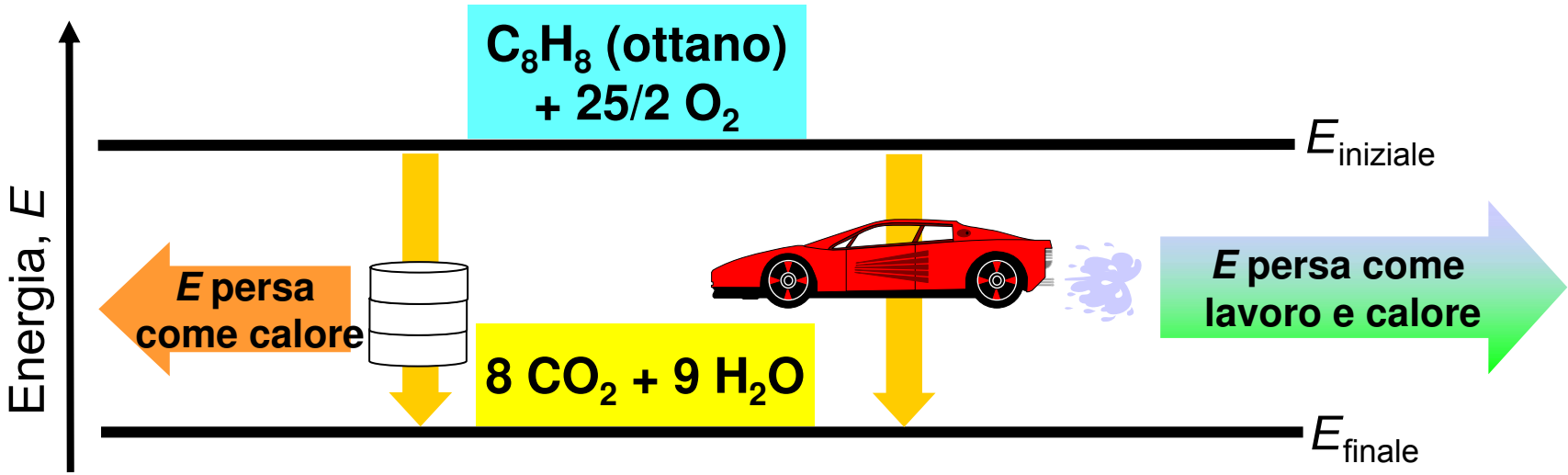
Convenzioni* sui Segni di *q*, *w*, e ΔE

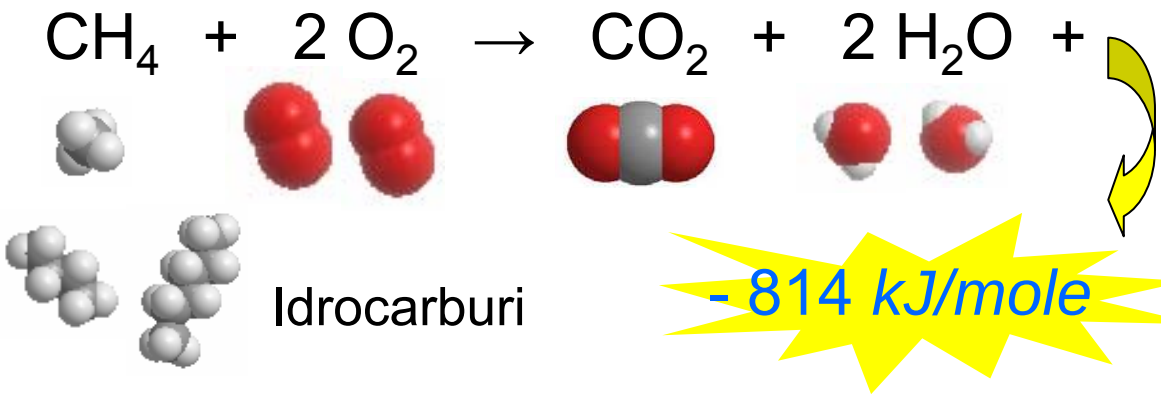
q	+	*w*	=	ΔU
+		+		+
+		-		**Dipende dall'entità di *q* e *w***
-		-		**Dipende dall'entità di *q* e *w***
-		-		-*

*Per *q* = + il sistema ***guadagna*** calore; *q* = - il sistema ***perde*** calore.

Per *w* = + il lavoro è fatto ***sul*** sistema; - il lavoro è fatto ***dal*** sistema.

Due Vie Differenti per la Variazione Energetica di un Sistema





Combustibili:

- Diesel – $C_{14}H_{30}$
- Benzina – C_8H_{18}
- Propano – C_3H_8
- Metanolo – CH_3OH
- Metano – CH_4

Esercizi

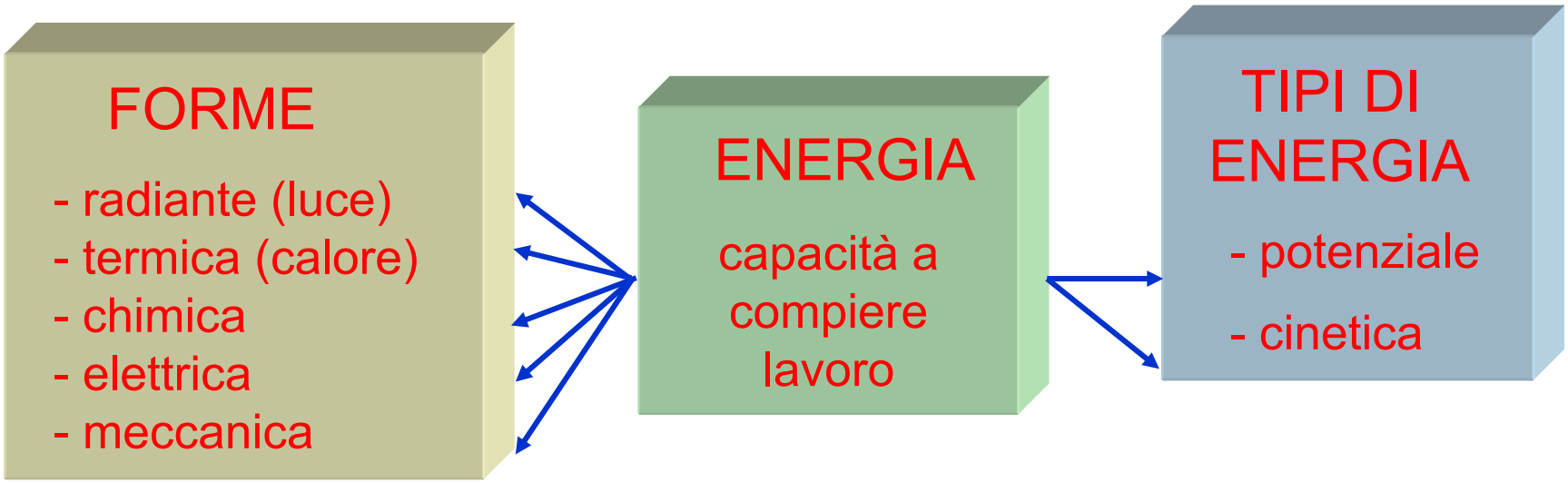
Un campione di gas viene scaldato in un cilindro, impiegando 550 *kJ* di calore. Un pistone comprime il gas, fornendo 700 *kJ* di lavoro. Quale è la variazione di energia interna del gas nel corso del processo?

Calcolare il lavoro per un sistema che assorbe 150 *kJ* di calore in un processo in cui l'aumento di energia interna è di 120 *kJ*. Il lavoro è fatto sul o dal sistema in questo processo?

Prima Legge della Termodinamica (Legge della Conservazione dell'Energia)

"L'Energia Totale dell'Universo è Costante"

$$\Delta E(universo) = \Delta E(sistema) + \Delta E(ambiente) = 0$$



Variazione di Entalpia = ΔH

*L'**Entalpia** è* definita come l'energia interna del sistema *più* il prodotto della sua pressione per il volume.

$$H = U + PV$$

L'Entalpia è utile per descrivere le variazioni energetiche nelle trasformazioni fisiche o chimiche a pressione atmosferica costante.

$$\Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$$

Usando $\Delta U = q + w$

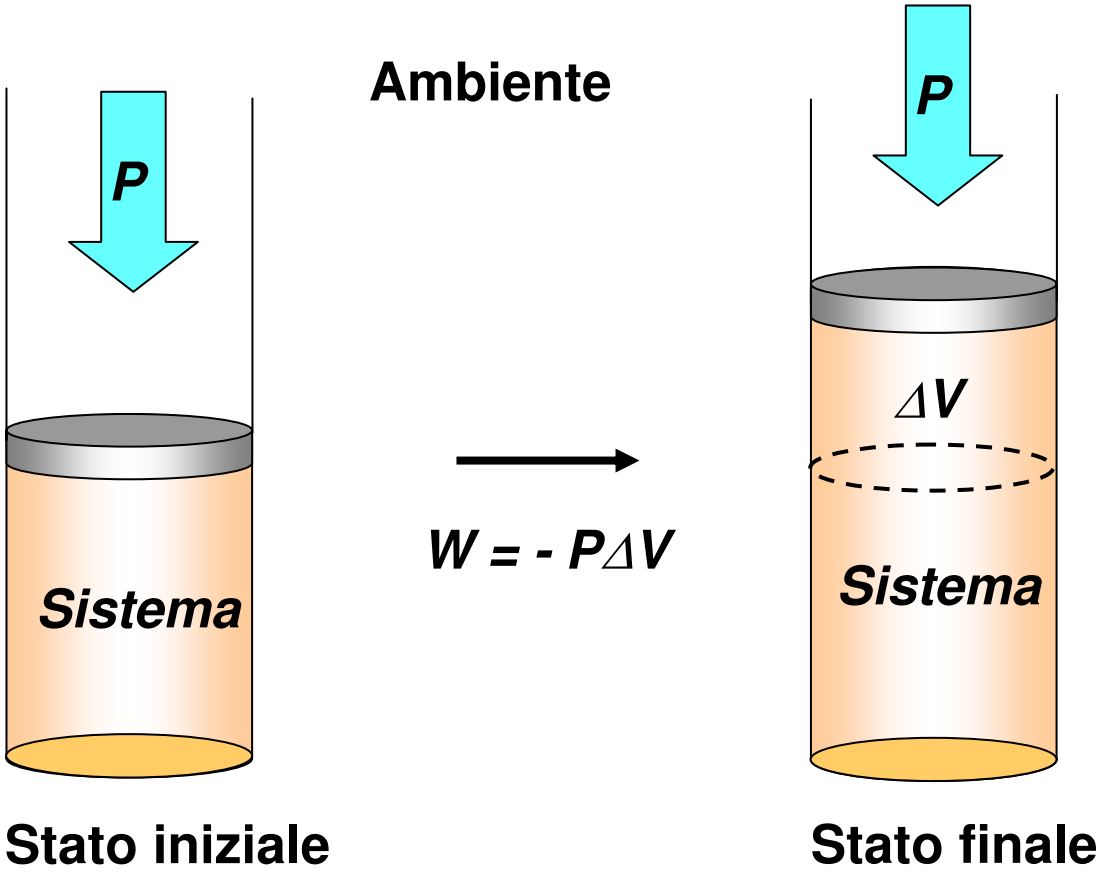
$= q - P\Delta V$

$\Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V$

$= q_p$

La variazione di entalpia è uguale al calore perso o guadagnato a pressione costante.

Lavoro Pressione - Volume



Confronto ΔH e ΔU

Se si può trascurare il lavoro *PV*, allora $\Delta H = \Delta U$.

Esempi:

a) Reazioni che non implicano gas.

$2\ KOH(aq) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow K_2SO_4\ (aq) + H_2O\ (l)$

b) Reazioni senza variazioni di quantità di gas.

$N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ NO\ (g)$

c) Reazioni con variazione di quantità di gas, ma in cui il calore trasferito supera di molto il prodotto PΔV.

$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (g)$

$\Delta H = -\ 483.6\ kJ$ $\qquad\qquad$ $\Delta U = \Delta H - P\ \Delta V$

$P\Delta V = -\ 2.5\ kJ = -\ 483.6\ kJ + (-\ 2.5\ kJ)$

$= -\ 481.1\ kJ$

Processi Esotermici e Endotermici

L'entalpia di una reazione (o calore di reazione) è data da:

$$\Delta H_{rxn} = H_{finale} - H_{iniziale} = H_{prodotti} - H_{reagenti}$$

Il segno di ΔH indica se il calore è stato assorbito o ceduto dalla reazione.

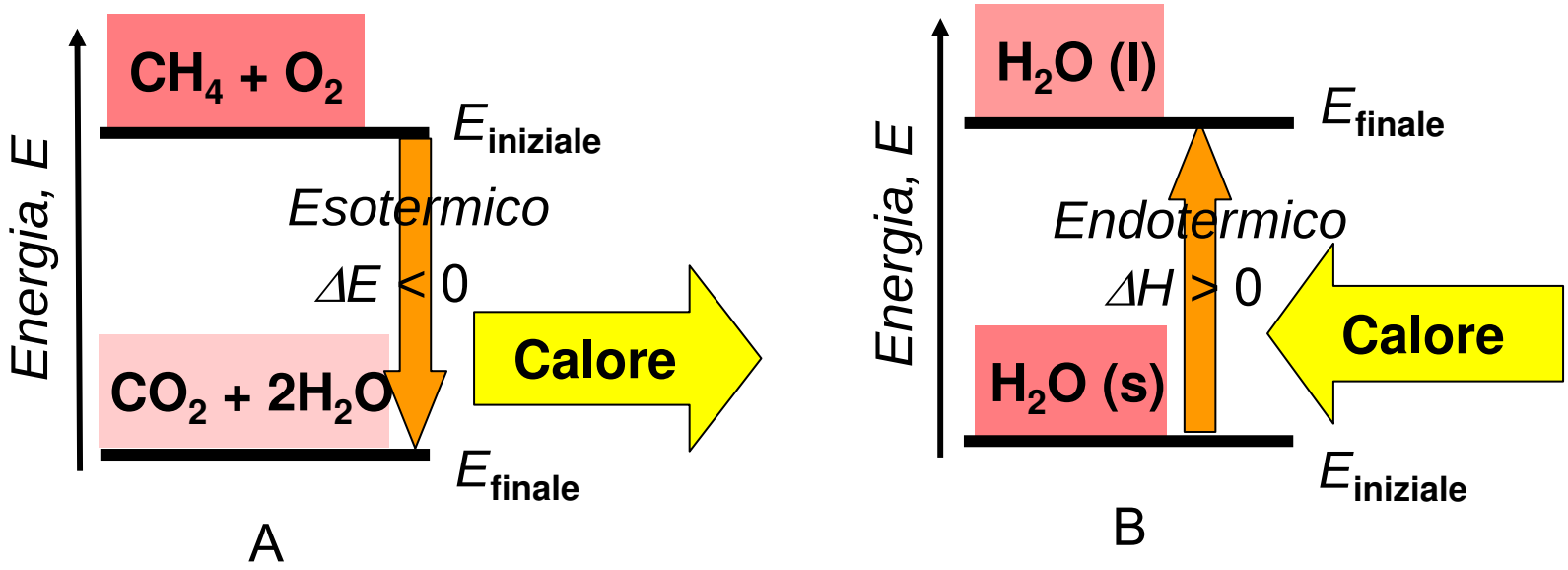
$$CH_4\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + H_2O\,(g) + \text{calore}$$

Reazioni Esotermiche ed Endotermiche :

Esotermiche: $H_{finale} < H_{iniziale}$ ($\Delta H < 0$)

Endotermiche: $H_{finale} > H_{iniziale}$ ($\Delta H > 0$)

Diagrammi di Entalpia per Processi Esotermici ed Endotermici



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

Diagrammi Entalpici e Determinazione del Segno di ΔH

Problema: Determinare il segno di ΔH e stabilire se la reazione è esotermica o endotermica. Tracciare un diagramma entalpico.

a) $CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O(g) + 814\ kJ$

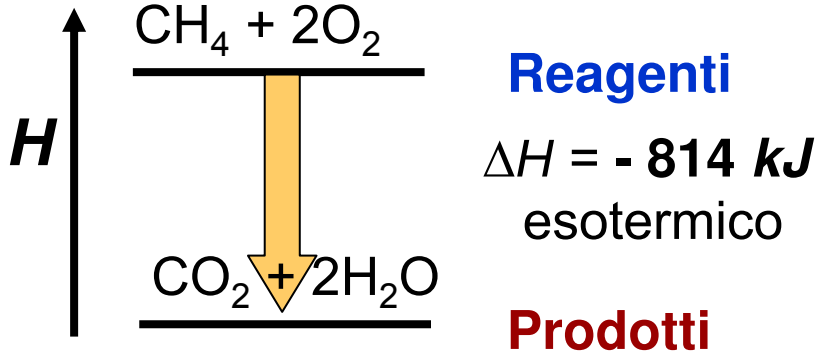
b) $Ba(OH)_2 \cdot 2H_2O\,(s) + 2\,NH_4SCN\,(s) + 62\ kJ \rightarrow Ba(SCN)_2\,(aq) + 2\,NH_3\,(g) + 4\,H_2O\,(l)$

***Piano*:** Si analizzano le due equazioni per vedere se nella reazione il calore è un prodotto (processo esotermico) o un reagente (endotermico). Per reazioni esotermiche, i reagenti stanno sopra i prodotti sul diagramma energetico, mentre succede l'inverso per reazioni endotermiche.

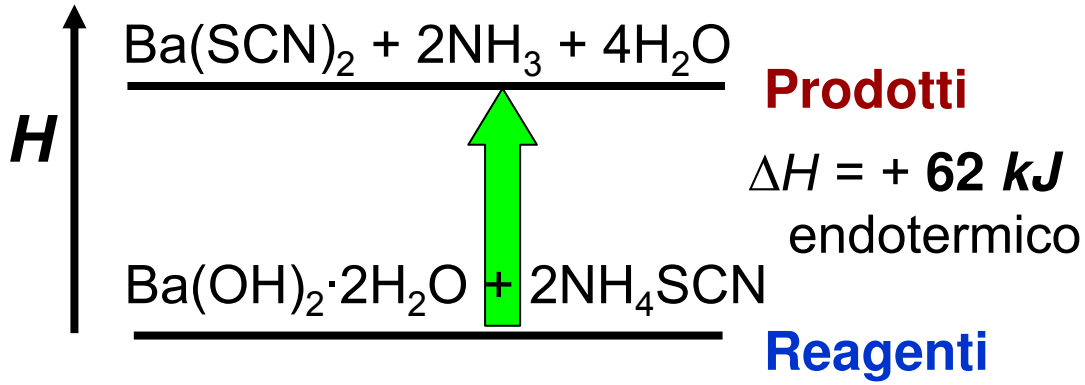
Diagrammi Entalpici e Determinazione del Segno di ΔH

Soluzione:

a) Il calore è dalla parte dei prodotti per cui il processo è esotermico e il ΔH è negativo.



b) Il calore è dal lato dei reagenti, per cui la reazione è endotermica e il ΔH è positivo.



Particolari ΔH di Reazione

Quando una mole di una sostanza si combina con l'ossigeno bruciando, il calore di reazione è il **calore di combustione (ΔH_{comb}):**

$$C_3H_8\,(g) + 5\,O_2\,(g) \rightarrow 3\,CO_2\,(g) + 4\,H_2O\,(g) \qquad \Delta H = \Delta H_{comb}$$

Quando una mole di una sostanza si produce dai suoi elementi, il calore di reazione è il **calore di formazione (ΔH_f) :**

$$Ca\,(s) + Cl_2\,(g) \rightarrow CaCl_2\,(s) \qquad \Delta H = \Delta H_f$$

Quando una mole di una sostanza fonde, la variazione di entalpia è il **calore di fusione (ΔH_{fus}) :**

$$H_2O\,(s) \rightarrow H_2O\,(l) \qquad \Delta H = \Delta H_{fus}$$

Quando una mole di una sostanza vaporizza, la variazione di entalpia è il **calore di vaporizzazione (ΔH_{vap}) :**

$$H_2O\,(l) \rightarrow H_2O\,(g) \qquad \Delta H = \Delta H_{vap}$$

Contributi all'Energia Cinetica e Potenziale

1. ***Contributi all'Energia Cinetica***

   Movimento delle molecole nello spazio, E_k (traslazione)

   Rotazione delle molecole, E_k (rotazione)

   Vibrazioni di atomi legati, E_k (vibrazione)

   Movimento degli elettroni in ciascun atomo, E_k (elettronica)

2. ***Contributi all'Energia Potenziale***

   Forze tra gli atomi legati che vibrano, E_P (vibrazione)

   Forze tra nuclei ed elettroni e tra gli elettroni in ogni atomo, E_P (atomica)

   Forze tra i nuclei e le coppie elettroniche condivise in ogni legame, E_P (legame)

Componenti dell'Energia Interna

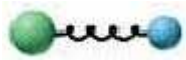
E_k (traslazione)

E_k (rotazione)

E_k (vibrazione)

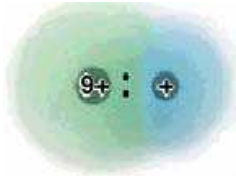
E_k (elettronica)

A - Contributi all'energia cinetica (E_K)

E_P (vibrazione) 

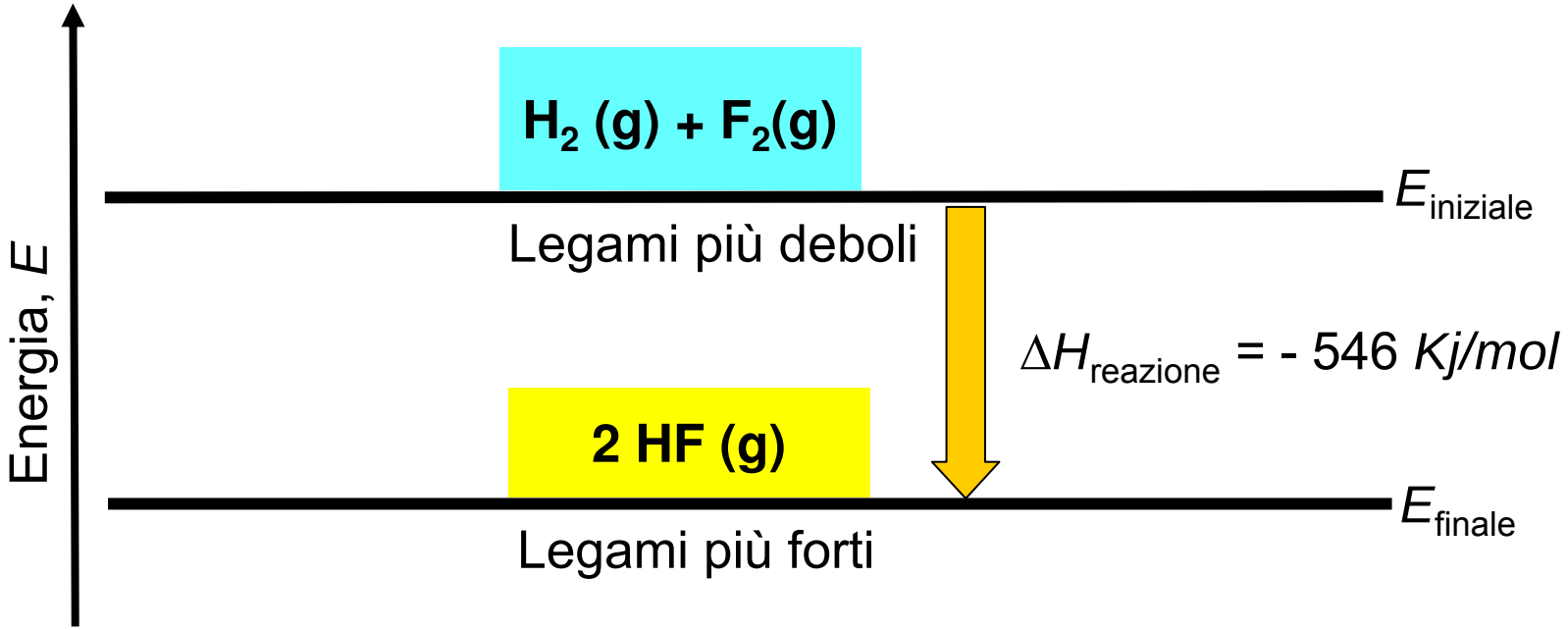
E_P (atomica)

E_P (nucleare)

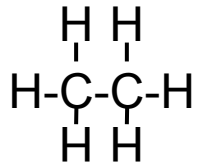
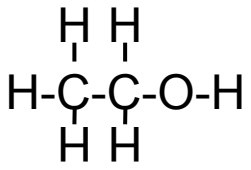
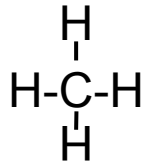
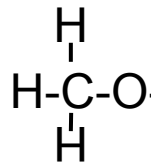
E_P (legame) 

B - Contributi all'energia potenziale (E_P)

ΔH e Energia di Legame



Calore di Combustione (ΔH_{comb}) di Alcuni Composti Organici

Nome Formula	Formula di struttura	Somma legami C-C e C-H	Somma legami C-O e O-H	ΔH_{comb} (*kJ/mol*)	ΔH_{comb} (*kJ/g*)
Composti a due atomi di Carbonio					
Etano (C_2H_6)		7	0	- 1560	- 51.88
Etanolo (C_2H_5OH)		6	2	- 1367	- 29.67
Composto ad un atomo di carbonio					
Metano (CH_4)		4	0	- 890	- 55.5
Metanolo (CH_3OH)		3	2	- 727	-22.7

Calori di Combustione di Alcuni Grassi e Carboidrati

Sostanza	ΔH_{comb} (*kJ/mol*)
Grassi	
Olio Vegetale	37.0
Margarina	30.1
Burro	30.0
Carboidrati	
Saccarosio	16.6
Riso	14.9
Sciroppo di Mele	10.4

Termochimica:

Flusso di Energia e Trasformazioni Chimiche

- Calorimetria: Misura dei Calori di Reazione

- Stechiometria delle Equazioni Termochimiche

- Legge di Hess sulla Somma dei Calori

Capacità Termica

q = quantità di calore

La quantità di calore trasferito è proporzionale alla variazione di temperatura $\Delta T = T_f - T_i$, la differenza tra le temperature finale ed iniziale.

$$q \propto \Delta T$$

$$= c \cdot \Delta T$$

Dove "*c*" è la **costante** di proporzionalità. Da cui:

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

= *capacità termica* *(heat capacity)*

Capacità Termica Specifica e Capacità Termica Molare

La capacità termica specifica (o calore specifico) di una sostanza è definita come il calore sulla variazione di temperatura per un grammo massa di una sostanza.

$$c = \frac{q}{massa \cdot \Delta T}$$

dove c ha le unità di $\frac{J}{kg \cdot K}$

= *capacità termica specifica*

La capacità termica molare è la capacità termica per mole di sostanza.

$$c = \frac{q}{moli \cdot \Delta T}$$

dove c ha le unità di $\frac{J}{mol \cdot K}$

= *capacità termica molare*

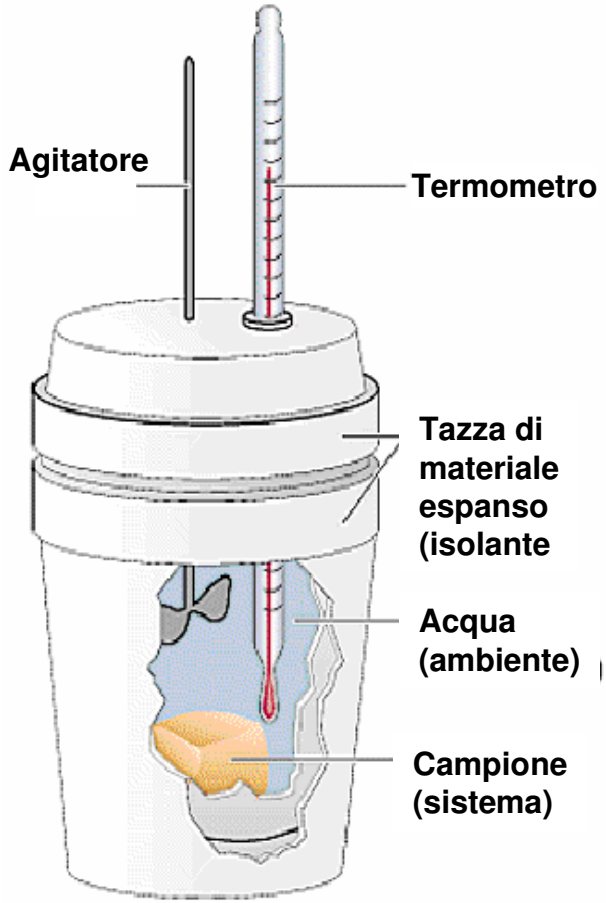
Calori Specifici di Alcuni Elementi, Composti, e Materiali

Sostanza	Calore Specifico (*J/g K*)*	***Sostanza***	Calore Specifico (*J/g K*)*
Elementi		**Composti (cont.)**	
Alluminio, Al	0.900	Glicol Etilenico, $(CH_2OH)_2$ (l)	2.42
Grafite, C	0.711	Tetracloruro di Carbonio CCl_4 (l)	0.862
Ferro, Fe	0.450		
Rame, Cu	0.387		
Oro, Au	0.129		
Composti		**Materiali Solidi**	
Ammoniaca, NH_3 (l)	4.70	Lana	1.76
Acqua, H_2O(l)	4.184	Cemento	0.88
Alcool Etilico, C_2H_5OH(l)	2.46	Vetro	0.84
		Granito	0.79
* A 298 *K* (25 °C)		Acciaio	0.45

Calorimetro a Tazza di Caffè

La capacità termica di un solido si può misurare scaldando una quantità in massa nota di una sostanza e inserendola in una massa nota di acqua in un recipiente isolato ad una temperatura nota.

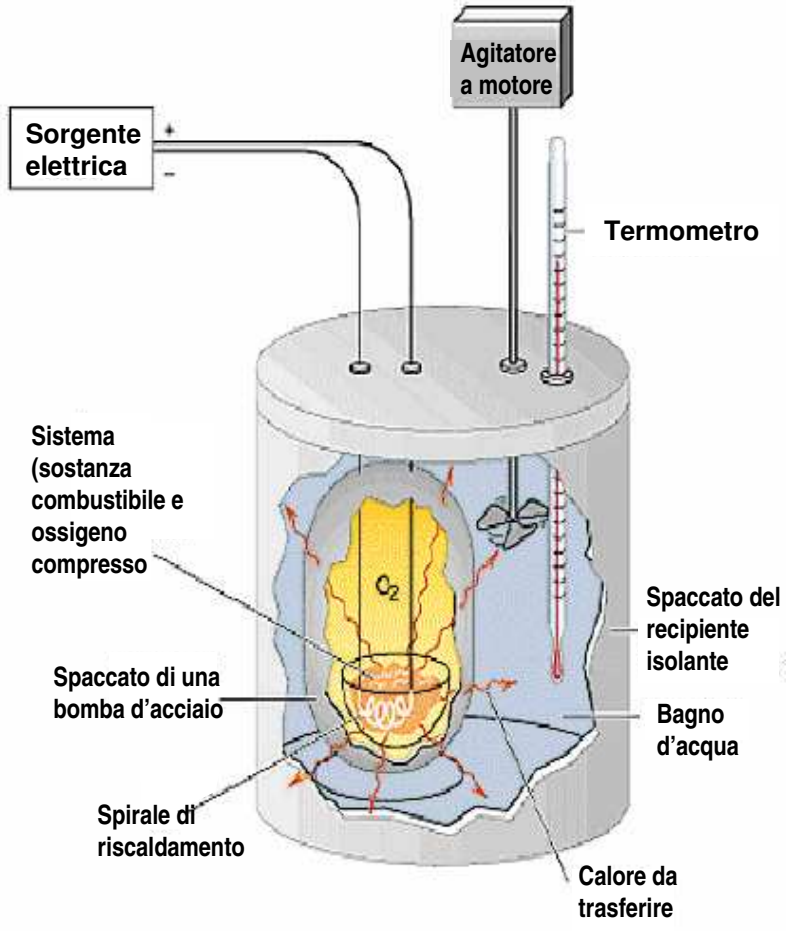
Il calore perso dal solido, q_p, è acquistato dall'acqua. Note la capacità termica e la variazione di temperatura dell'acqua, è possibile calcolare il calore acquistato dall'acqua, e, perciò, si può valutare la capacità termica del solido.



Bomba Calorimetrica

Il calorimetro a “bomba” o a volume costante è impiegato per misurare il calore di combustione a volume costante.

Conoscendo la capacità termica della “bomba”, si può determinare il calore molare di combustione di un solido.



Direzione del Trasferimento di Calore

***T* aumenta**
$\Delta T+$, $q+$ (calore entra)

***T* diminuisce**
$\Delta T-$, $q-$ (calore esce)

Quanti joules sono trasferiti da una tazza da tè di 250 *ml* a 60 °*C* al corpo umano a 37 °*C*?

$$\Delta T = T_{finale} - T_{iniziale}$$

$$d_{acqua} = 1.00\ g/ml$$

$$Q = (4.184\ J/g \cdot K) \cdot (250\ g) \cdot (37.0\ ^\circ C - 60.0\ ^\circ C) = -2.42 \cdot 10^3\ J$$

Calcolo della Quantità di Calore Mediante il Calore Specifico

Problema: Calcolare la quantità di calore richiesta per riscaldare un anello d'oro di massa 21.63 *g* da 22.68 °C a 255.05 °C

***Piano*:** Moltiplicare il calore specifico (per grammo) per la variazione di temperatura e la massa dell'oro.

***Soluzione*:** Il calore specifico (*c*) dell'oro è 0.129 *J/g K*.

$$\Delta T = T_{finale} - T_{iniziale} = 255.05\ ^\circ C - 22.68\ ^\circ C = 232.37\ ^\circ C = 232.37\ K$$

$$q = C \cdot \Delta T \cdot massa$$

$$= 0.129 \frac{J}{g \cdot K} \times 232.37 K \times 21.63 g = 648\ J$$

$$= 0.648\ kJ$$

Determinazione del Calore Specifico di un Solido Sconosciuto

Problema: Un campione di 9.783 *g* di un solido sconosciuto viene scaldato a 95.70 °C e attentamente aggiunto ad un calorimetro a tazza contenente 45.00 *g* di acqua. La temperatura dell'acqua aumenta da 13.48 °C a 24.26 °C. Qual è la capacità termica del solido, assumendo che non si disperda calore nell'ambiente.

***Piano*:** Si hanno le masse dell'acqua e del solido, la capacità termica dell'acqua, e la variazione di temperatura, da cui calcolare "*c*".

***Soluzione*:** Riassumendo le informazioni note in una tabella:

	massa (g)	**C(*J/g K*)**	**$T_{iniziale}$ (°C)**	**T_{finale} (°C)**	**ΔT (*K*)**
Acqua	45.00	4.184	13.48	24.26	10.78
Solido	9.783	?	95.70	24.26	71.44

Esempio di Calcolo di "*c*" (cont.)

Il calore perso dal solido (-*q*) è acquisito dall'acqua (+*q*).

a) Calcolare la quantità di calore acquisita dall'acqua.

$$q = C_{H_2O} \; x \; \Delta T \; x \; mass_{H_2O}$$

b) Usare il calore, massa, e variazione di temperatura per valutare la capacità termica del solido sconosciuto.

$$c_{solido} = \frac{-\,q}{\Delta T_{\text{solido}} \cdot massa_{solido}} = \frac{C_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O} \cdot massa_{H_2O}}{\Delta T_{\text{solido}} \cdot massa_{solido}}$$

$$= \frac{(4.184 \frac{J}{\cancel{g} \cdot \cancel{K}})(+\,10.78\,\cancel{K}) \times (45.00\,\cancel{g})}{-(-\,71.44\,K)(9.783\,g)} = 2.904\; J\,/\,g\,K$$

Calcolo del Calore di Combustione con una Bomba Calorimetrica

Problema: Calcolare il calore di combustione di un carboidrato se 2.15 *g* del composto vengono bruciati con ossigeno in una bomba calorimetrica con una capacità termica di 9.784 *kJ/K*. Nella combustione del composto la temperatura aumenta di 11.75 °C.

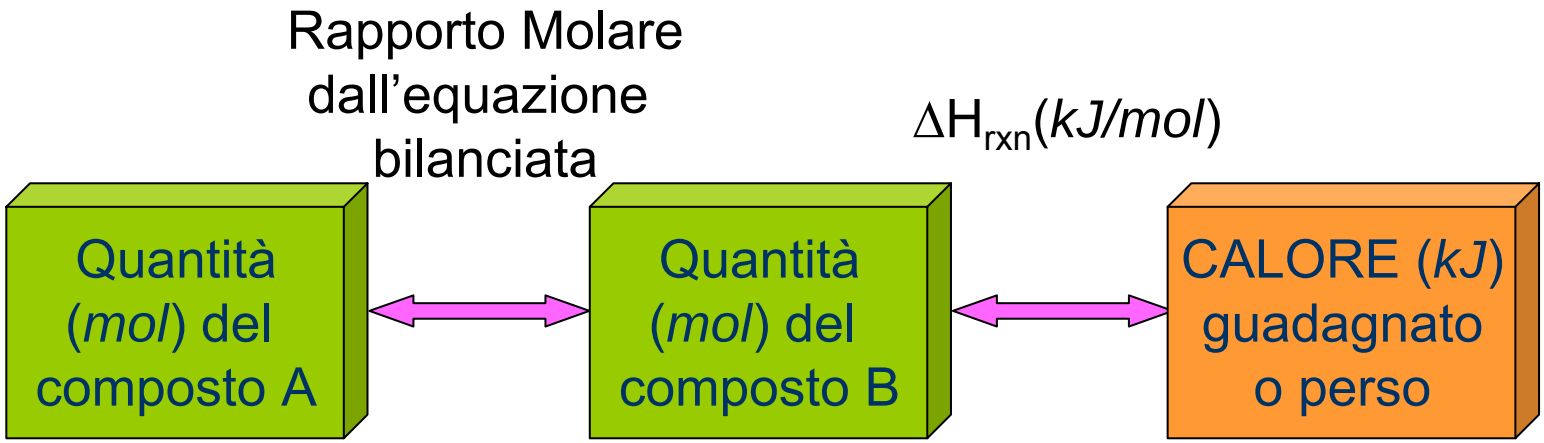
Piano: Quando il carboidrato brucia il calore generato viene assorbito dal calorimetro. Si può trovare il calore moltiplicando l'aumento di temperatura per la capacità termica del calorimetro.

Soluzione:

$$q = \text{capacità termica x } \Delta T = 9.784 \frac{kJ}{K} \text{ x } 11.75\ K = 114.9620\ kJ$$

$$\text{Calore di combustione} = \frac{114.9620\ kJ}{2.15\ g} = \mathbf{53.5\ kJ/g}$$

Relazioni tra Quantità di Sostanza e il Calore Trasferito Durante una Reazione



TERMODINAMICA

Si occupa di prevedere l'evoluzione (**spontaneità**) delle sistemi soggetti a trasformazione (chimica e fisica), stabilendo su basi quantitative **mediante scambi di calore e di lavoro** con opportune riserve il contenuto energetico di sistemi costituiti da un numero elevato di particelle.

Non viene in prima istanza data importanza al fattore tempo della trasformazione, e le previsione fornite sono predittive a meno di tale grandezza.

$$C_{diamante} + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Energia}$$

$$H_2O_{\text{s ol.}} \rightarrow H_2O_{\text{liq.}} + \text{Energia}$$

Produzione di un Metallo con un Processo Redox - I

Problema: Il cromo elementare viene prodotto con la reazione di Goldschmidt tra l'alluminio elementare e un ossido metallico come quello di cromo. Quanto cromo metallico e quanto calore si producono per reazione tra 41.0 *g* di Al, e 255 *g* di Cr_2O_3?

***Piano*:** Il problema implica un reagente limitante, prima trovare le moli di ciascun reagente, quindi trovare quello limitante. Finalmente calcolare i prodotti usando i reagenti limitante.

***Soluzione*:**

$$\mathbf{Cr_2O_3\ (s) + 2\ Al\ (s) \rightarrow Al_2O_3\ (s) + 2\ Cr(l)\ ;\ \Delta H = -536\ \textit{kJ}}$$

$$\text{mol } Cr_2O_3 = \frac{255\ g\ Cr_2O_3}{152\ g\ Cr_2O_3\ /mol\ Cr_2O_3} = 1.678 \text{ moli } Cr_2O_3$$

$$\text{mol Al} = \frac{41.0\ g\ \text{Al}}{26.98\ g\ \text{Al}\ /mol\ \text{Al}} = 1.519 \text{ moli Al}$$

Reagente Limitante

Produzione di un Metallo con un Processo Redox - II

$$Cr_2O_3\,(s) + 2\,Al\,(s) \rightarrow Al_2O_3\,(s) + 2\,Cr(l)\;;\; \Delta H = -536\ kJ$$

Moli di cromo prodotto:

$$1.519\ mol\ Al \times \frac{2\ mol\ Cr}{2\ mol\ Al} = 1.519\ mol\ Cr$$

Massa del cromo prodotto:

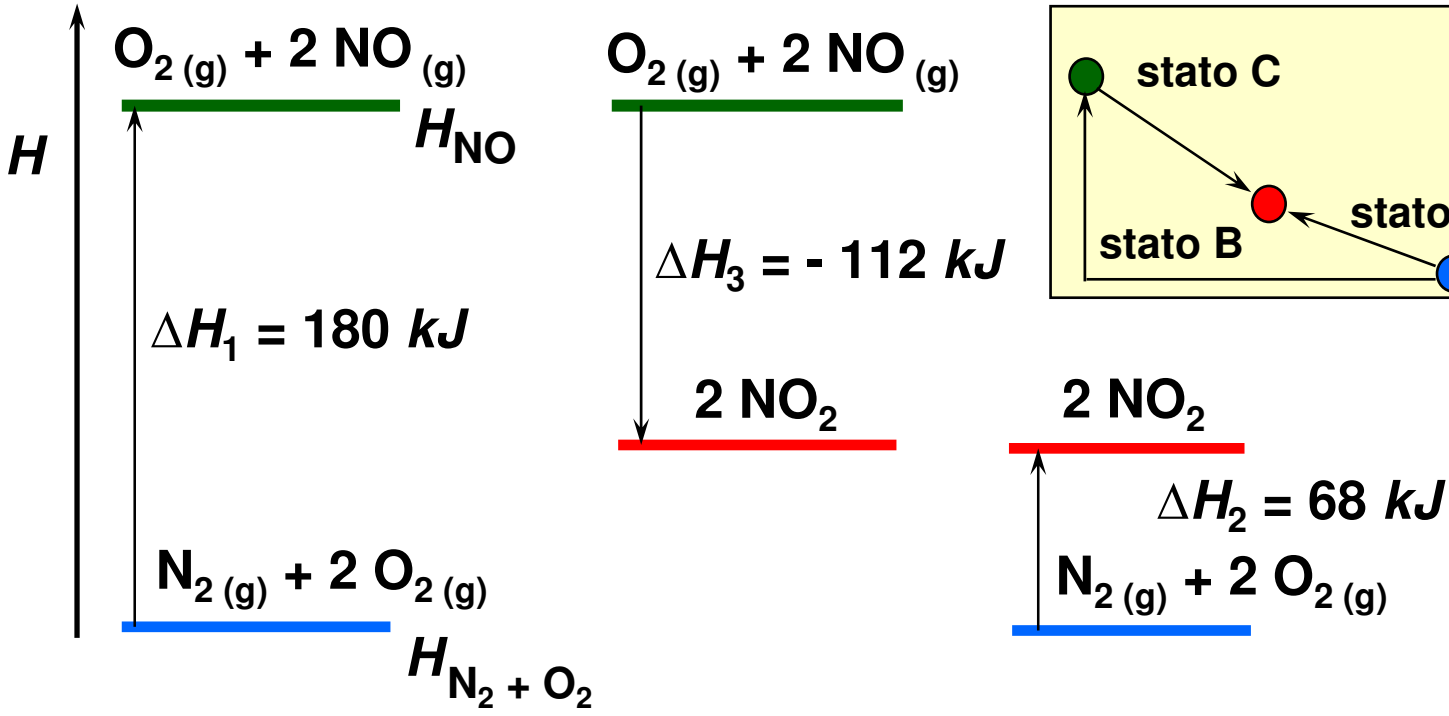
$$1.519\ mol\ Cr \times \frac{52.00\ g\ Cr}{1\ mol\ Cr} = 78.98\ mol\ Cr$$

Energia prodotta:

$$1.519\ \cancel{mol\ Al} \times \frac{-536\ kJ}{2\ \cancel{mol\ Al}} = \mathbf{-407\ kJ}$$

Legge di Hess (*H* Funzione di Stato)

La variazione di entalpia del processo complessivo è la somma delle variazioni d'entalpia dei suoi singoli stadi.



Legge di Hess sulla Somma dei Calori - I

La variazione di entalpia del processo complessivo è la somma delle variazioni d'entalpia dei suoi singoli stadi.

Problema: Calcolare l'energia implicata nell'ossidazione dello zolfo elementare a triossido di zolfo dalle reazioni:

1) $S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g)$ $\qquad \Delta H_1 = -296.8\ kJ$

2) $2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ SO_3\ (g)$ $\qquad \Delta H_2 = -198.4\ kJ$

3) $S\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow SO_3\ (g)$ $\qquad \Delta H_3 = ?$

Legge di Hess sulla Somma dei Calori - II

Per ottenere l'equazione #3 si deve aggiungere la prima reazione a 1/2 della reazione #2, e sommarle:

$S\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g);$ $\qquad \Delta H_1 = -296.8\ kJ$

$+ 1/2 \times [SO_2\ (g) + 1/2\ O2\ (g) \rightarrow SO_3\ (g)]$ $\qquad ½\ \Delta H_2 = -99.2\ kJ$

$S\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) + SO_2\ (g) \rightarrow SO_2\ (g) + SO_3\ (g)$

$\Delta H_3 = -296.8+(-99.2)$
$= -396.0\ kJ$

Quindi:

$$\mathbf{S\ (s) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow SO_3\ (g)}$$

$\Delta H_f\ (SO_3) = -396.0\ kJ/mol$

Calcoli Basati sulla Legge di Hess

1. Se si inverte una reazione, anche ΔH si inverte.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g) \quad \Delta H = 180\ kJ$$

$$2NO(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g) \quad \Delta H = -180\ kJ$$

2. Se si moltiplicano i coefficienti di una reazione per un intero, ΔH si moltiplica per lo stesso intero.

$$6NO(g) \rightarrow 3N_2(g) + 3O_2(g) \quad \Delta H = -540\ kJ$$

Applicazione della Legge di Hess: Formazione di WC - I

Problema: Qual è l'entalpia di formazione del carburo di tungsteno (WC) date le seguenti equazioni:

1) $2\ W(s) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ WO_3\ (s)$ $\quad \Delta H = -1680.6\ kJ$

2) $C(s) + O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\quad \Delta H = -393.5\ kJ$

3) $2\ WC(s) + 5\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ WO_3\ (s) + 2\ CO_2\ (g)$ $\quad \Delta H = -2391.6\ kJ$

***Piano*:** Riorganizzare le 3 equazioni in modo che per addizione si ottenga la reazione di formazione di WC dagli elementi.

$$W(s) + C(\text{grafite}) \rightarrow WC(s) \qquad \Delta H = ?$$

***Soluzione*:** Per formare WC, si deve rovesciare l'equazione N° 3, con variazione del ΔH da (-) a (+) per questa equazione!

Applicazione della Legge di Hess: Formazione di WC - II

Aggiungendo 1/2 dell'equazione N° 1 all'equazione N° 2, quindi aggiungere a queste 1/2 dell'equazione N° 3 invertita per ottenere la reazione complessiva isolata.

½ (eq #1) $W(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow WO_3(s)$ $\Delta H = -840.3\ kJ$

1 (eq #2) $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta H = -393.5\ kJ$

½ (eq #3) $WO_3(s) + CO_2(g) \rightarrow WC(s) + 5/2\ O_2(g)$ $\Delta H = +1195.8\ kJ$

$$W(s) + C(s) \rightarrow WC(s) \qquad \Delta H = -38.0\ kJ$$

Reazione netta

Entalpia di Formazione (dagli Elementi)

- Calore Standard di Reazione

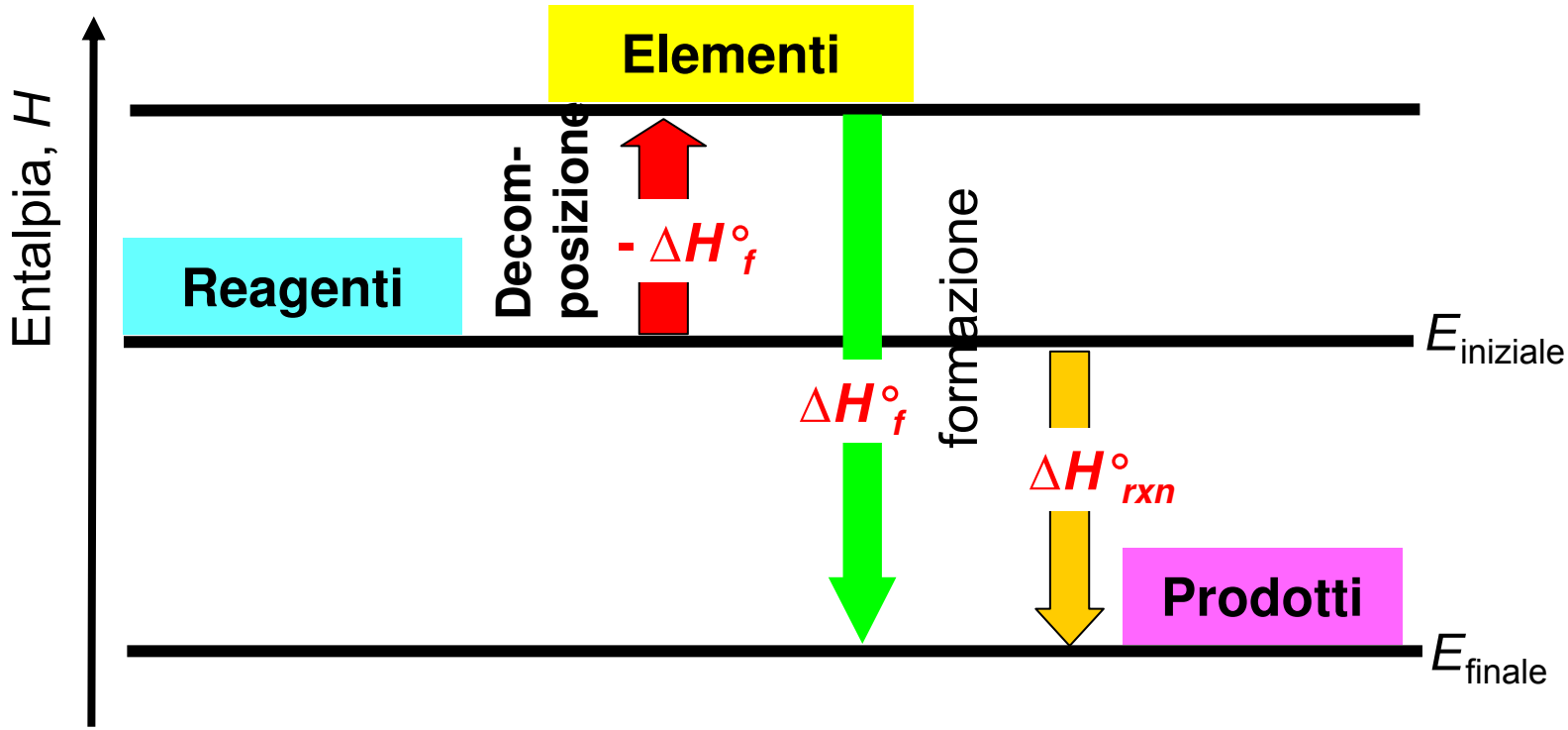
Cos'è il Calore "Standard" di Reazione?

Le variabili Termodinamiche come le variazioni di entalpia, ΔH, variano significativamente con le condizioni. Per confrontare i calori di reazione e altri dati termodinamici, si sono stabiliti degli ***stati standard***, un insieme di condizioni e concentrazioni specifiche.

- Per un gas, lo stato standard è 1 *atm*.
- Per una sostanza in soluzione acquosa, lo stato standard corrisponde ad una concentrazione 1 *M* della soluzione (1 *mol/L*).
- Per una sostanza pura, lo stato standard è normalmente la forma più stabile della sostanza ad una specifica temperatura. E' molto comune assumere la temperatura di interesse 25 °C (298.15 *K*).

Per esempio, quando si misura il ΔH_{rxn} *con tutte le* sostanze nei loro stati standard, si ha un calore di reazione standard, ΔH°_{rxn}

Processo Generale per Determinare il $\Delta H°_{rxn}$ dai Valori di $\Delta H°_f$



$$-\Delta H°_{rxn} = \sum n_p \Delta H°_{f(\text{prodotti})} - \sum n_r \Delta H°_{f(\text{reagenti})}$$

Bilanci Entalpici in Reazioni Chimiche

Composto	$\Delta H_f°$ (kJ/mol)
$NH_{3\,(g)}$	- 46
$NO_{2\,(g)}$	34
$H_2O_{\,(l)}$	- 286
$Al_2O_{3\,(s)}$	- 1676
$CO_{2\,(g)}$	- 394
$NO_{\,(g)}$	+ 180
$C_{\,(s)\ diamante}$	+ 2
$C_{\,(s)\ grafite}$	0

$$4\ NH_{3(g)} + 7\ O_{2(g)} \rightarrow 4\ NO_{2(g)} + 6\ H_2O_{(l)}$$

$$\Delta H = \sum H^\circ_{f\,(prodotti)} - \sum H^\circ_{f\,(reagenti)} =$$

$$= 4\Delta H^\circ_{f\,(NO_2)} + 6\ \Delta H^\circ_{f\,(H_2O)} - 4\ \Delta H^\circ_{f\,(NH_3)}$$

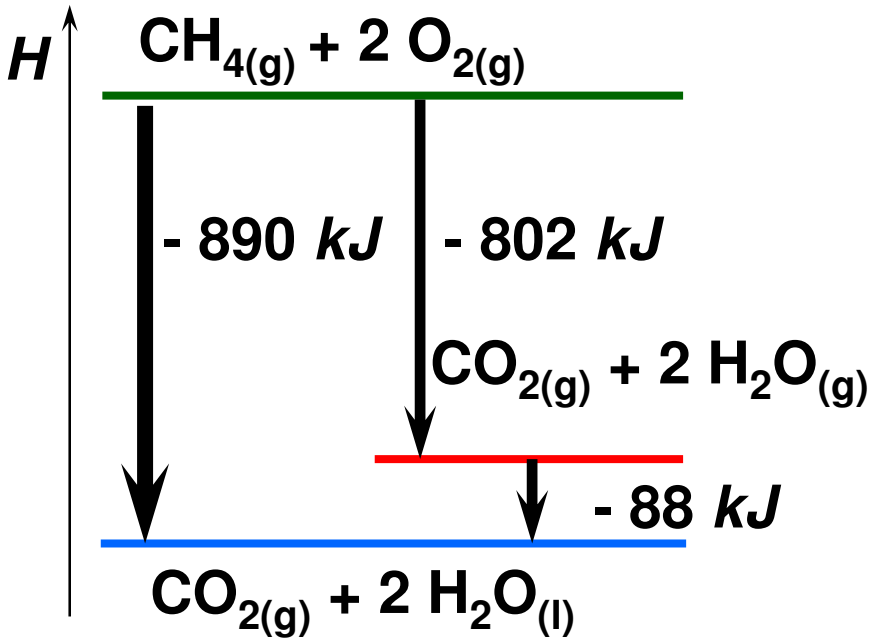
$$= (4\cdot(+34) + 6\cdot(-286) - 4\cdot(-46))\ kJ$$

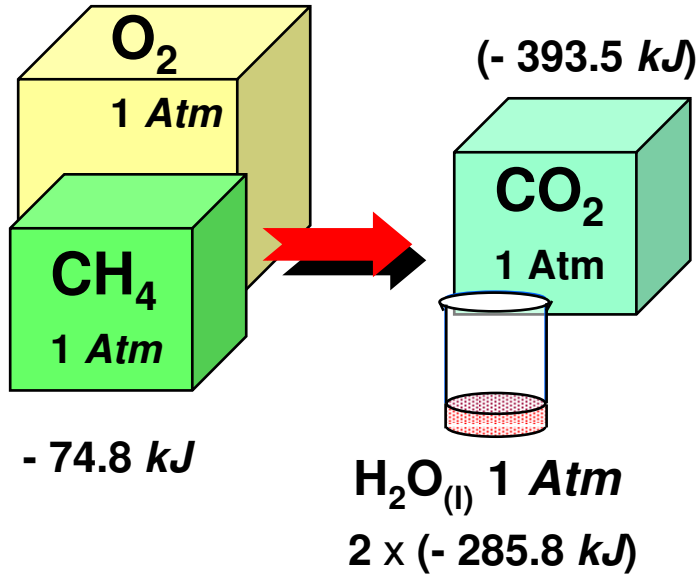
$$= -1396\ kJ/mol$$

Entalpia di Reazione e Stati di Aggregazione

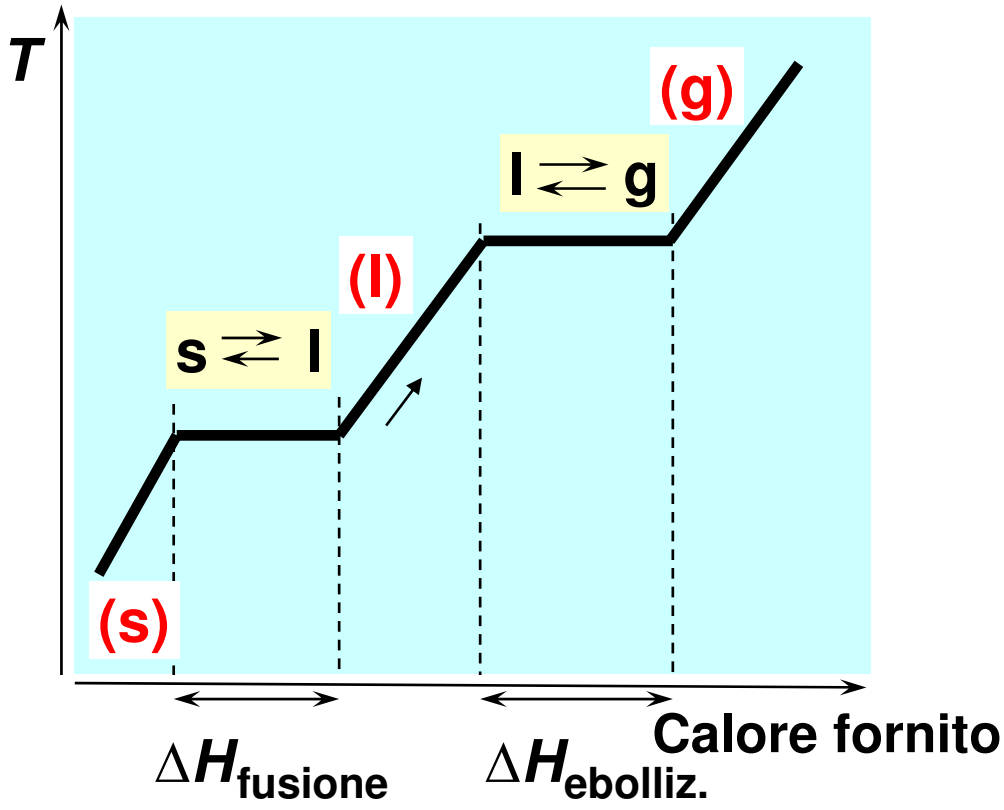
$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \quad \Delta H° = -890\ kJ/mol$$

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)} \quad \Delta H° = -802\ kJ/mol$$





Variazione di Entalpia in Cambiamenti di Stato di Aggregazione



$H_2O_{(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

Entalpia di condensazione = - 44 *kJ/mol*

$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$

Entalpia di ebollizione = + 44 *kJ/mol*

$$\Delta H_{subl.} = \Delta H_{fus.} + \Delta H_{eb.}$$

Calori di Reazione dalle Entalpie Standard di Formazione- I

Trovare il calore standard di reazione per la seguente reazione:

$$TiCl_4\ (l) + 2\ H_2O\ (g) \rightarrow TiO_2\ (s) + 4\ HCl\ (g)$$

$Ti\ (s) + 2\ Cl_2\ (g)$	⟶	$TiCl_4\ (l)$	$-\Delta H°_f\ [TiCl_4\ (l)]$
$2\ H_2O\ (g)$	⟶	$2\ H_2(g) + O_2(g)$	$-2\Delta H°_f\ [H_2O\ (g)]$
$Ti(s) + O_2\ (g)$	⟶	$TiO_2\ (s)$	$\Delta H°_f\ [TiO_2\ (s)]$
$2H_2\ (g) + 2Cl_2\ (g)$	⟶	$4\ HCl\ (g)$	$4\Delta H°_f [HCl\ (g)]$

$TiCl_4\ (l) + 2\ H_2O(g) + Ti\ (s) + O_2\ (g) + 2\ H_2\ (g) + 2\ Cl_2\ (g)$

⟶ $Ti\ (s) + 2\ Cl_2\ (g) + 2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) + TiO_2\ (s) + 4\ HCl\ (g)$

$$TiCl_4\ (l) + 2\ H_2O(g) \rightarrow TiO_2\ (s) + 4\ HCl\ (g)$$

Calori di Reazione dalle Entalpie Standard di Formazione - II

$$\Delta H°_{rxn} = \Sigma\, n_p\, \Delta H° - \Sigma\, n_r\, \Delta H°$$

$$\Delta H°_{rxn} = 1[\Delta H°_f\, TiO_2\,(s)] + 4[\Delta H°_f\, HCl\,(g)] - [(\Delta H°_f\, TiCl_4\,(l)) - 2(\Delta H°_f\, H_2O\,(g))]$$

$$\Delta H°_{rxn} = (-945\ kJ) + 4(-92\ kJ) - [-763\ kJ + 2\,(-242 kJ)]$$

$$\Delta H°_{rxn} = -\,945\ kJ - 368\ kJ - [-763\ kJ - 484\ kJ]$$

$$\Delta H°_{rxn} = -\,1313\ kJ - (-\,1247\ kJ)$$

$$\Delta H°_{rxn} = -\,1313\ kJ + 1247\ kJ = \mathbf{-\,66\ kJ}$$

Calori di Reazione dalle Entalpie Standard di Formazione - III

Problema: Il metanolo (CH_3OH) si usa come combustibile in motori di macchine ad alte-prestazioni. Sulla base dei dati delle entalpie di formazione, confrontare l'entalpia standard di combustione per grammo di metanolo con quella per grammo di benzina (assumere che la benzina corrisponda all'ottano liquido, C_8H_{18}).

***Piano*:** Scrivere le equazioni di combustione dei due combustibili, recuperare le entalpie di formazione dei vari composti, e calcolare il calore di combustione per ciascun combustibile.

***Soluzione*:**

a) Combustione del metanolo :

$$2\ CH_3OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O(l)$$

$$\Delta H°_{combustione} = 2\Delta H°_f\ [CO_2\ (g)] + 4\Delta H°_f\ [H_2O(l)] - 3\Delta H°_f\ [O_2\ (g)\ ] - 2\Delta H°_f\ [CH_3OH(l)]$$

Calori di Reazione dalle Entalpie Standard di Formazione - IV

a) Metanolo (cont.)

$$\Delta H°_{\text{combustione}} = 2(-394\ kJ) + 4(-286\ kJ) - 3(0\ kJ) - 2(-239\ kJ) = -1454\ kJ$$

Questa è l'entalpia rilasciata per 2 moli di metanolo. Per trovare l'entalpia rilasciata per grammo di metanolo, si usi la massa molare.

$$\frac{\Delta H°}{1g\ CH_3OH} = \frac{-1454\ kJ}{2\ mol\ CH_3OH} \times \frac{1\ mol\ CH_3OH}{32.04\ g\ CH_3OH}$$

$$= -22.7\ kJ / g$$

Per il metanolo, l'entalpia rilasciata è –22.7 *kJ/g*.

Calori di Reazione dalle Entalpie Standard di Formazione - V

b) Ottano:

$$2\ C_8H_{18}\ (l) + 25\ O_2\ (g) \rightarrow 16\ CO_2\ (g) + 18\ H_2O(l)$$

$$\Delta H°_{combustione} = 16\Delta H°_f\ [CO_2\ (g)] + 18\Delta H°_f\ [H_2O(l)] - 2\Delta H°_f\ [C_8H_{18}\ (l)] - 25\Delta H°_f\ [O_2\ (g)]$$

$$\Delta H°_{combustione} = 16(-394\ kJ) + 18(-286\ kJ) - 2(-296\ kJ) - 1(0\ kJ) = -\ 1.09 \times 10^4\ kJ$$

Per l'ottano, l'entalpia rilasciata è – 47.7 *kJ/g*.

Pr grammo l'ottano è un combustibile più potente!

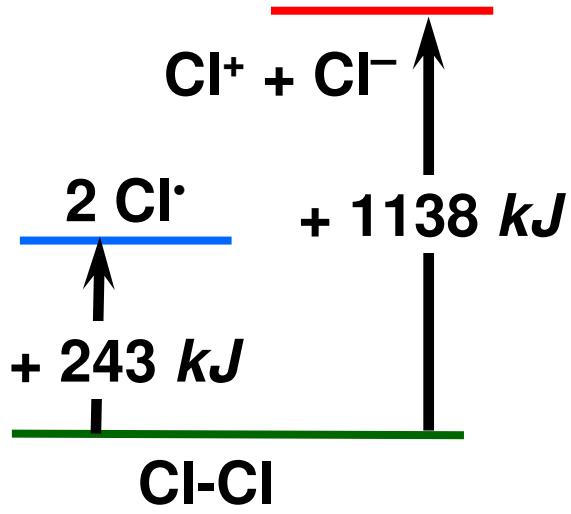
Entalpia di Dissociazione di Legame (ΔH)

$Cl\text{-}Cl \rightarrow Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$

Rottura di legame omolitica ($\Delta H°$)

$Cl\text{-}Cl \rightarrow Cl^{+} + Cl^{-}$

Rottura di legame eterolitica $(\Delta H°)_e$



$CH_{4(g)} \rightarrow C_{graf.} + 4\ H^{\bullet}_{(g)}$ $\quad \Delta H° = 1662\ kJ/mol$

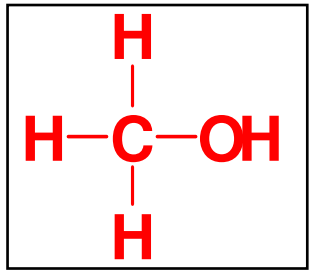
Energia media di legame C-H: $\Delta H° = 1662/4 = 416\ kJ/mol$

$CH_{4(g)} \rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}_{(g)}$ $\quad \Delta H° = 427\ kJ/mol$

Entalpie di Formazione da Energie di Legame

Formazione del metanolo da atomi gassosi

$$C_{(g)} + 4\,H_{(g)} + O_{(g)} \rightarrow CH_3OH_{(g)}$$



Rottura di 3 legami C-H = 3 (416) *kJ/mol* = 1248 *kJ/mol*

Rottura di 1 legame C-O = 1 (358) *kJ/mol* = 358 *kJ/mol*

Rottura di 1 legame O-H = 1 (464) *kJ/mol* = 464 *kJ/mol*

Complessivamente **= 2070 *kJ/mol***

ΔH°_{rxn} **= - 2070 *kJ/mol*** **(Entalpia di atomizzazione)**

Entalpia di Formazione di Ioni in Acqua (ΔH)

$$H\text{-}Cl_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \qquad \Delta H° = -75.14\ kJ/mol$$

$$\Delta H°_f[H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}] = -75.14 + (-92.30) = -167.44\ kJ/mol$$

$$\Delta H°_f[H^+_{(aq)}] = 0\ kJ \text{ (per definizione)}$$

$$\Delta H°_f[Cl^-_{(aq)}] = -75.14 + (-92.30) = -167.44\ kJ/mol$$

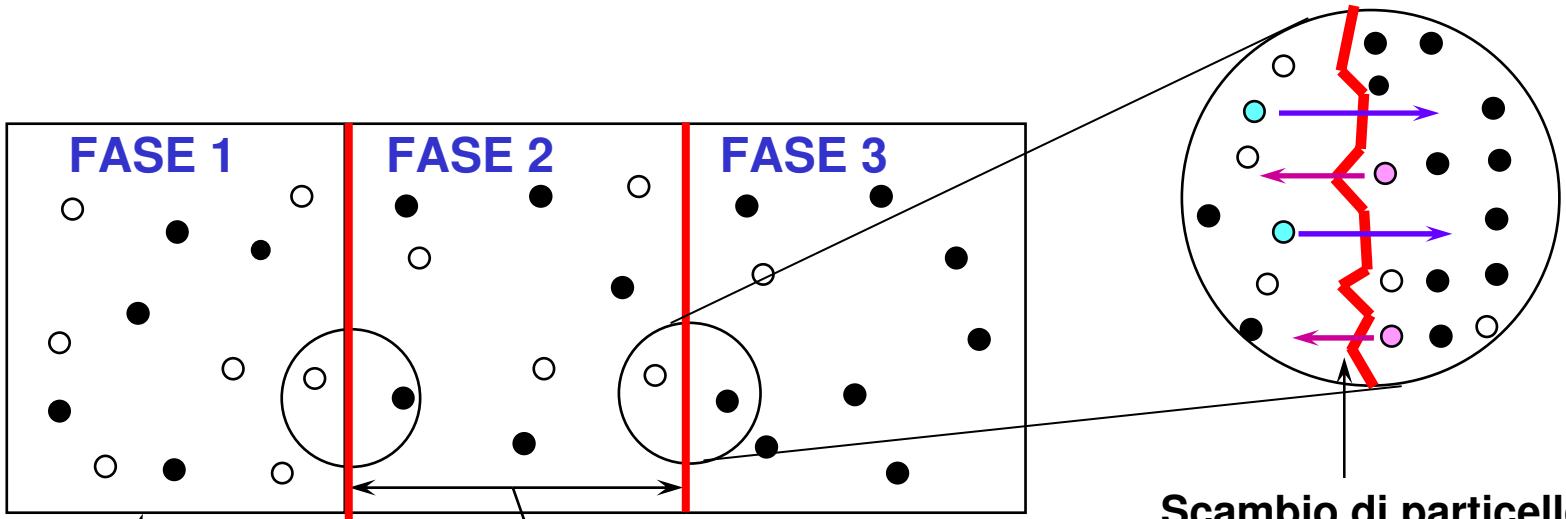
POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Equilibri Eterogenei

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

SISTEMA ETEROGENEO



Scambio di particelle attraverso la superficie di separazione

Porzione omogenea di materia

superficie di separazione tra le fasi (zona di discontinuità della proprietà della materia)

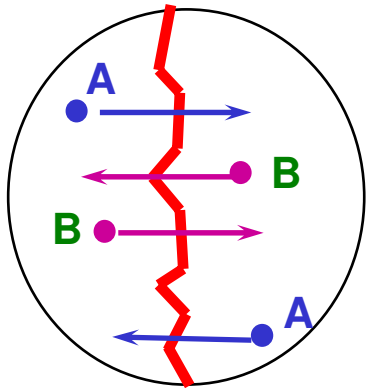
Equilibrio Eterogeneo

N° particelle A → = N° particelle A ←

N° particelle B → = N° particelle B ←

N° particelle C → = N° particelle C ←

Ecc.



Condizioni per l'equilibrio eterogeneo

$$dG_{A\ (fase\ 1)} = dG_{A\ (fase\ 2)}$$

$$dG_{B\ (fase\ 1)} = dG_{B\ (fase\ 2)}$$

$$dG_{C\ (fase\ 1)} = dG_{C\ (fase\ 2)}$$

ecc.

$$\mu_{A\ (fase\ 1)} = \mu_{A\ (fase\ 2)}$$

$$\mu_{B\ (fase\ 1)} = \mu_{B\ (fase\ 2)}$$

$$\mu_{C\ (fase\ 1)} = \mu_{C\ (fase\ 2)}$$

ecc.

Potenziale Chimico

$$G = G(P, T, n_1, n_2, n_3, \ldots n_i)$$

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_{T,n} dP + \sum \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{P,T,n_j} dn_i$$

$$-S = \left(\frac{dG}{dT}\right)_{P,n}$$

$$V = \left(\frac{dG}{dP}\right)_{T,n}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

POTENZIALE CHIMICO →

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_j}$$

Variazione di energia libera associata alla aggiunta di una mole di un componente chimico a *T*, *P* e composizione costante.

Dipendenza del potenziale chimico dalla composizione

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{a_i}{a_i^0}$$

a_i = ATTIVITA' della specie i

a°_i = ATTIVITA' della specie i in condizioni standard.

Regola delle Fasi

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \ldots\ldots T^{(F)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \ldots\ldots P^{(F)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \ldots\ldots \mu_1^{(F)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \ldots\ldots \mu_2^{(F)}$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \ldots\ldots \mu_i^{(F)}$$

N° relazioni matematiche

$$(F-1)\,(C+2)$$

N° variabili

$$F\,(C+2) - F = F\,(C+1)$$

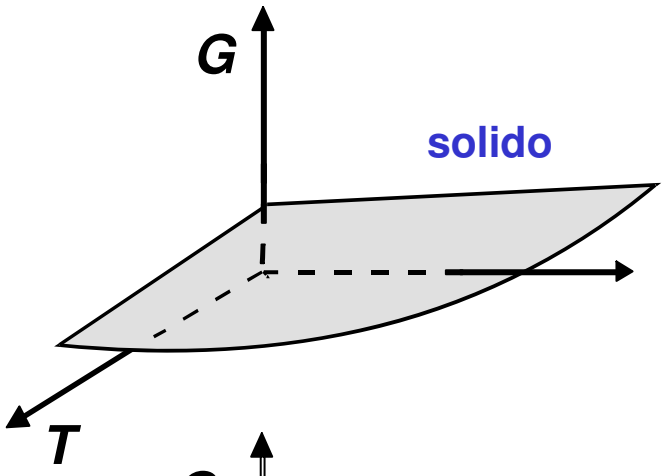
VARIANZA del sistema : numero minimo di variabili intensive necessario per caratterizzare il sistema.

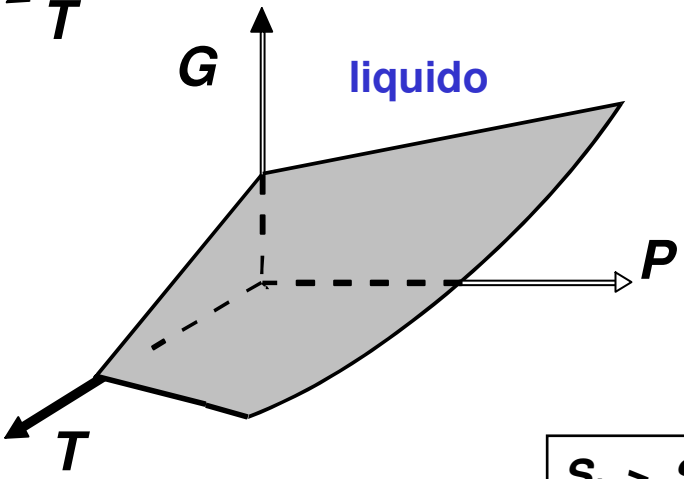
$$V = C - F + 2$$

C = componenti indipendenti del sistema
= (componenti totali -
relazioni stechiometriche -
relazioni di equilibrio)

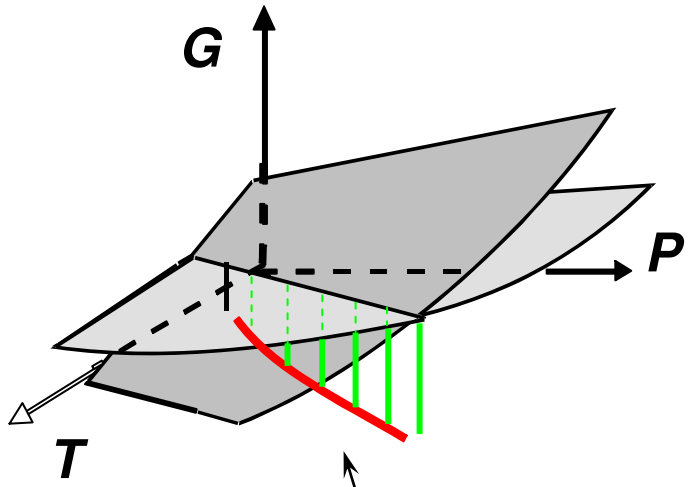
$$V = F\,(C+1) - (F-1)\,(C+2)$$

Equilibri di Fase (Componente Puro)





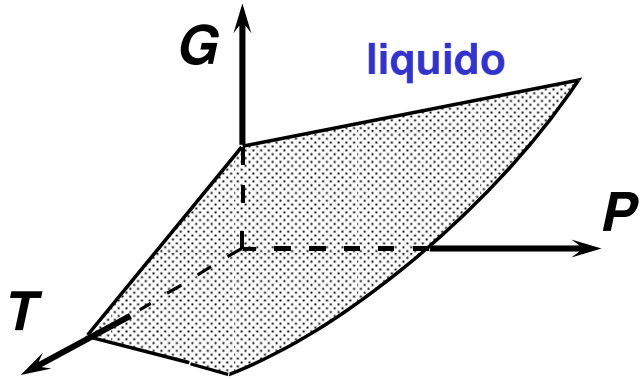
Equilibrio: Solido ⇄ Liquido

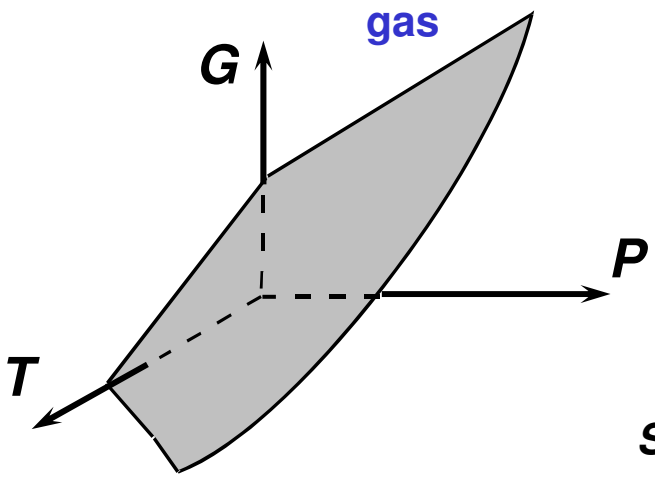


Proiezione sul piano *P,T* della linea in cui $dG_s = dG_l$

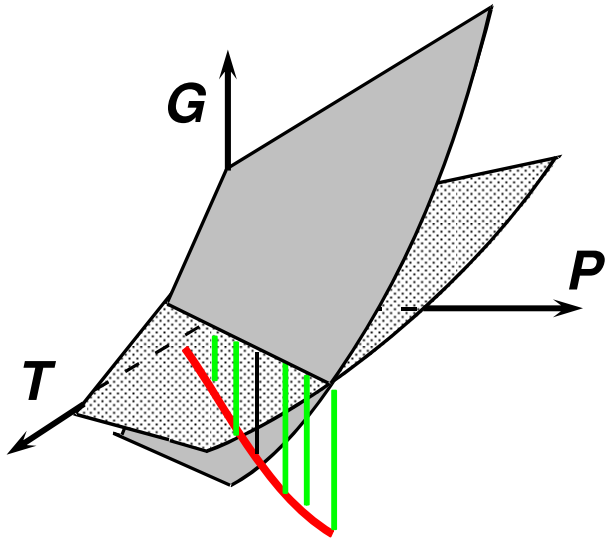
$S_l > S_s$
$V_l > V_S$ "$V_S > V_l$"

Equilibri di Fase (1 Componente) l/g





Equilibrio: liquido ⇄ gas



Proiezione sul piano *P,T* della linea in cui $dG_l = dG_g$

$S_g > S_l$

$V_g > V_l$

Equazione Clausius-Clapeyron

Equilibrio: liquido $\overset{T, P}{\rightleftarrows}$ **gas** $\qquad \mu_l = \mu_g$

$$dG_l = dG_g$$

$$dG = -SdT + VdP_i + \Sigma \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$V_l dP - S_l dT = V_g dP - S_g dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_g - S_l}{V_g - V_l} = \frac{\Delta S_{l-g}}{\Delta V_{l-g}}$$

in generale

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$ per ogni transizone di fase

1ª versione della forma differenziale dell'equazione di Clapeyron

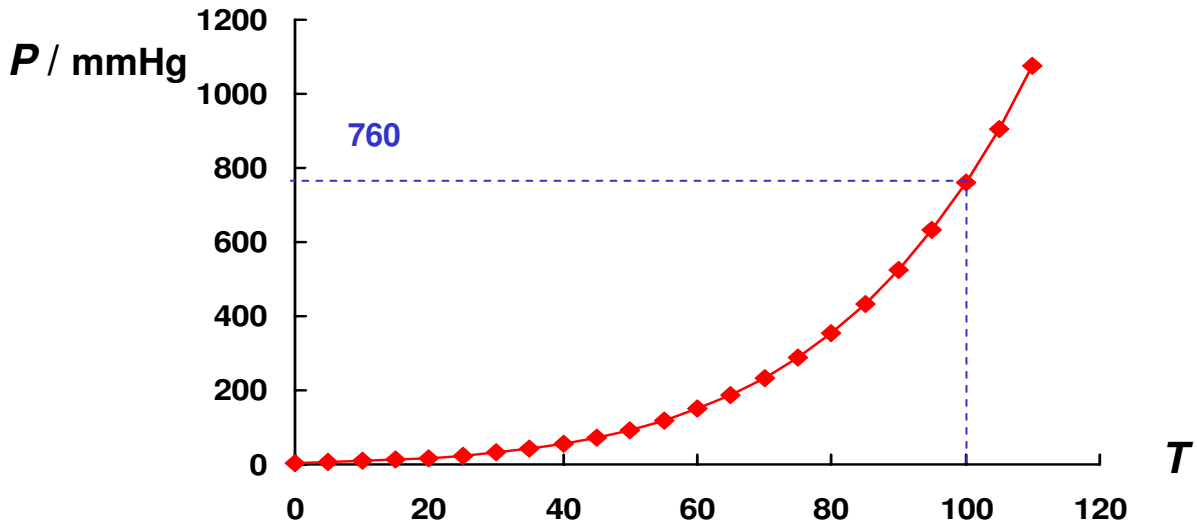
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{eb}}{T \Delta V_{l-g}} = \frac{\Delta H_{eb}}{T V_g} = \frac{\Delta H_{eb} P}{R T^2}$$

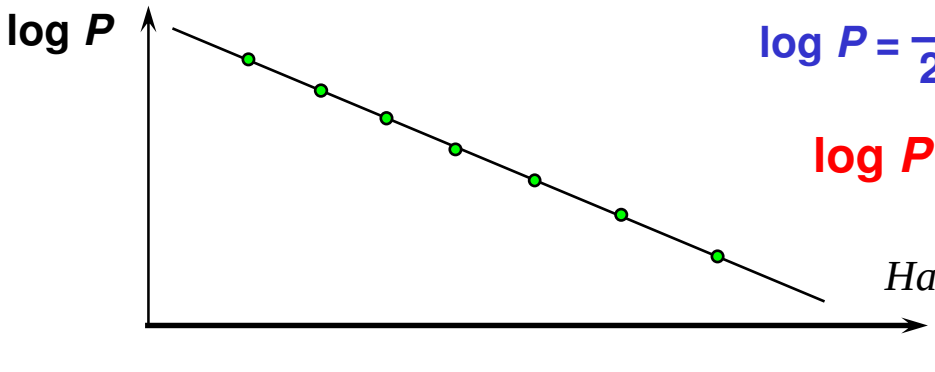
$$\log P = \frac{\Delta H_{eb}}{2.303\, R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cost}$$

P = tensione di vapore (liq.)

2ª versione della forma integrata dell'equazione di Clapeyron

Tensione di Vapore di un Liquido (H_2O)





$$\log P = \frac{\Delta H_{eb}}{2.303\ R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cost}$$

$$\log P = 7.834 - 1780 / T$$

Handbook of Chemistry and Physics

Esempio

Utilizzare i seguenti dati per il metano, CH_4:

$$\Delta H^\circ_{vap,\ 111.7\ K} = +\ 8.17\ kJ / mol$$

$$T_{vap} = 111.7\ K$$

$$T_{critica} = 190.6\ K$$

per calcolare la pressione critica del metano.

Diagrammi di Fase

Un diagramma di fase è un grafico delle variabili temperatura, pressione, e composizione, e descrivono regioni di temperatura, pressione, e composizione in cui le fasi sono stabili o sono in equilibrio tra loro.

In un sistema mono-componente la composizione non varia e la temperatura si riporta in un grafico bi-dimensionale contro la pressione.

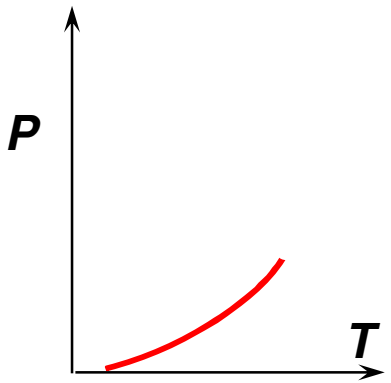
In un sistema bi-componente o binario, se si riportano *T*, *P*, e χ di uno dei componenti, si richiede un grafico tri-dimensionale. Di norma si mantiene costante o *T* o *P* e la restante variabile si grafica contro la χ.

In sistemi tri-componenti o ternario *P* e *T* sono normalmente mantenuti costanti e le variabili composizione sono riportati in coordinate triangolari.

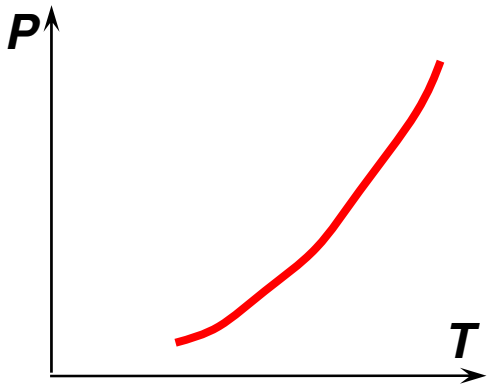
I diagrammi di fase sono difficili da riportare in grafico e visualizzare in sistemi multi-componenti e una pratica tipica è quella di tenere una o più variabili costante e si riporta le altre variabili tra loro nel modo più visivamente accessibili a 2- e 3-dimensioni.

Costruzione Diagramma di Stato (Composto Puro)

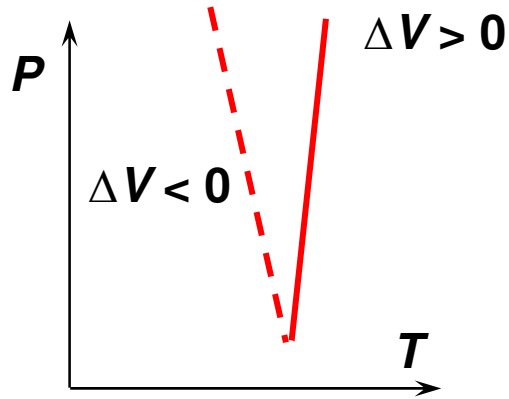
I diagrammi di fase si sviluppano dalle curve di raffreddamento, grafici di come la temperatura varia col tempo quando un sistema viene raffreddato esemplificato per l'acqua:



solido ⇄ gas

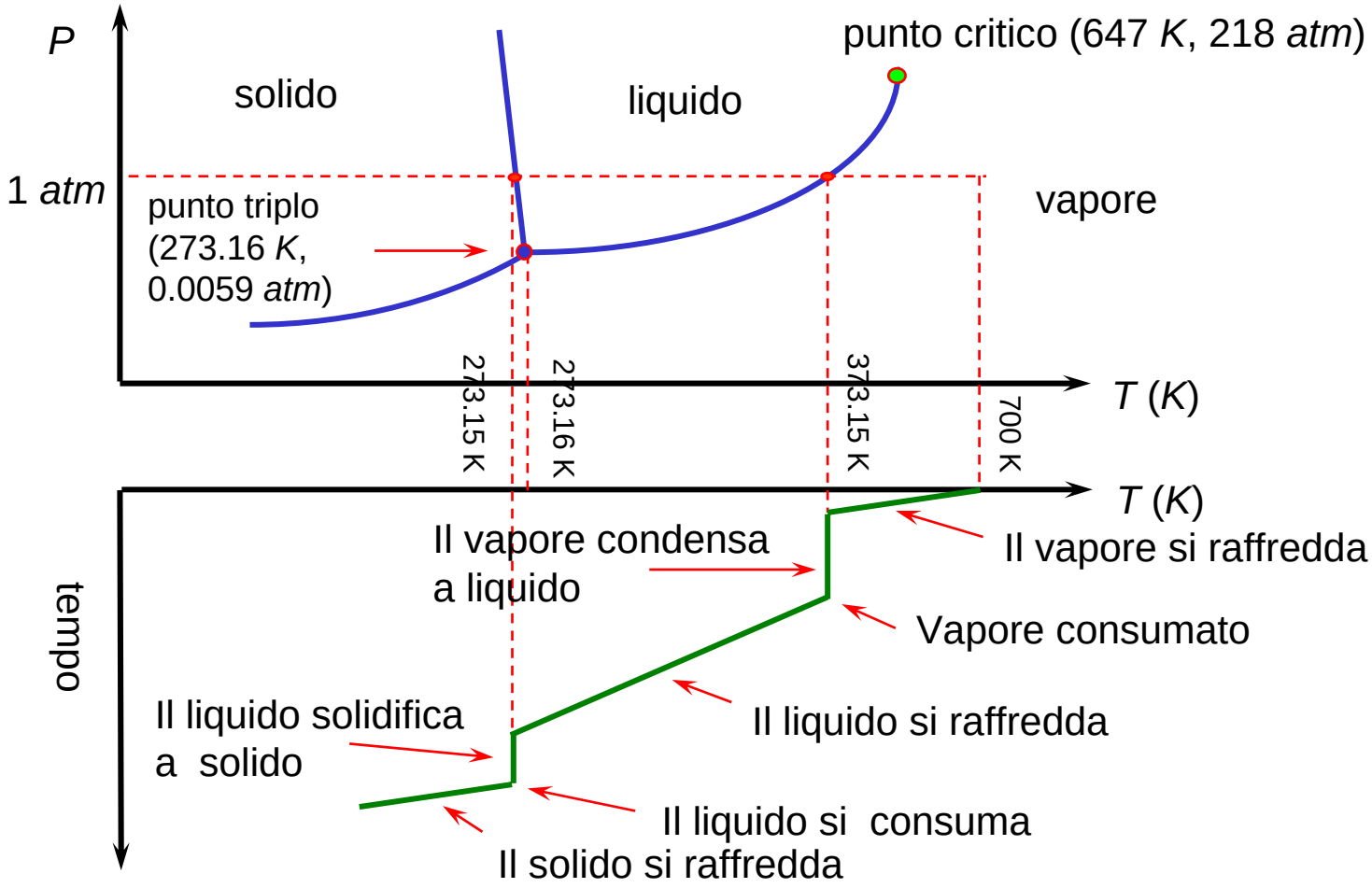


liquido ⇄ gas



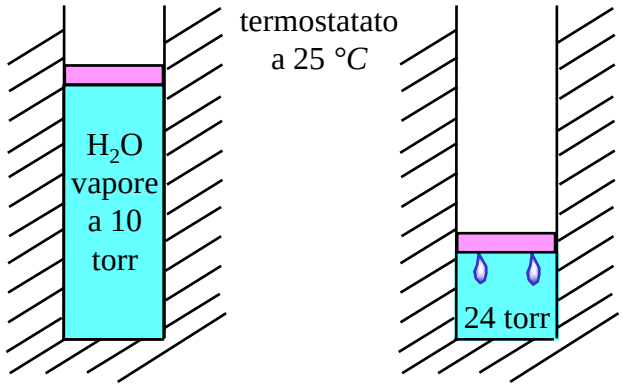
solido ⇄ liquido

Diagrammi di Stato ad un Componente

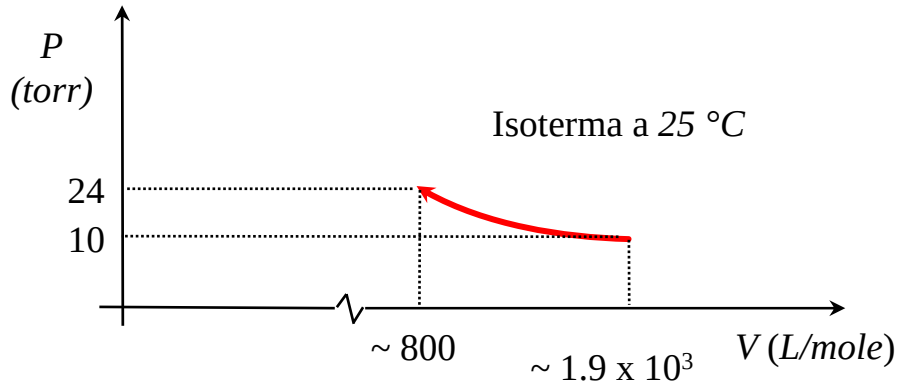


Punto Critico

Si consideri casa succede quando il volume di 1.0 *mole* di acqua vapore inizialmente a 10 *torr* viene diminuito alla temperatura costante di 25 ℃ .

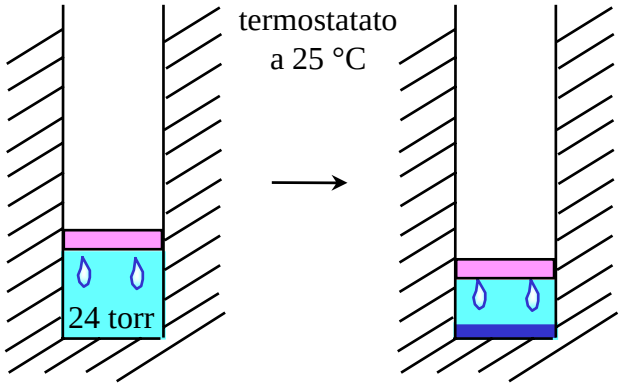


La pressione del vapore continuerà a salire finché non si raggiunge la tensione di vapore dell'acqua di equilibrio di ~24 *torr* a 25 ℃ e inizia a condensare l'acqua liquida. Questo comportamento si può seguire sul grafico pressione vs. volume molare o **diagramma *PV***:



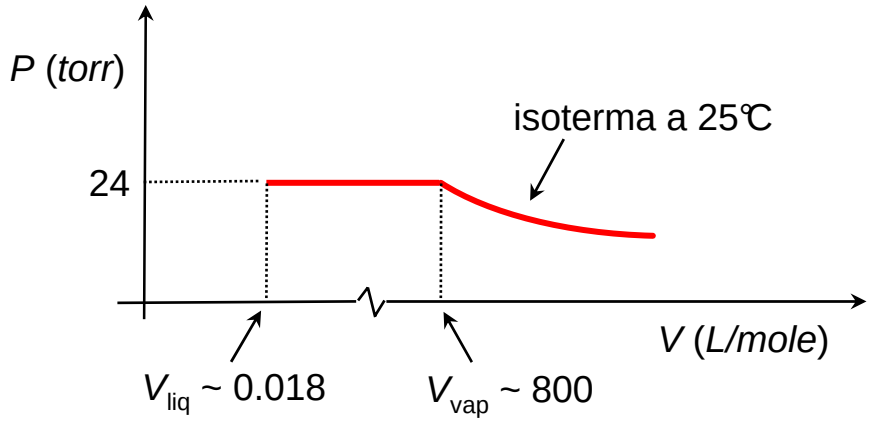
Punto Critico (2)

Continuando a diminuire il volume condensa più acqua liquida :



Cosa succede alla pressione del vapore acqueo, se si diminuisce il volume mentre coesistono le fasi liquide e vapore?

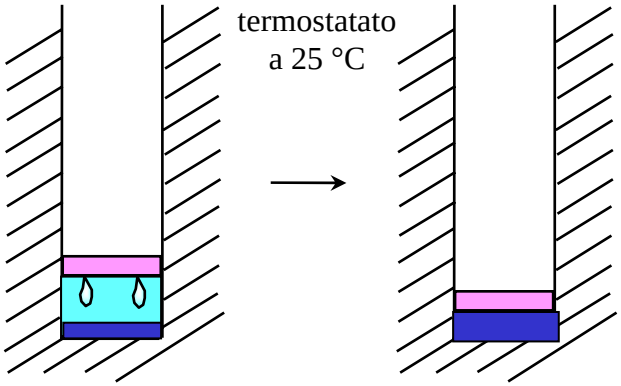
Entrambi i volumi della fase vapore e liquida si possono rappresentare sul diagramma *PV* :

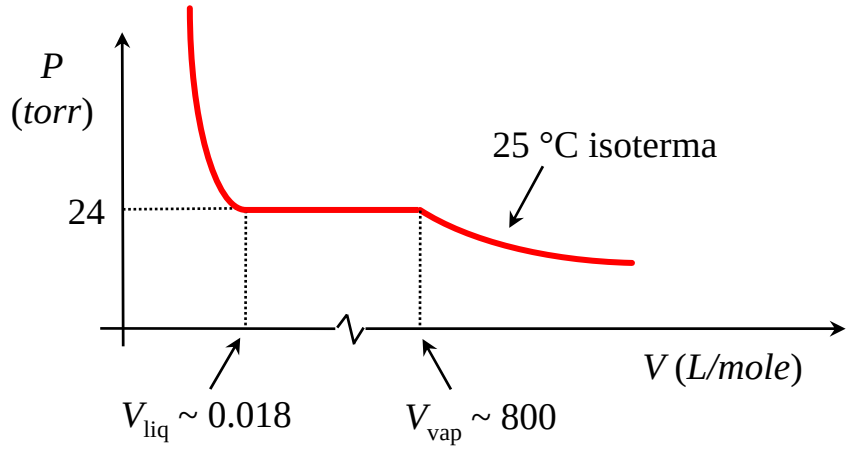


Si noti la differenza tra il volume molare della fase liquida con quello del vapore.

Punto Critico (3)

Diminuendo ulteriormente il volume il vapore continua a condensare, finché alla fine si raggiunge un punto in cui tutto il vapore è condensato in liquido e il pistone si blocca sulla superficie del liquido :

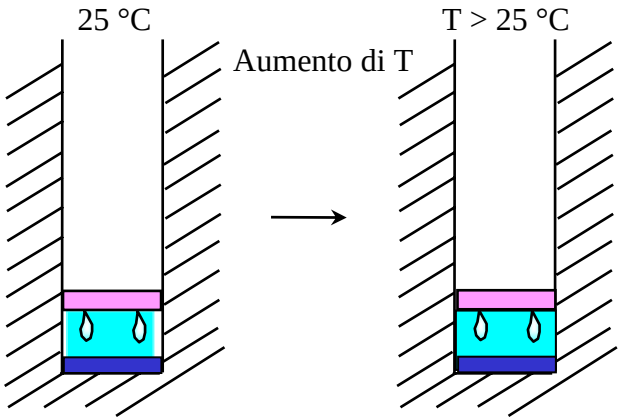




Perché ulteriori tentativi di diminuire il volume richiedono pressioni molto alte (vedi diagramma PV sotto)?

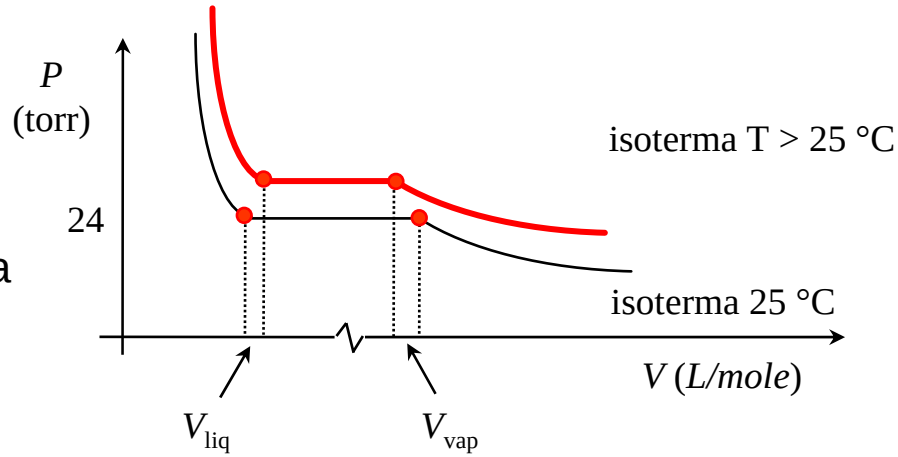
Punto Critico (4)

Supponiamo di aumentare la temperatura mantenendo il volume costante (fissando la posizione del pistone) fintanto che le due fasi coesistono :



Scaldando la fase liquida meno comprimibile si espande a spese della fase gas più comprimibile

Perché non si espandono entrambe le fasi?

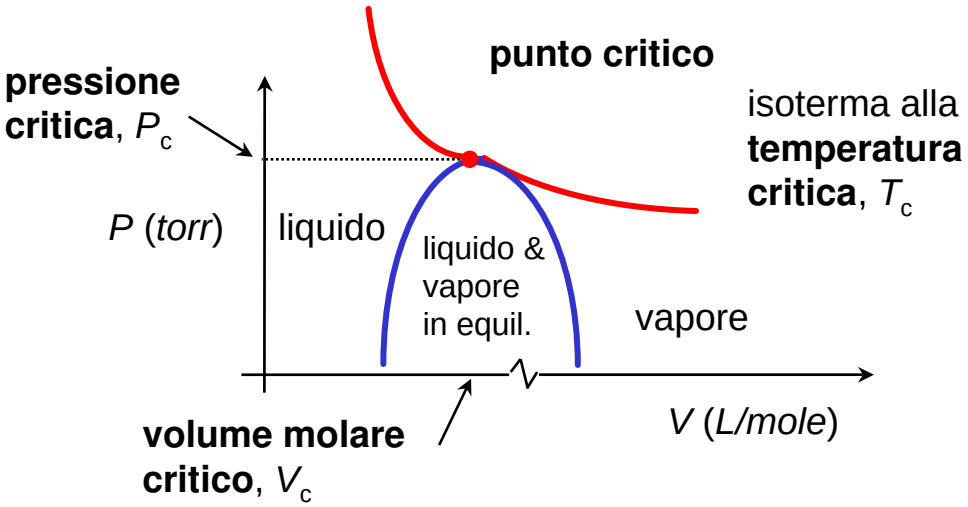


Inoltre il riscaldamento provoca il trasferimento di molecole (massa) dalla fase liquida alla fase vapore.

Entrambi i processi provocano un aumento del volume molare del liquido e una diminuzione di quello del vapore:

Punto Critico (5)

Se si continua il riscaldamento a volume costante, si raggiunge alla fine un punto in cui i volumi molari delle fasi liquide e vapore diventano uguali. A questo punto, detto **punto critico**, le proprietà fisiche delle fasi liquide e vapore sono identiche e non è più possibile distinguere tra le due fasi :



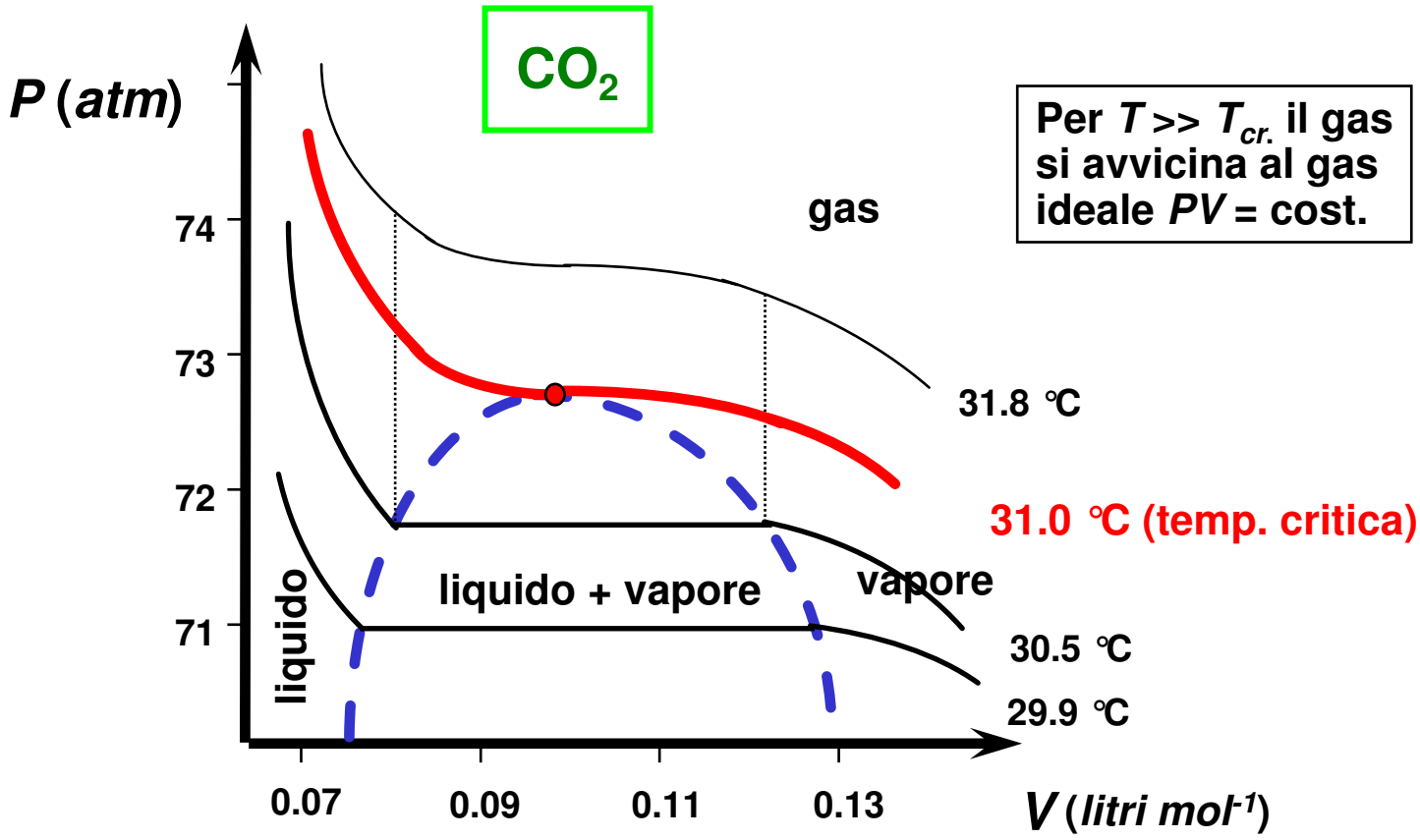
Notare che il luogo dei punti a campana dei volumi molari del liquido e vapore all'equilibrio a differenti temperature individua una linea di separazione delle fasi liquide e vapore.

A $T > T_{crit}$ è possibile condensare un vapore nel senso usuale?

Come apparirebbe l'equazione di van der Waals sul diagramma PV a $T < o > T_{crit}$ per valori dei volumi molari del liquido e del vapore?

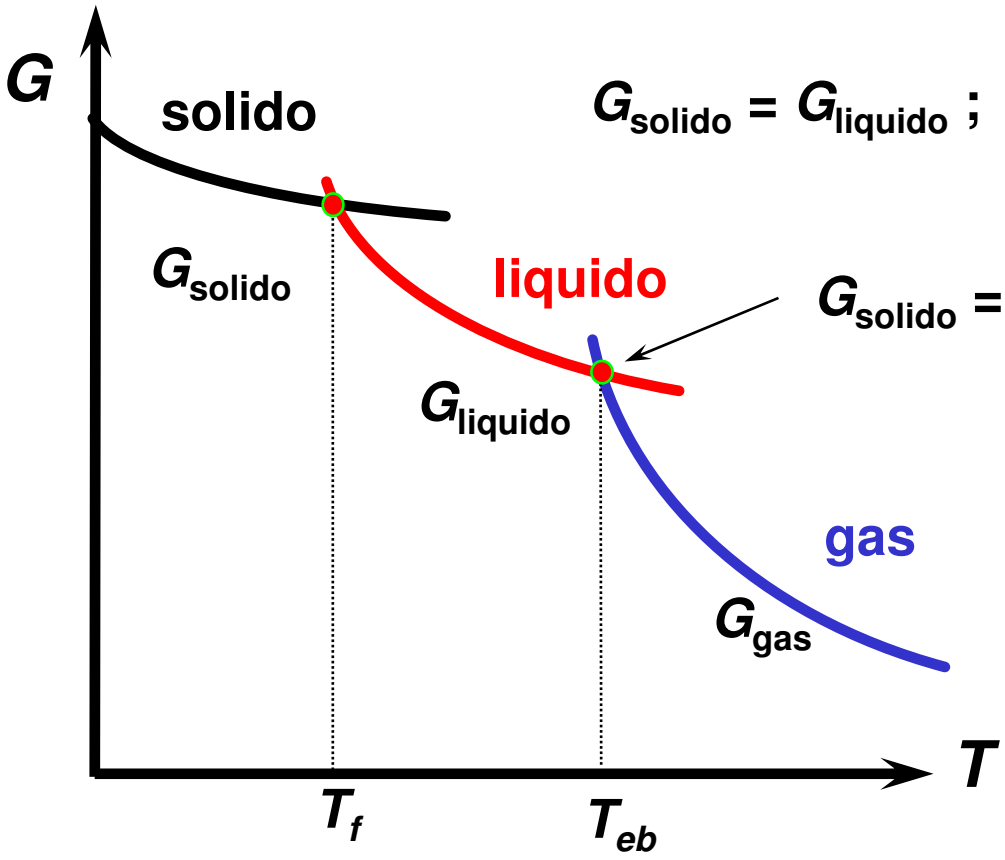
Come si traccerebbero le isobare su di un grafico V vs. T o le isometriche su di un grafico P vs. T?

Diagramma P / Volume Molare per la CO_2



Per $T >> T_{cr.}$ il gas si avvicina al gas ideale PV = cost.

Energia Libera di Composti Puri

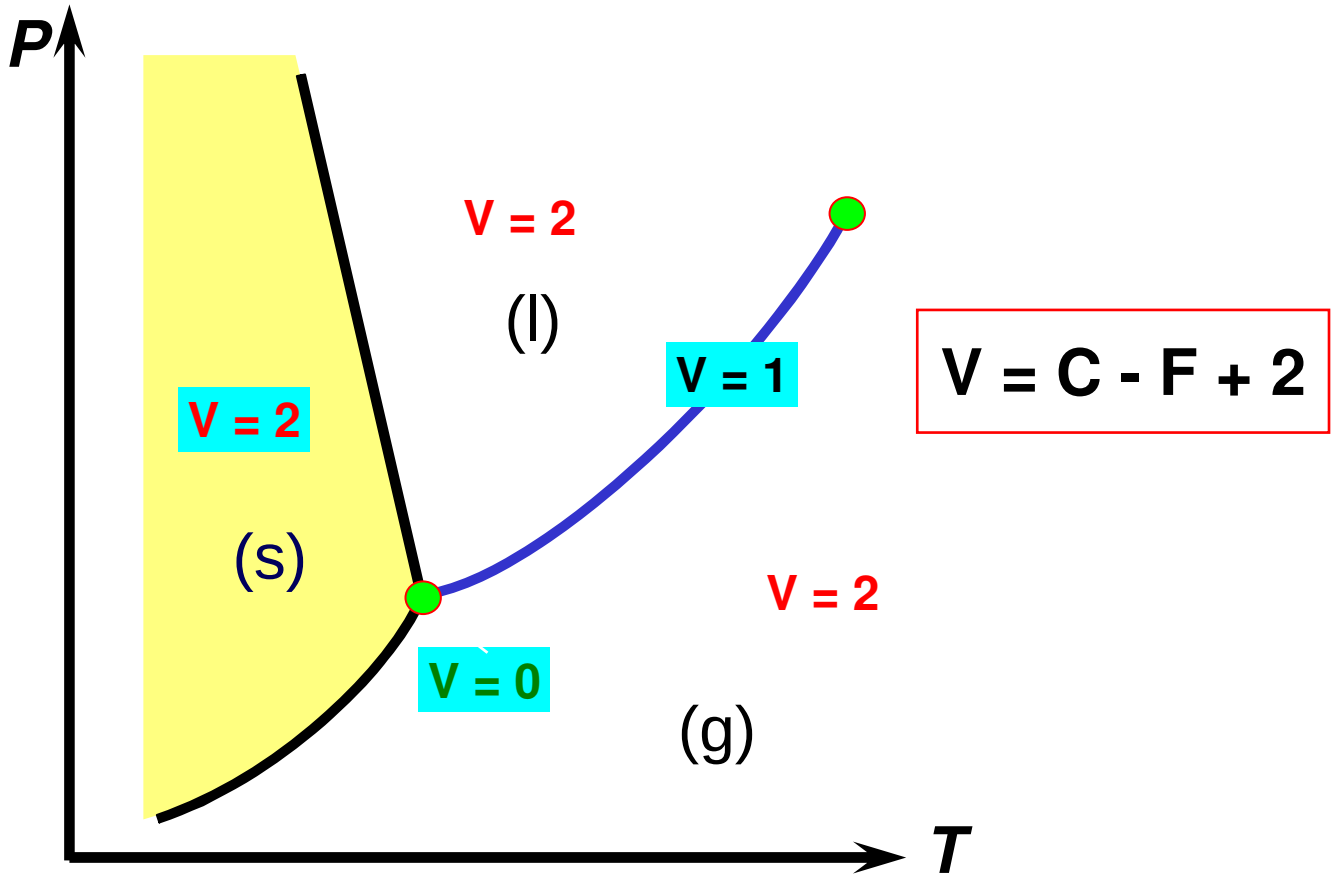


$G_{solido} = G_{liquido}$; $\Delta G = 0$ Eq. di fase

$G_{solido} = G_{liquido}$; $\Delta G = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

VARIANZA in un Diagramma di Stato



$$V = C - F + 2$$

Curva di Raffreddamento dell'Acqua

Supponiamo di raffreddare dell'acqua vapore a P = 1 *atm* e T = 700 *K*.

Quanti gradi di libertà esistono al vapore la cui pressione è fissa a 1 *atm*?

Come si sottrae calore per raffreddamento, la temperature del vapore scende finché raggiunge una temperatura a cui inizia a condensare la fase liquida.

A quale temperatura il vapore inizia a condensare quando P = 1 *atm*?

Quanti gradi di libertà sussistono quando l'acqua liquida inizia a formarsi?

Continuando a raffreddare il sistema la temperatura rimane costante, (stasi nella curva di raffreddamento, mentre il vapore condensa ad acqua liquida.

Perché la temperature rimane costante nella condensazione del vapore?

Quando il vapore è stato consumato la temperatura scende ancora (perché?) finché il liquido inizia a congelare a solido (che temperatura è?).

Se si continua a raffreddare il sistema la temperatura rimane costante (perché?) mentre l'acqua liquida congela a ghiaccio.

Finalmente, quando tutta l'acqua congela la temperatura diminuisce ancora.

Punti Rilevanti del Diagramma

- Le intercette nelle curve di raffreddamento ad una certa pressione identificano le temperature a cui le fasi sono in equilibrio a quella pressione e consentono di tracciare i punti sui lati della fase. Da simili esperimenti ripetuti a varie pressioni si stabiliscono le curve che definiscono l'equilibrio *P* e *T*.
- I punti in cui le linee di equilibrio si incrociano sono noti comepunti tripli,dove tre fasi sono in equilibrio. Notare che il punto triplo dell'acqua si verifica a 0.0059 *atm* e 273.16 *K* o 0.01℃ sopra il suo punto normale di congelamento.
- Quale oggetto geometrico (punto, linea, superficie, o volume) descrive dove tre fasi sono in equilibrio in un diagramma di fase binario 3-dimensionale?
- Al punto critico le differenze fisiche tra le fasi vapore e liquida scompaiono e non si ha più separazione delle fasi. Per l'acqua si ha 647 *K* e 218 *atm*.
- L'Argon è usato in alcune tecniche cromatografiche e spettroscopiche come mezzo in cui sospendere il campione. L'Ar si trasporta in ampi recipienti non refrigerati a RT e ad alta pressione. La T_{crit} di Ar è 150.8 *K*. E' presente Ar (liquido)?

Applicazione del Eq. Clapeyron

Al punto di fusione del ghiaccio $H_2O\ (s) \rightleftarrows H_2O\ (l)$

La variazione di entalpia per la fusione sarà positiva: $\Delta H_{fusione} > 0$

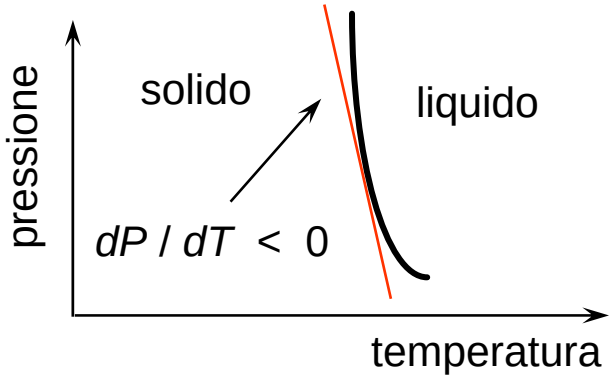
La variazione di volume nella fusione:

$$\Delta V_{fusione} = V_{liquido} - V_{solido} = \text{massa}\,[1 / d_{liquido} - 1 / d_{solido}] < 0$$

sarà, però, negativa, in quanto la densità del ghiaccio è minore a quella dell'acqua liquida.

Quale sono le conseguenze del fatto sopra menzionato?

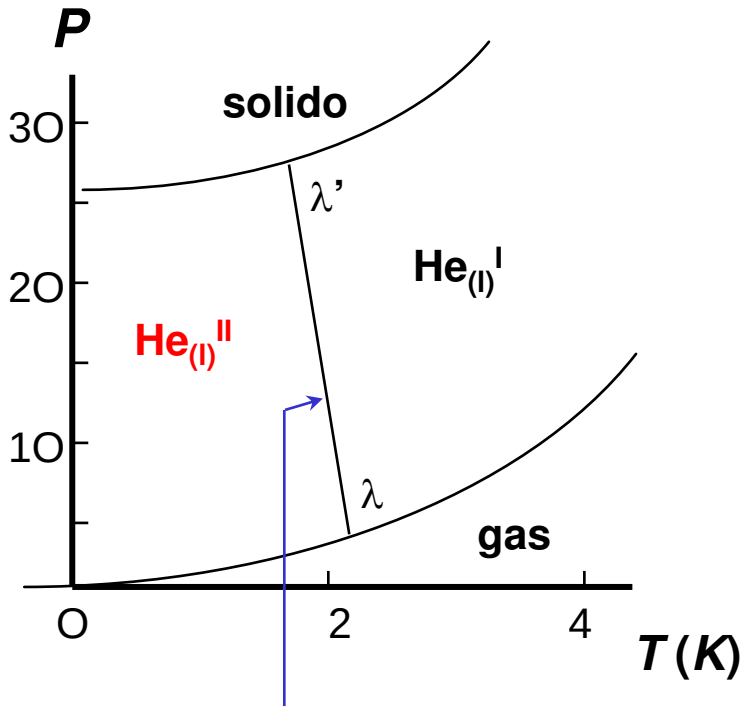
Questi risultati implicano che la pendenza della linea di equilibrio pressione / temperatura per l'equilibrio solido-liquido per l'acqua sarà negativa:



$$dP / dT = (\Delta H > 0) / [T\,(\Delta V < 0)] < 0$$

Diagramma di Stato dell'Elio

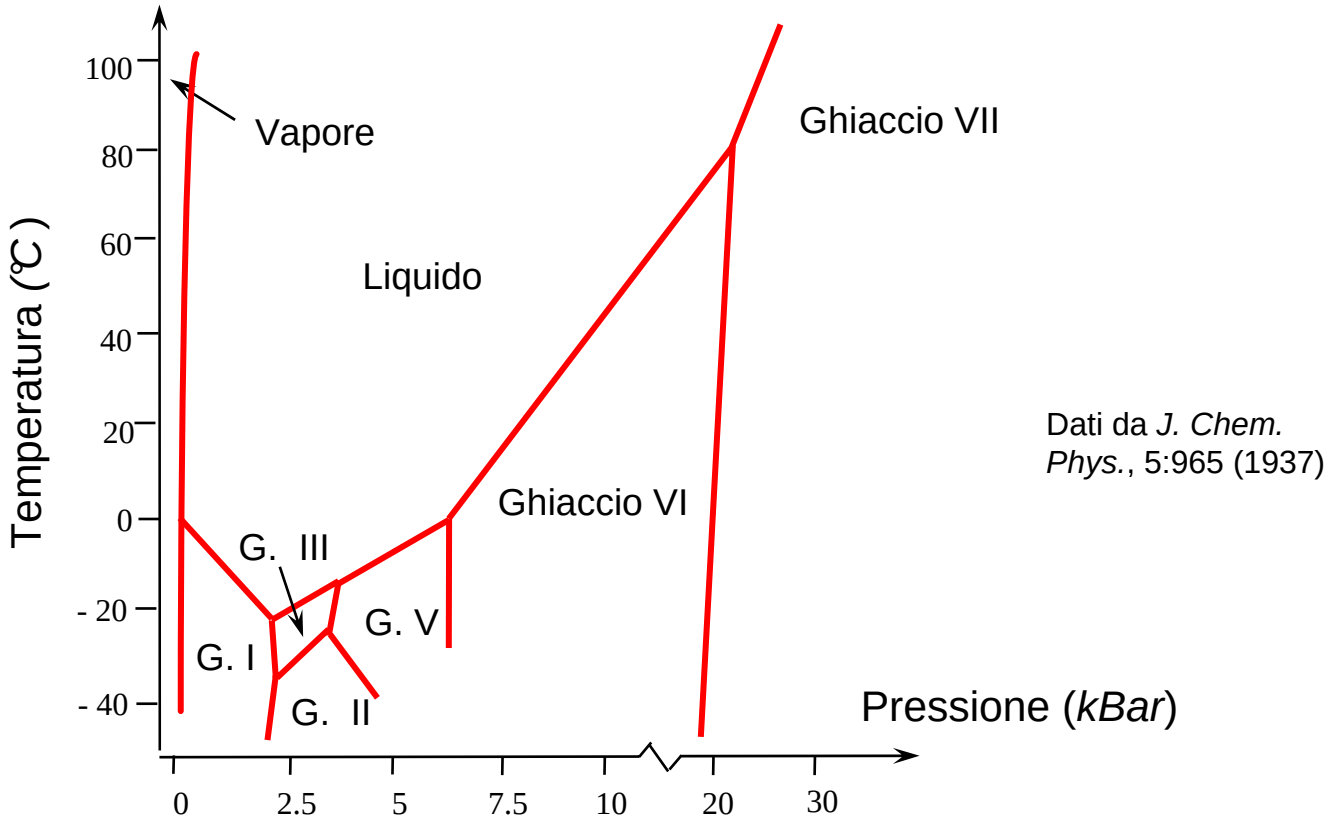
- L'elio è la sola sostanza nota che non presenta un punto triplo.
- L'elio non può esser solidificato a pressione atm.
- L'energia di punto zero è così alta da superare le doboli forze di London.
- L'elio(II) è un liquido caratterizzato da superfluidità (bassissima viscosità e formazione di film sottili che fluiscono anche oltre i bordi del recipiente)



Transizione di fase con forte variazione di calore specifico.

Polimorfi e Diagramma di Fase

Molte sostanze, se non tutte, mostrano fasi solide multiple (**polimorfi**). Il diagramma di fase ad 1-componente per H_2O, esteso ad alte pressioni, è:



Dati da *J. Chem. Phys.*, 5:965 (1937)

Considerazioni sul Diagramma H_2O

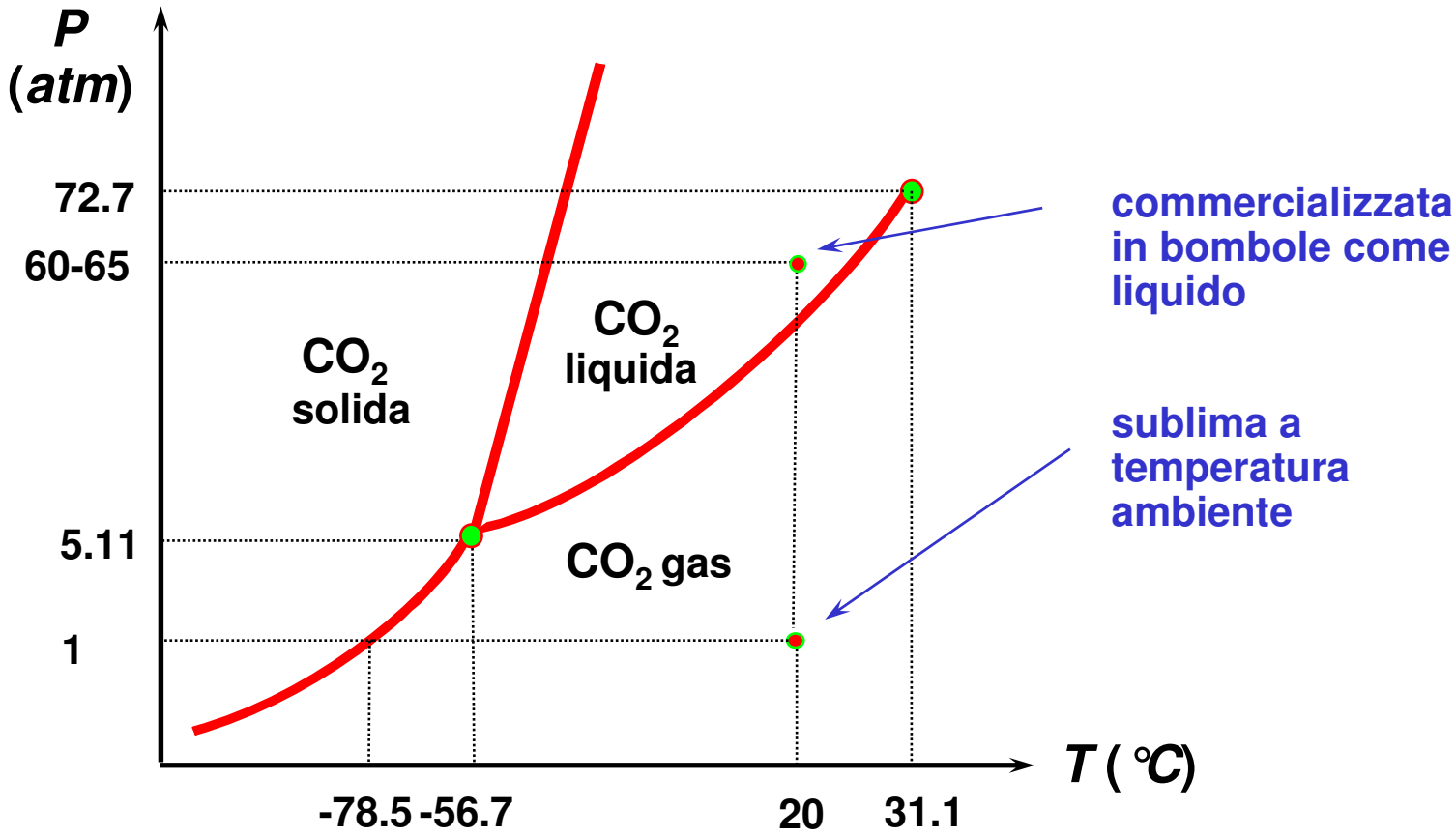
Casa pensate succeda al ghiaccio IV?

L'acqua liquida bolle a 1 *atm* e 100 ℃. A 25,000 *bar* e ~ 100 ℃ come si comporta il ghiaccio VII?

Quanti punti tripli esistono nel diagramma di fase dell'acqua ad alte *P*?

Il supposto ghiaccio IX esiste solo nel libro di Kurt Vonnegut "*Cat's Cradle*". In questo testo si immagina che l'acqua liquida sia sovrasatura rispetto al ghiaccio IX, per cui se un singolo cristallo di ghiaccio IX cadesse negli oceani ne indurrebbe la completa cristallizzazione in un solido. Kurt Vonnegut derivò questa idea dalla moglie (brother) Bernard Vonnegut, che lavorava sull'innesco delle nubi alla General Electric e che aveva ipotizzato l'esistenza di forme di acqua cristallina stabili sopra i 0.0 ℃ (*Physics Today* 1986).

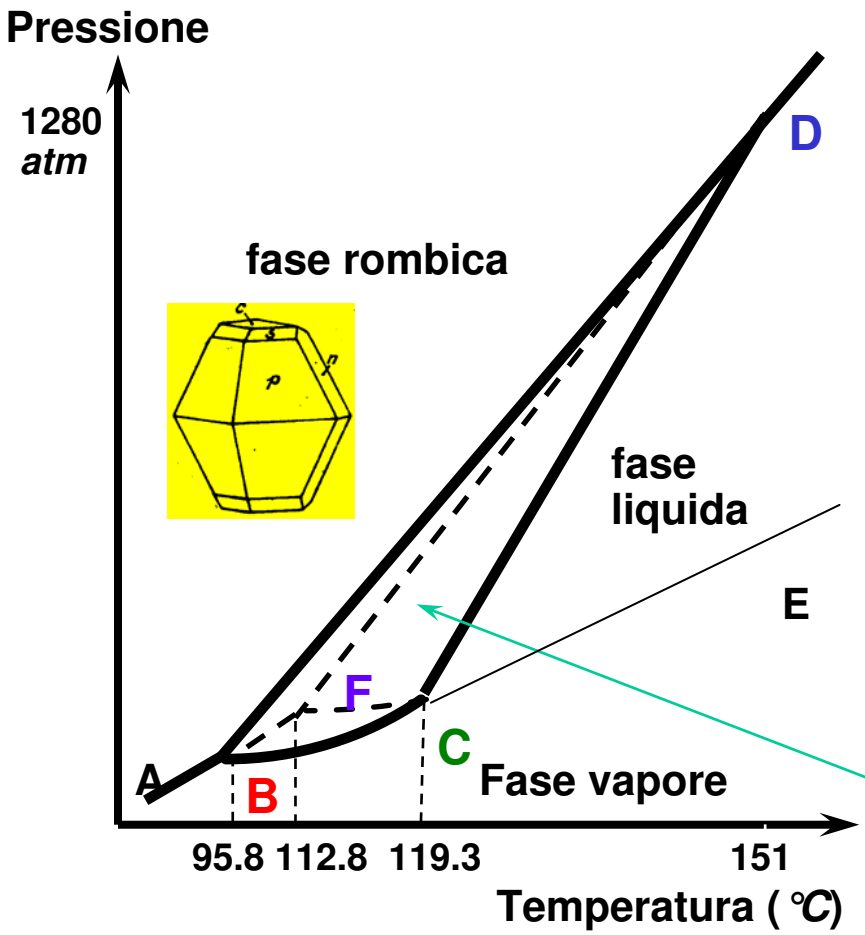
Diagramma di Stato del
Biossido di Carbonio



Considerazioni sul Diagramma CO_2

- In quale punto non si possono più distinguere le fasi liquida e vapore del biossido di carbonio?
- In che punto le fasi solido, liquido e vapore del biossido di carbonio sono in equilibrio?
- Qual è la temperatura di sublimazione normale del biossido di carbonio?
- Il biossido di carbonio possiede un normale punto di fusione e di ebollizione?
- Da dove deriva il termine di *ghiaccio secco* attribuito al biossido di carbonio?

Diagramma di Stato dello Zolfo



linea AB : equilibrio S_α / S_{vap}

linea BC : equilibrio S_β / S_{vap}

linea CE : equilibrio S_{liq} / S_{vap}

linea BD : equilibrio S_α / S_β

linea CD : equilibrio S_β / S_{liq}

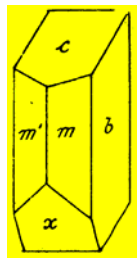
punto B : equilibrio $S_\alpha / S_\beta / S_{vap}$

punto C : equilibrio $S_\beta / S_{liq} / S_{vap}$

punto D : equilibrio $S_\alpha / S_\beta / S_{liq}$

punto F : sistema metastabile

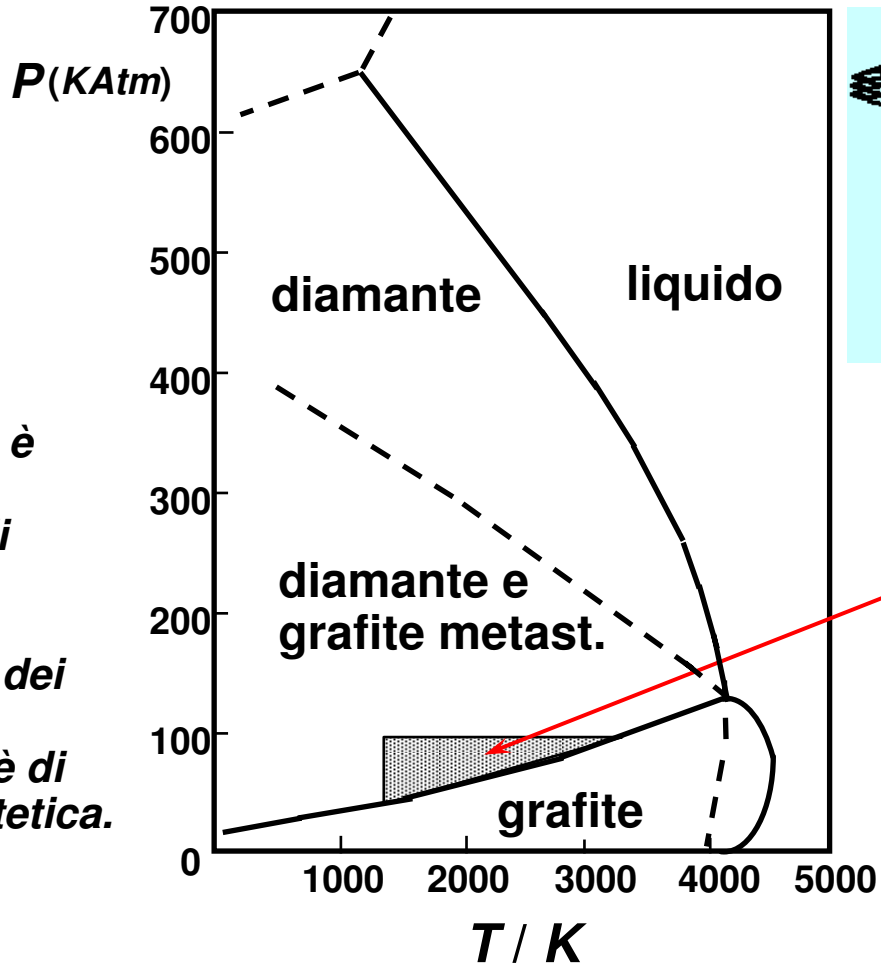
$S_\alpha / S_{liq} / S_{vap}$

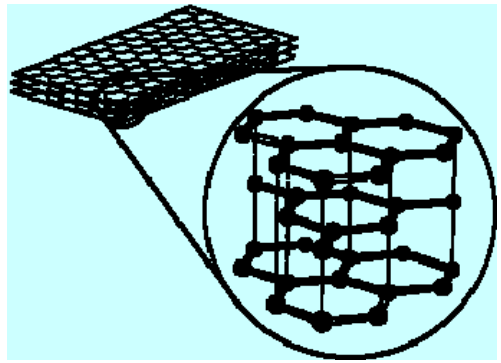


monoclino

Diagramma di Fase del Carbonio

Il diamante è colorato in presenza di impurezze metalliche. Gran parte dei diamanti industriali è di origine sintetica.





zona in cui è più favorevole la conversione C_d - C_g. La conversione è catalizzata da Cr, Fe, Pt.

J. Chem. Phys., 46, 3427 (1967)

Considerazioni sul Diagramma C

Qual è la forma stabile del carbonio a 25.0 ℃ e 1 *atm*?

Il diamante può sublimare?

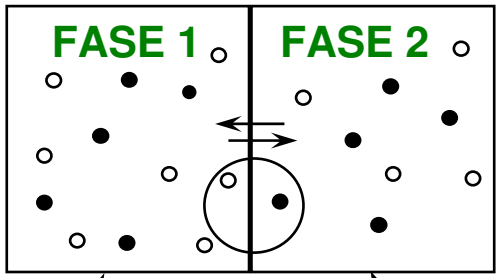
La grafite si può convertire in diamante a 3000 *K* e 50 *kbar*, ma la velocità di conversione è bassa. La velocità è ragionevole a 4000 *K* e 100 *kbar*, ma sono eccezionali i dispositivi operanti in queste condizioni estreme. Per aumentare la velocità di conversione a temperature e pressioni inferiori si introducono catalizzatori quali Cr, Fe, o Pt.

I diamanti sintetici possono essere individuati dalla presenza di tracce di questi catalizzatori.

Equilibri Chimici Eterogenei

$$aA_{(\text{fase 1})} + bB_{(\text{fase 2})} \rightarrow cC + dD$$

a-d = coeff. stech.
A-D = composti chimici



Equilibrio chimico nella fase 1 K_1

Equilibrio chimico nella fase 2 K_2

$$dG_{A\,(\text{fase 1})} = dG_{A\,(\text{fase 2})} \quad \mu_{A\,(\text{fase 1})} = \mu_{A\,(\text{fase 2})}$$
$$dG_{B\,(\text{fase 1})} = dG_{B\,(\text{fase 2})} \quad \mu_{B\,(\text{fase 1})} = \mu_{B\,(\text{fase 2})}$$
$$dG_{C\,(\text{fase 1})} = dG_{C\,(\text{fase 2})} \quad \mu_{C\,(\text{fase 1})} = \mu_{C\,(\text{fase 2})}$$

$$\Downarrow$$

$$a_{A\,(1)} = a_{A\,(2)}$$
$$a_{B\,(1)} = a_{A\,(2)}$$
$$a_{C\,(1)} = a_{C\,(2)}$$
$$\ldots\ldots \quad \ldots\ldots$$

espresse in termini di attività di ogni specie

$$K_a = \frac{a_C^{\gamma} \cdot a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \cdot a_B^{\beta}}$$

a = 1 se A, B, C e D sono nello stato di riferimento (solidi e liquidi puri)

Espressioni di $K_{eq.}$ per Reazioni Eterogenee

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$ sistema trifasico (2 s + 1 g)

$$K_a = \frac{a_{CaO} \cdot a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$

ma $a_{CaO(s)} = a_{CaCO_3(s)} = 1$ ⇒ $K_p = p_{CO_2}$

perchè solidi puri e se

CO_2 gas ideale $a_{CO_2} = p_{CO_2}$

$$\mu_{CO_2} = \mu^0_{CO_2(g)} + RT \ln a_{CO_2}$$

– · – · –

$$NH_4HCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{2\,(g)}$$ sistema bifasico (1 s + 1 g)

$$K_p = p_{CO_2} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{NH_3}$$

Esempio

Dai seguenti dati stabilire la costante di equilibrio e la pressione di CO_2 nella decomposizione a 25 °*C* e 1 *atm*.

$$CaCO_3\,(s) \rightleftarrows CaO\,(s) + CO_2\,(g)$$

$\Delta G°_{f,\,298\,K}$	- 269.78	- 144.4	- 94.26	*kcal/mole*

Risoluzione: l'espressione della costante di equilibrio per questa reazione è:

$$K = e^{-(+31.1\ \text{kcal/mole K}) / [(0.001987\ \text{kcal/mole K})\,(298.2\ \text{K})]} = a_{CaO\,(s)}\ a_{CO_2\,(g)} / a_{CaCO_3\,(s)}$$

Poiché l'attività di solidi e liquidi puri è unitaria a pressione standard (1 *atm*) vicino a 1 a pressioni non sostanzialmente superiori a 1 *atm*, si può scrivere:

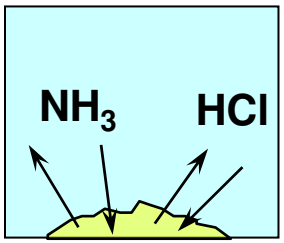
$$= a_{CO_2\,(g)} = (P_{CO_2\,(g)} / 1\ atm)$$

Ciò fornisce per la pressione parziale di CO_2 (g) in equilibrio con $CaCO_3$ (s) e CaO (s) a 25.0 °C:

$$P_{CO_2\,(g)} = 1.5 \times 10^{-23}\ atm$$

Varianza in Equilibri Chimici Eterogenei

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftharpoons NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$$



Specie chimiche : 3 (NH_4Cl, NH_3 , HCl)

Relazioni di equilibrio : 1 (K_p)

Relazioni stechiometriche : 1 ($[NH_3] = [HCl]$)

Componenti indipendenti = C_i = 3 - rel. eq. - rel. st.

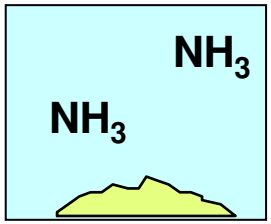
= 3 - 1 - 1 = 1

Varianza = C_i - f + 2 **= 1 - 2 + 2 = 1 (monovariante)**

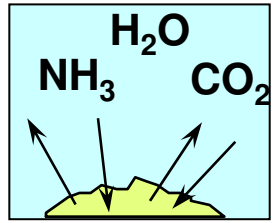
La quantità di NH_3 e HCl (g) in equilibrio con il solido è fissa a *T* fissa (Tensione di vapore di un solido che si decompone chimicamente).
Il sistema si comporta come un solido puro che sublima (p_A = cost.) a Temperatura fissa. Viene rispettata l'equazione di Clapeiron.

Varianza in Equilibri Chimici Eterogenei

Decomposizione del bicarbonato di ammonio in presenza di ammoniaca



$$NH_4HCO_{3(s)} \rightleftharpoons NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{2\,(g)}$$



specie chimiche : 4 (NH_4HCO_3 , NH_3 , H_2O, CO_2)

relaz. di equilib. : 1 ($K_p = p_{NH3}\ p_{H2O}\ p_{CO2}$ (ideale);

$K_a = a_{NH3}\ a_{H2O}\ a_{CO2}$ (reale))

relaz. stechiom. : 1 $[H_2O] = [CO_2]$

Compon. indip. : $C_i = 4 - 1 - 1 = 2$

Varianza : $C_i - f + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$ (sistema bivariante)

Si può variare P e la quantità di ammoniaca senza che una delle fasi scompaia. La decomposizione del sale da solo è monovariante.

Prodotto di Solubilità

A *T* fissa, l'attività degli ioni idratati in soluzione in equilibrio con il solido cristallino (corpo di fondo) è costante dovendosi rispettare l'equilibrio eterogeneo

$$A_xB_{y\,(s)} \;\div\; (xA^+\, yB^-)_n \rightleftarrows A_xB_{y\,(id)} \rightleftarrows x\,A^+_{(id)} + y\,B^-_{(id)}$$

composto ionico solido — coppie ioniche in soluzione — ioni idratati in soluzione

$$A_xB_{y(s)} \rightleftarrows x\,A^+_{(id)} + y\,B^-_{(id)}$$

$$K_{eq} = \frac{a^x_{A^+} \cdot a^y_{B^-}}{a_{A_xB_y(s)}}$$

ma $a_{A_xB_y(s)} = 1$ (cond. standard)

e a bassa concentrazione : $a_A = [A^+]$ e $a_B = [B^-]$

$$K_{ps} = [A^+]^x [B^-]^y$$ (Prodotto di solubilità)

Solubilità e K_{ps}

La solubilità (S) di un composto ionico è la massima concentrazione che gli ioni provenienti dal solido possono raggiungere in acqua. Si esprime in *g/L*.

$$A_xB_{y(s)} \rightleftarrows x\ A^+_{(id)} + y\ B^-_{(id)} \qquad K_{ps} = a(A^+)^x\ a(B^-)^y = [A^+]^x\ [B^-]^y$$

$$\boxed{S = [A_xB_y]_{sol} = [A^+] = \sqrt[x+y]{K_{ps}}}$$

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad K_{ps} = [Ag^+]\ [Cl^-] = 10^{-9.75} \qquad S = \sqrt{K_{ps}} = 10^{-4.9}$$

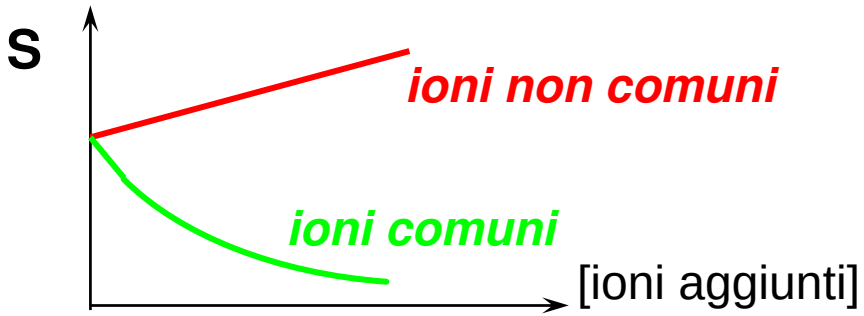
- **La solubilità di un composto ionico è influenzata dalla presenza in soluzione di uno ione comune. L'aumento dell'attività degli ioni Cl^- fa diminuire l'attività degli ioni Ag^+ .**

$$S = [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

Forza Ionica e K_{ps}

La solubilità di un composto ionico aumenta in presenza di ioni non comuni (forza ionica della soluzione) in quanto i coefficienti di attività degli ioni variano.

$$K_{ps} = a(A^+)^x \cdot a(B^-)^y = [Ag^+]\, f_{Ag} \cdot [Cl^-]\, f_{Cl} \quad \text{da cui } [A^+]^x\,[B^-]^y = \frac{K_{ps}}{f_{Ag} \cdot f_{Cl}}$$



$$I = 0.5 \cdot (\Sigma\, z_n^2\, [\text{Ione}])$$

Forza ionica

$$-\log f_n = 0.5\, z_n^2 \sqrt{I}$$

K_{ps} Apparente

- Quando i fenomeni di precipitazione sono complessi (formazione di gel, idrolisi, ecc.) in prima approssimazione viene utilizzato un K_{ps} apparente che riassume ciò che realmente avviene in soluzione.
- Nel caso della precipitazione di $Fe(OH)_3$ si può indicare con Fe(III) le varie forme di Fe(III) presenti in soluzione e K_{ps} diviene:

$$K_{ps'} = [Fe(III)]\,[OH^-]^3$$

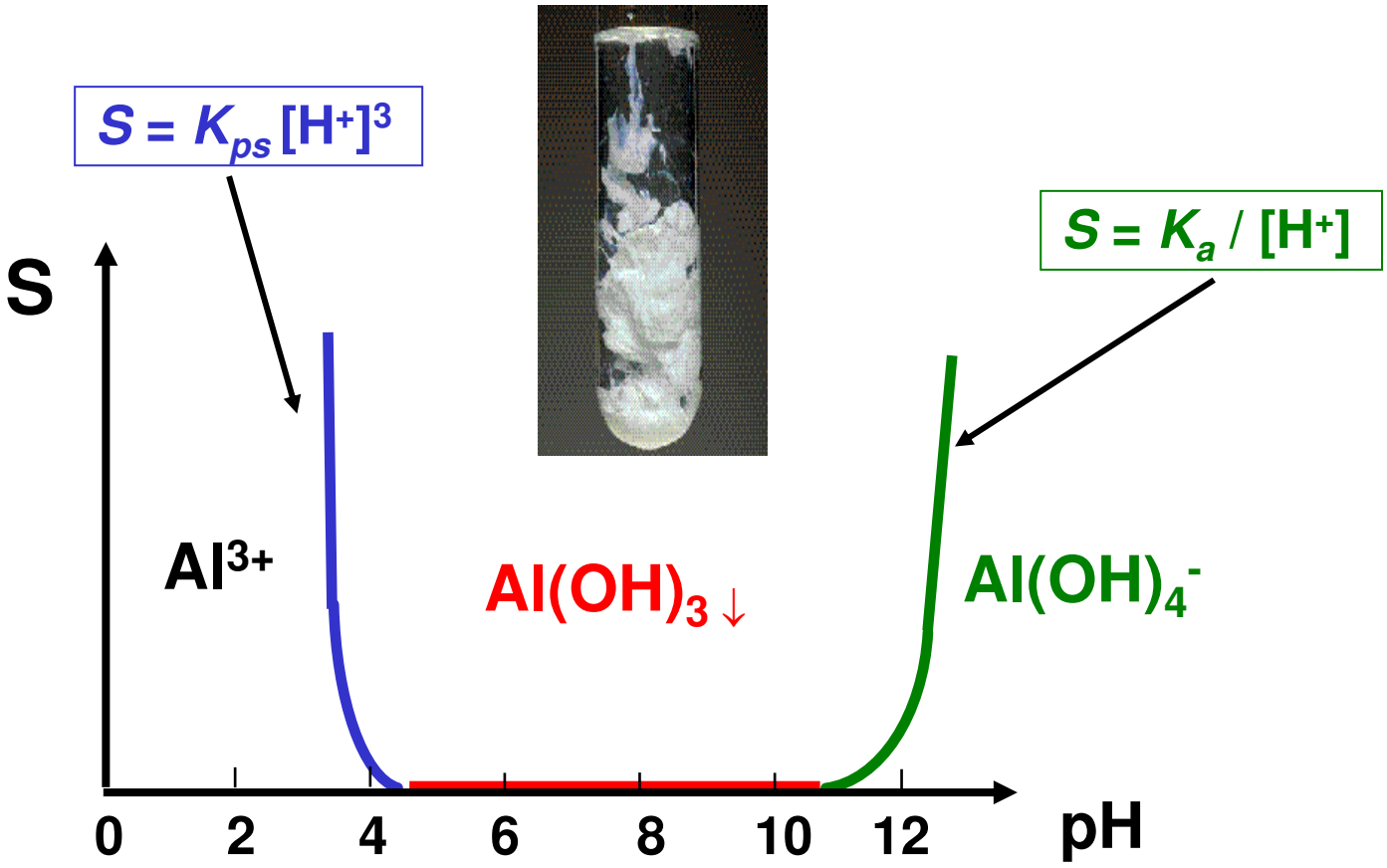
Solubilità e Acidità

- L'acidità ha un profondo effetto sugli equilibri di precipitazione se gli ioni coinvolti nel solido ionico sono basi o acidi deboli. Si instaurano equilibri multipli acido-base e di precipitazione che modificano la solubilità del sale.
- Per esempio $Al(OH)_3$ si scioglie in un mezzo acido e basico, ma non nell'intervallo di pH 3-11.

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al^{3+} + 3\,OH^- \qquad [Al^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = K_{ps}$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^- \qquad K_a = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al(OH)_3] \cdot [OH^-]}$$

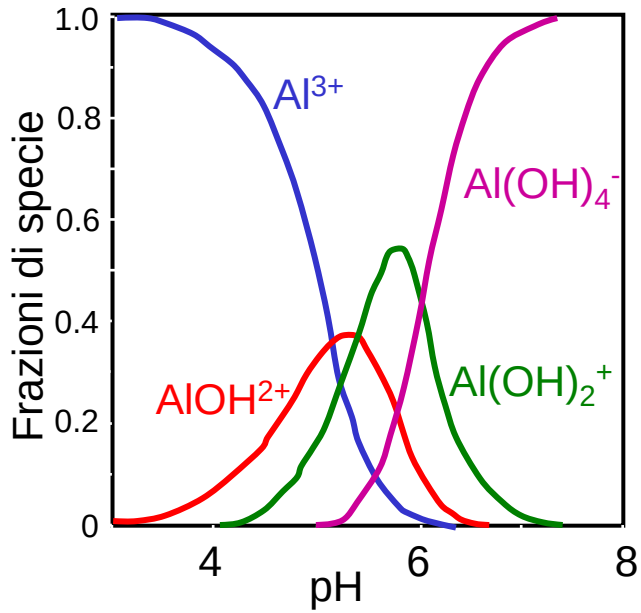
Curve di Solubilità/pH



Specie Coinvolte nella Precipitazione di $Al(OH)_3$

Il fatto che l'alluminio non è molto solubile in acqua è controllato dalla insolubilità di $Al(OH)_3$ $K_{ps} = 10^{-33}$

Se il pH scende sotto 5, il solido si scioglie a dare dei cationi solubili e sopra 8 si scioglie a dare anioni.

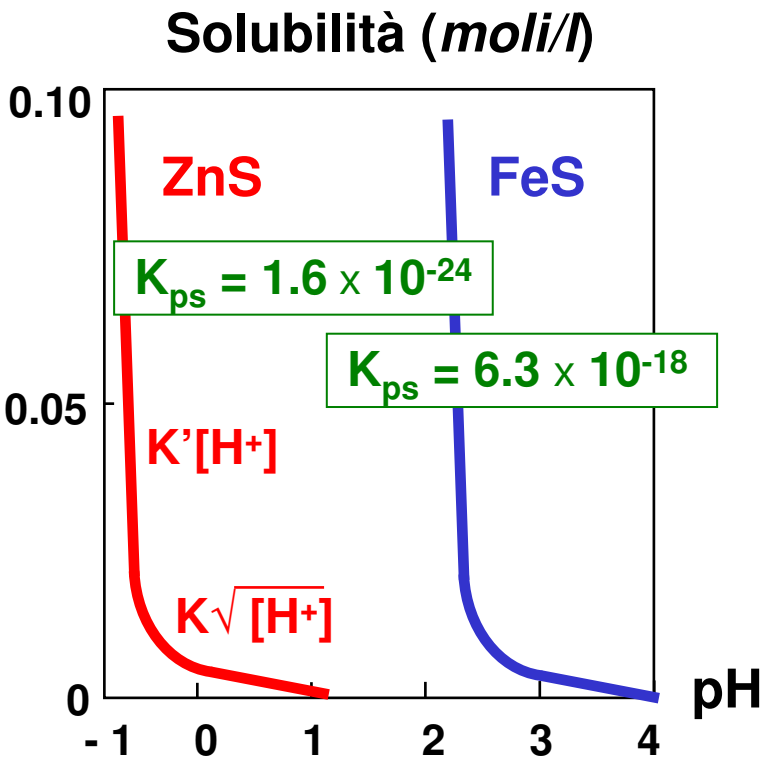


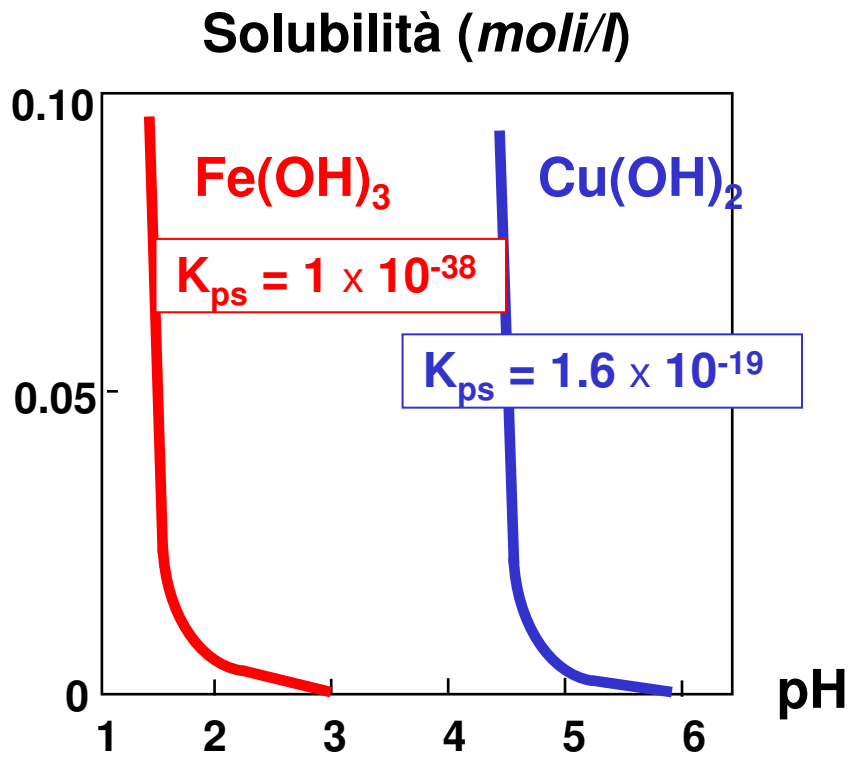
Speciazione dell'alluminio nell'intervallo di pH 3-8

Precipitazione Selettiva di Sali e Idrossidi

$$M^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows MS_{(s)}$$

$$M^{n+} + n\,OH^{-} \rightleftarrows M(OH)_{n(s)}$$





Solubilità di Solfuri Metallici
in presenza di acidi

$$M^{2+}_{(aq)} + H_2S \rightleftarrows MS_{(aq)} + 2\,H^+ \qquad K = \frac{[H^+]^2}{[M^{2+}]\cdot[H_2S]}$$

$$\begin{cases} MS_{(s)} \rightleftarrows M^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} & K_{ps} = [M^{2+}]\cdot[S^{2-}] \\ H_2S_{(aq)} \rightleftarrows 2\,H^+_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} & K_a = \dfrac{[H^+]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-20} \end{cases}$$

Se $[H_2S] = 0.1\ M$ (solubilità di H_2S in acqua a 25 °C)

$$K = \frac{K_a}{K_{ps}} \qquad [M^{2+}] = \frac{[H^+]^2\,K_{ps}}{K_a\,[H_2S]} = [H^+]^2\,K_{ps}\cdot 10^{21}$$

Dipendenza da pH e K_{ps}

se $[H^+] = 1$ e $[M^{2+}] = 0.00001\ M$ $K_{ps} < 10^{-5}/10^{21}$ | precipitazione totale per $pK_{ps} > 26$

Precipitazione del Carbonato di Calcio (Effetto di Acidità e Biossido di Carbonio)

Eq. di precipitazione

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}]\cdot[CO_3^{2-}] = 10^{-8.3}$$

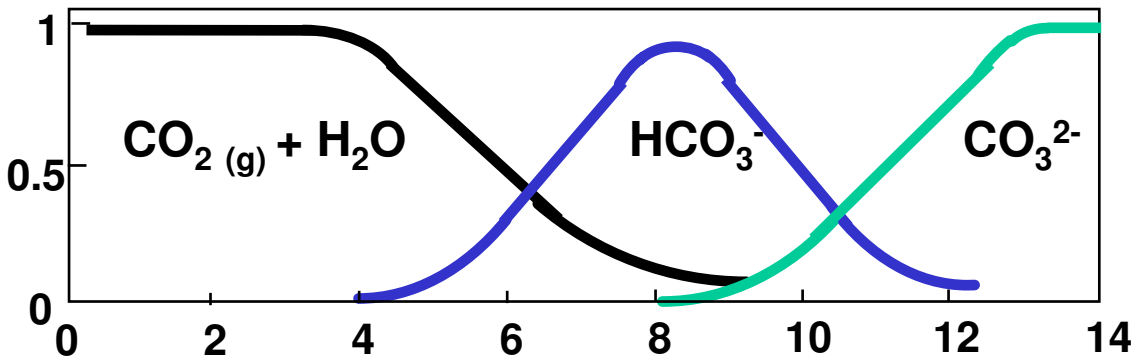
Eq. acido-base

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]\cdot[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = [CO_3^{2-}]\left(1+\frac{[H_3O^+]}{10^{-10.3}}\right) \qquad K_{ps} = [CO_3^{2-}]^2\left(1+\frac{[H_3O^+]}{10^{-10.3}}\right)$$

$$S = [Ca^{2+}] = \sqrt{10^{-8.3}\left[1+\frac{[H_3O^+]}{10^{-10.3}}\right]} \qquad pH = 9.9 \text{ e } S = 10^{-4}$$



Equilibri Multipli (Complessi e Solubilità)

Esempio: Ioni Argento in presenza di ammoniaca e di ioni cloruro

Equilibrio di complessazione

$$[Ag(NH_3)]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3 \quad (1) \qquad K_c = \frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)]^+} = 10^{-7.2}$$

Equilibrio di precipitazione

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow \qquad (2) \qquad K_2 = 1/K_{ps} \text{ e } K_{ps} = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 10^{-9.7}$$

L'aggiunta di ioni cloruro ad una soluzione del complesso provoca la precipitazione di AgCl (eq. 2 verso destra). Man mano che Ag^+ sparisce il complesso si dissocia (eq. 1 verso destra).
Analogamente, un precipitato di AgCl per aggiunta di ammoniaca va in soluzione, perché Ag^+ si complessa con ammoniaca (eq. 1 verso sinistra) e AgCl si dissocia (eq 2 verso sinistra)..

Equilibrio globale **:**

$$[Ag(NH_3)]^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl\downarrow + 2\ NH_3 \quad \text{con } K = K_c/K_{ps} = 10^{2.5}$$

Precipitazioni e Ossido-Riduzioni

I fenomeni di precipitazione possono influenzare molto le proprietà redox di un sistema, perché la solubilità varia molto con il N. Ox. e i Leganti.

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+ \qquad E°_2 = 0.15\ V$$

$$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu°\downarrow \qquad E°_1 = 0.52\ V$$

la coppia ($Cu^+/Cu°$) è più ossidante della coppia (Cu^{2+}/Cu^+), inducendo la dismutazione del rame(I)

$$Cu^+ + Cu^+ \rightleftarrows Cu°\downarrow + Cu^{2+}$$

Quantitativamente si verifica che per $E_2 = E_1$:

$$\mathbf{0.15 + 0.059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 0.52 + 0.056 \log [Cu^+] \quad da\ cui: \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} = 10^6}$$

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di
Chimica Generale ed Inorganic

POLITECNICO DI MILANO

Cinetica

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Argomenti Trattati

Variabili cinetica e costanti specifiche di velocità

Leggi di velocità integrate - casi semplici

Meccanismo di Reazione - Stadi Elementari

Velocità di reazione dal meccanismo di reazione

Fasi determinanti la velocità

- **Approssimazione dello Stato Stazionario**

Teoria di Arrhenius delle Collisioni

- **fattore A e en. attiv. E**

Profilo di reazione

- **Energia di attivazione e Distribuzione MB**

Reazioni Auto catalitiche e cicliche (a catena)

Catalisi Enzimatica

Cinetica Chimica

La termodinamica ci dà informazioni sulle proprietà all'equilibrio, ma non dice nulla sulla velocità di una reazione.

La velocità delle reazioni è l'oggetto della cinetica chimica.

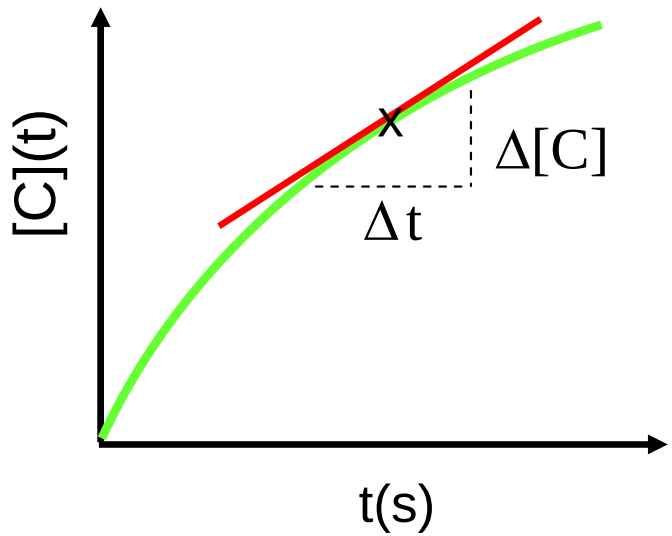
Velocità : υ = f(concentrazioni) = d[*c*]/d*t*

La velocità di una reazione dipende dall'entità della barriera di attivazione ΔG_{tr}.:

Velocità di Reazione

- La ***velocità di reazione*** è definita come la ***variazione della concentrazione*** di un componente la miscela ***nell'unità di tempo.***
- In termini matematici la ***velocità istantanea*** è la derivata - limite del rapporto incrementale $\Delta[C]/\Delta t$

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

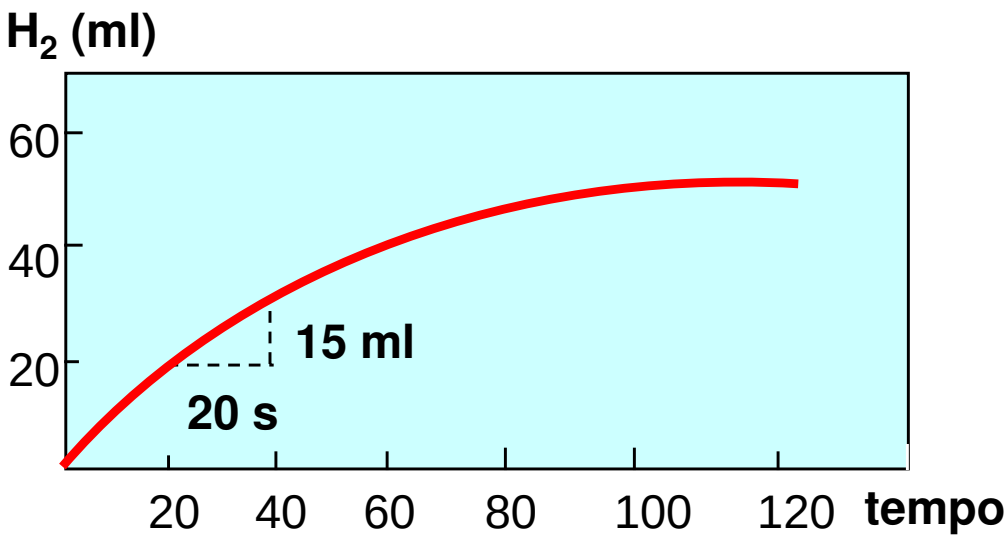


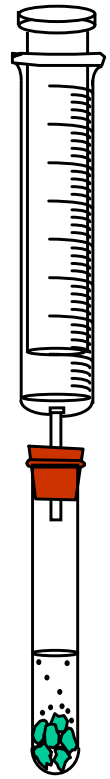
$$v = \frac{dc}{dt}$$

$$v = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Velocità di Reazione - Esempio

$$Zn_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$



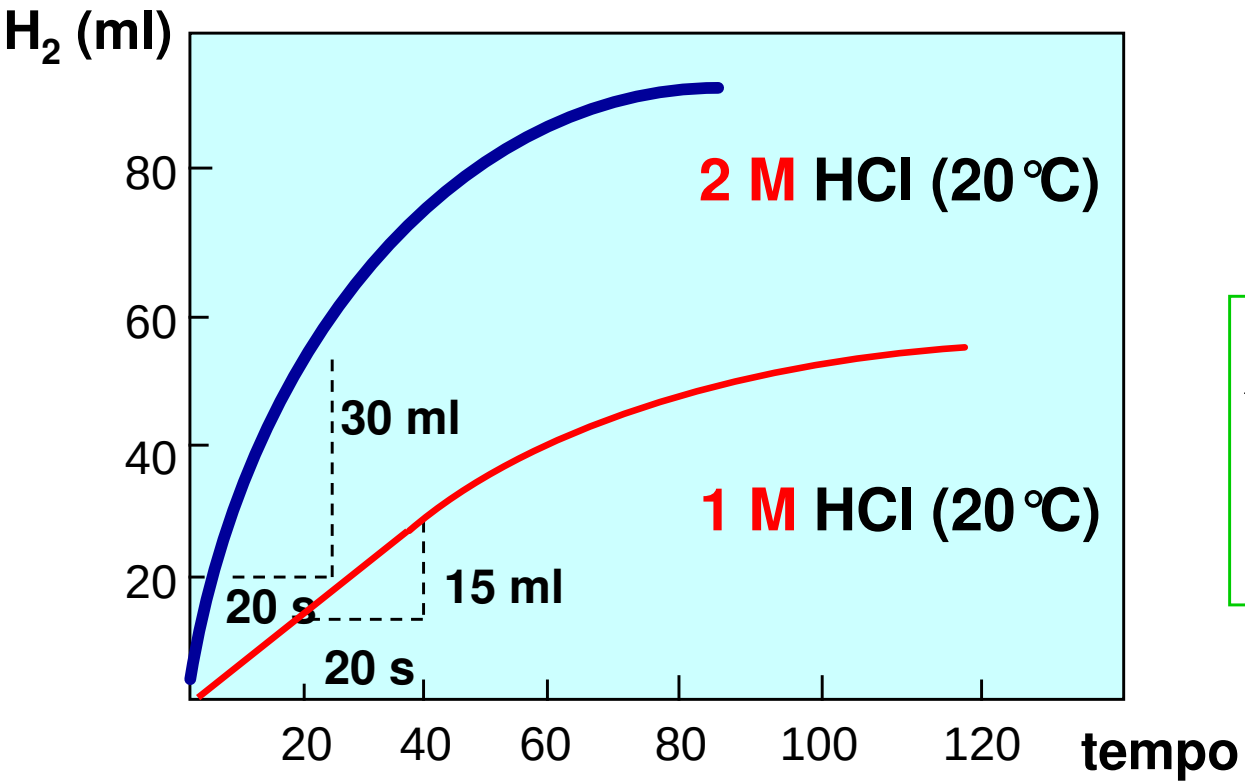


$$\text{velocità di reazione} = v = \frac{d\left[H_2\right]}{dt}$$

variazione della concentrazione nell'unità di tempo

Concentrazione

$$Zn_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$



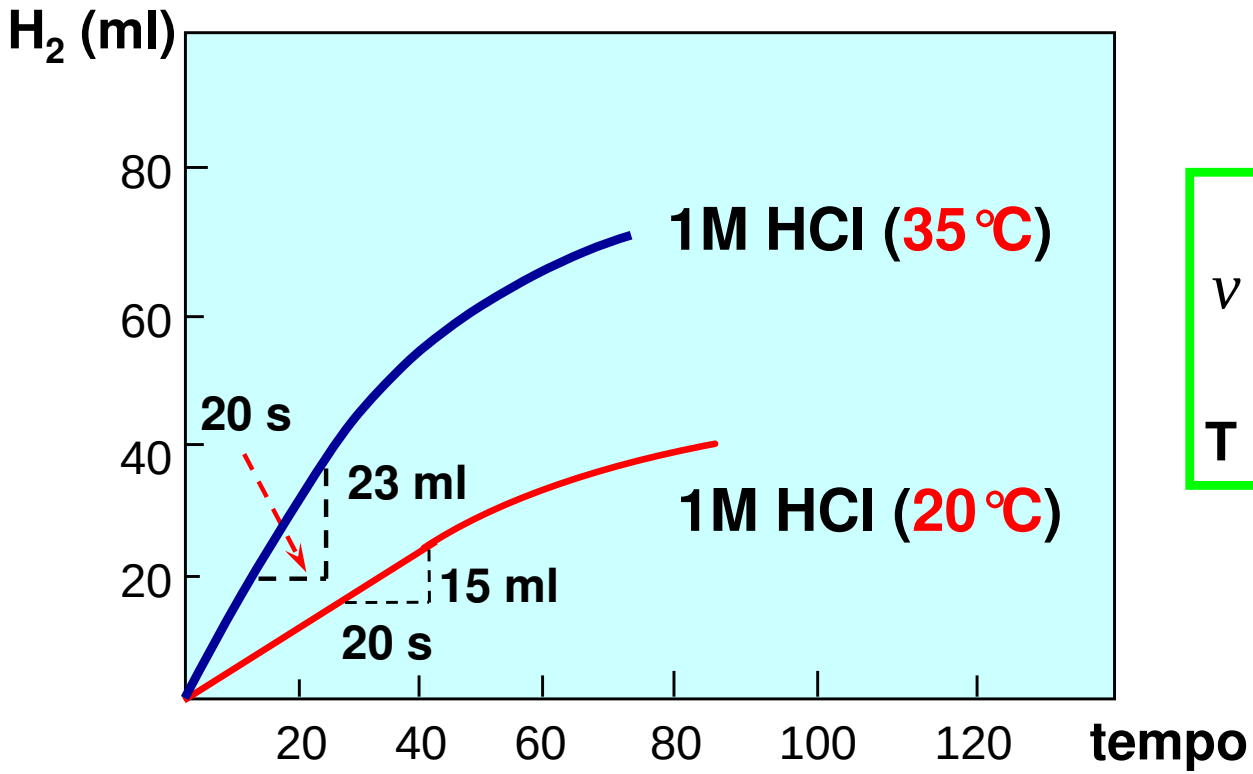
legge cinetica

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = k[HCl]$$

[X] = concentrazione

Temperatura

$$Zn_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$

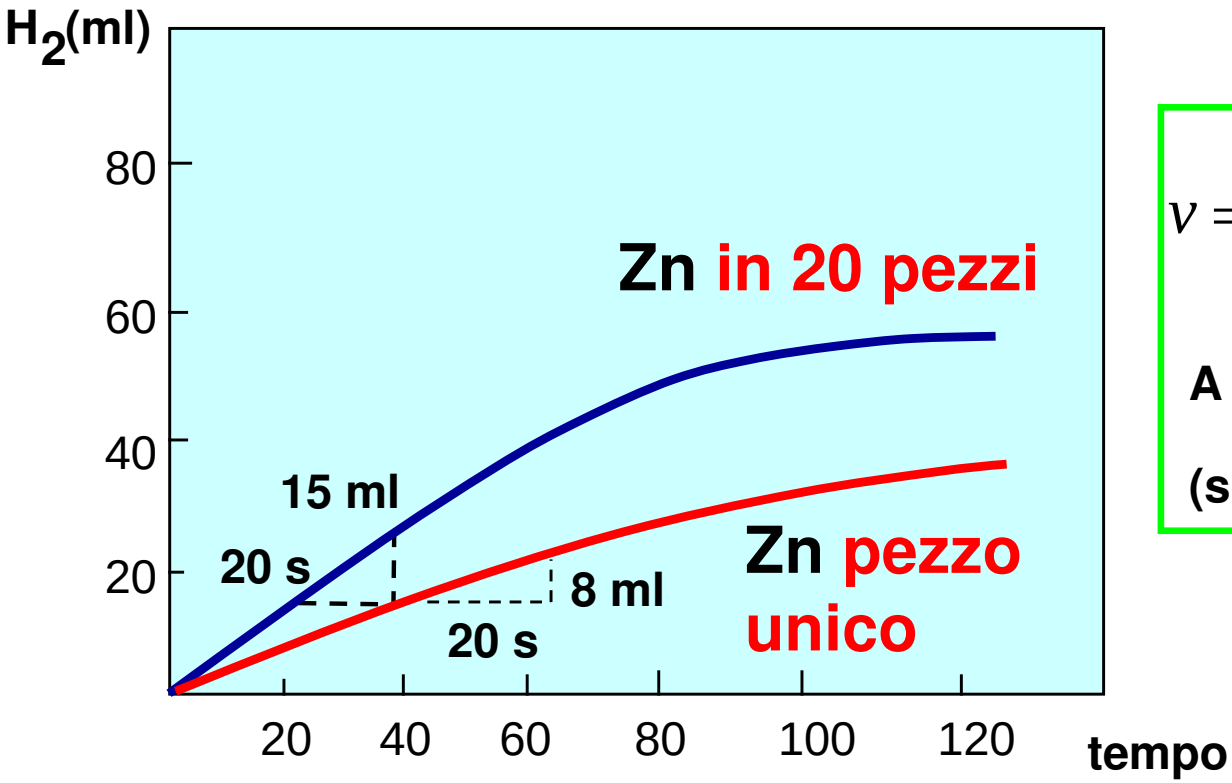


$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f[T]$$

T = temperatura

dall'Area Superficiale

$$Zn_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$



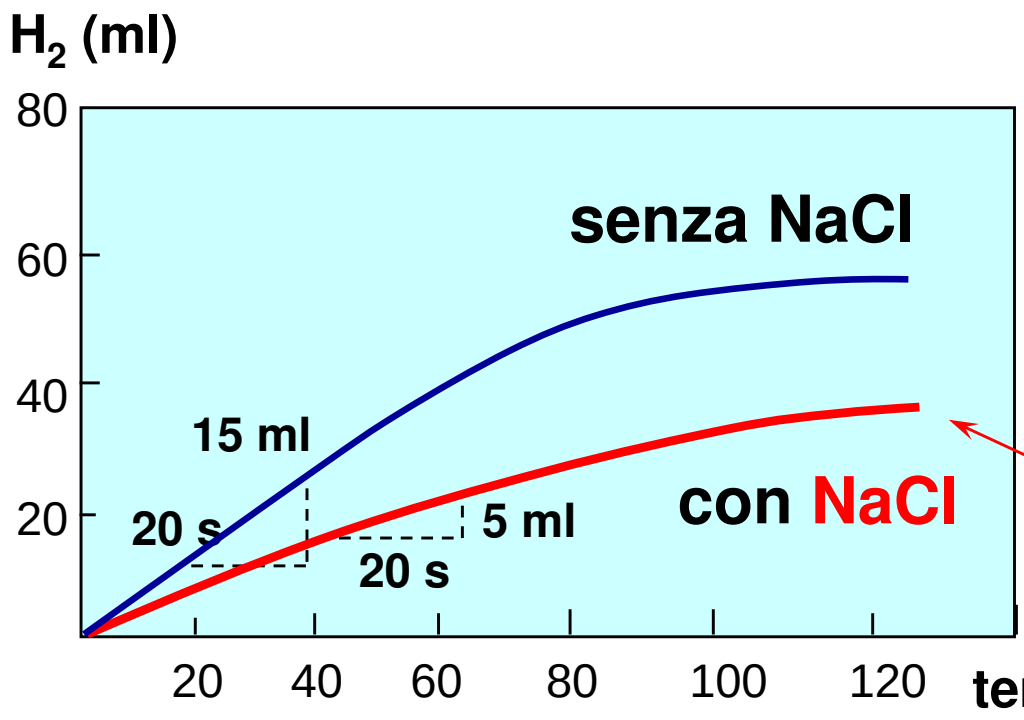
$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f[A_s]$$

A = area superficiale

(sistema eterogeneo)

Catalizzatori o Inibitori

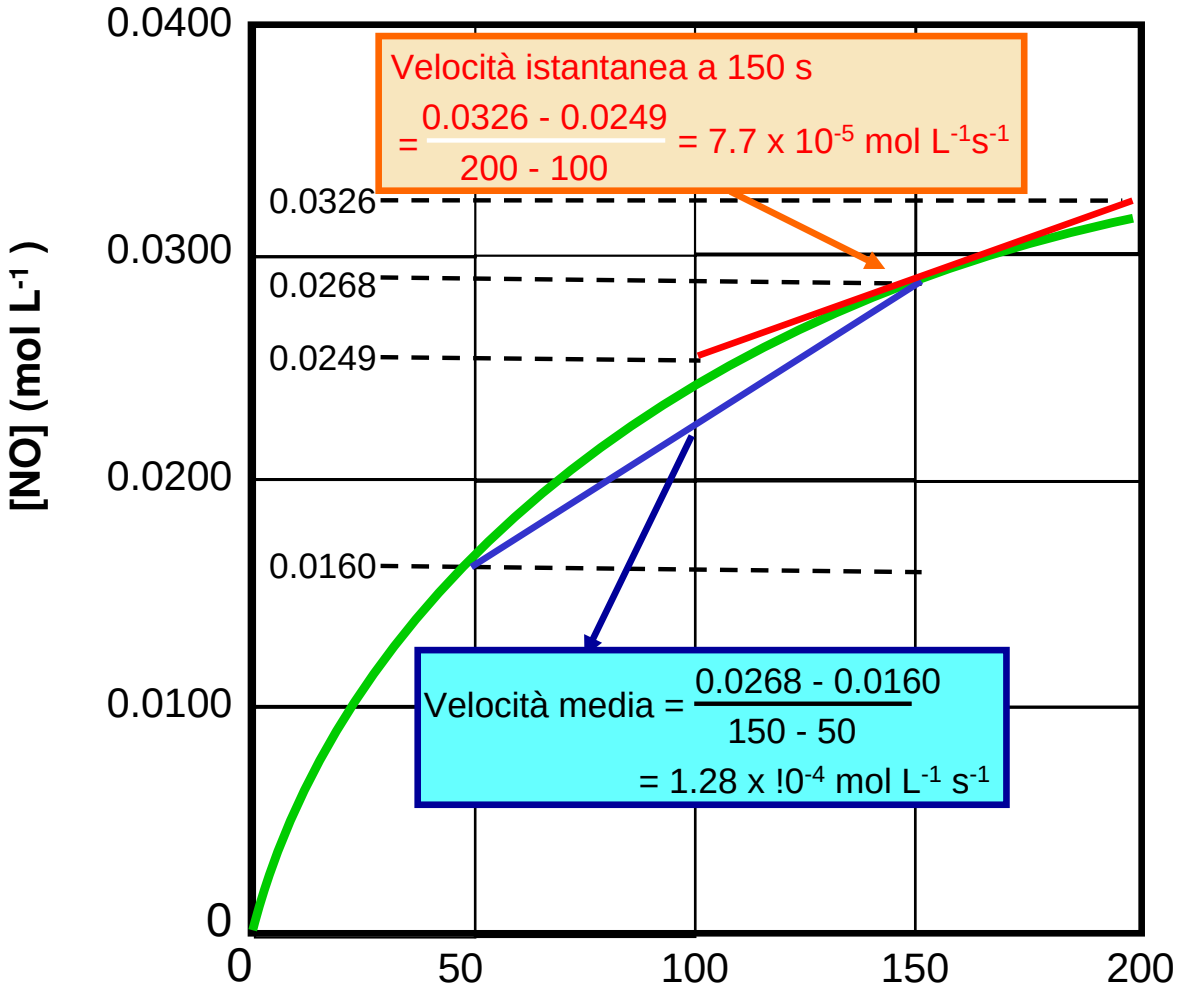
$$Zn_{(s)} + 2\,HCl_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} + H_{2(g)}\uparrow$$



$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = f[NaCl]$$

Inibizione da componente estraneo

Misura delle Velocità di Reazione



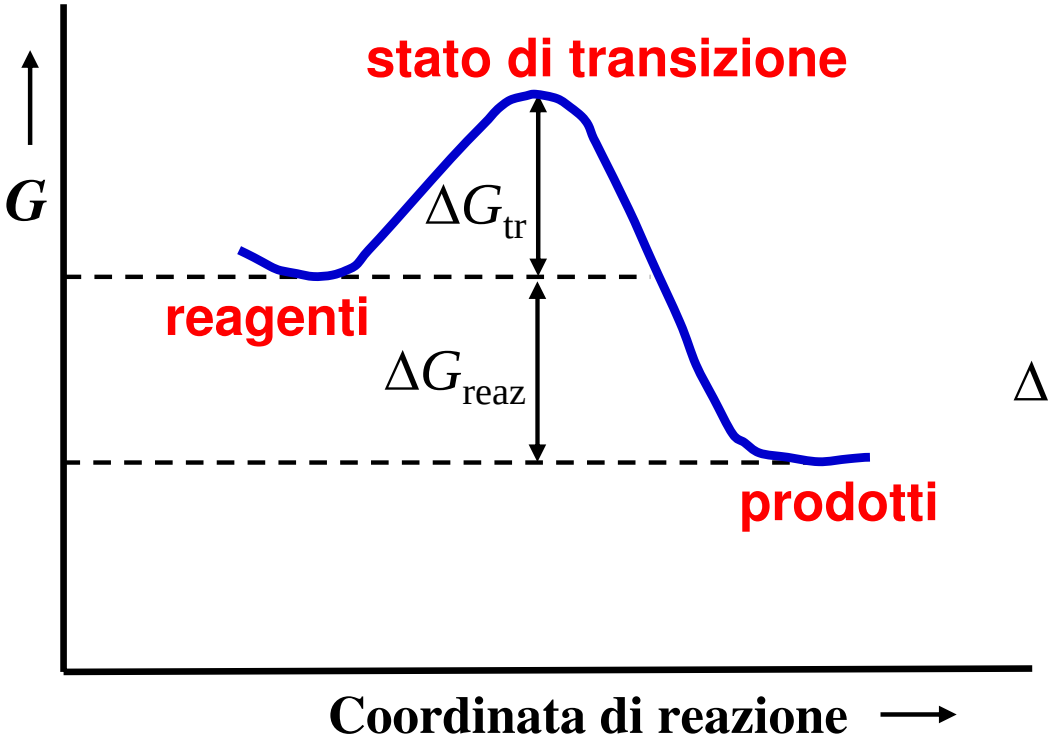
$NO_2 + CO$

↓

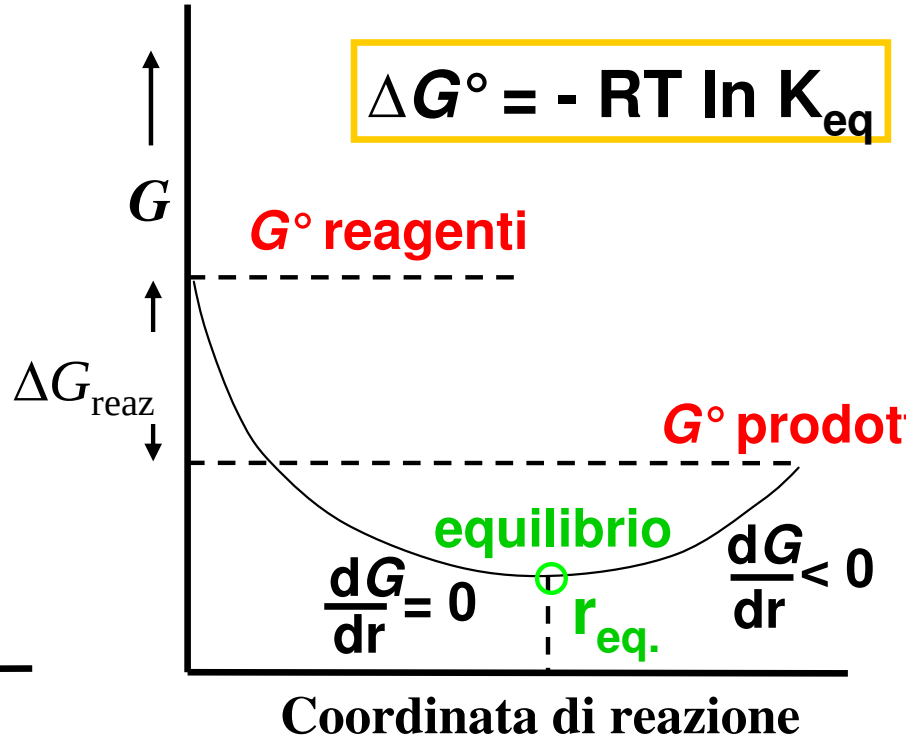
$NO + CO_2$

Energia di Attivazione

Cinetica

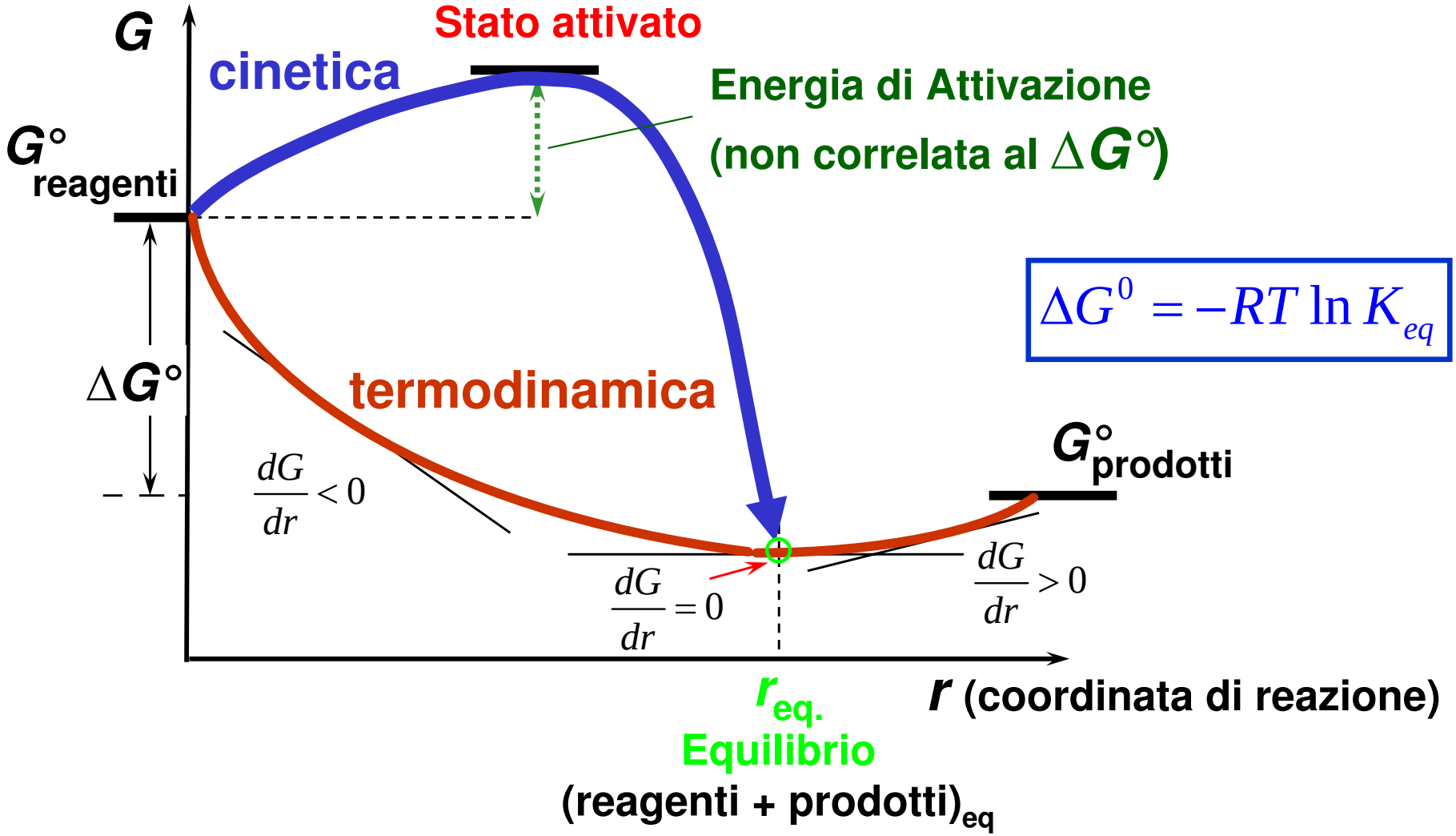


Termodinamica



In presenza di un catalizzatore la barriera diminuisce e la velocità aumenta (fattore cinetico). Ciò non modifica le proprietà termodinamiche della reazione.

Il Reale Cammino di Reazione



Stechiometria e Velocità

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$-\frac{1}{a}\frac{d}{dt}A(t) \qquad -\frac{1}{b}\frac{d}{dt}B(t) \qquad -\frac{1}{c}\frac{d}{dt}C(t) \qquad -\frac{1}{d}\frac{d}{dt}D(t)$$

Ci si aspetta che queste quattro espressioni siano uguali, ma questo non è necessariamente il caso

Meccanismo di reazione!

Legge Cinetica

Correla la velocità alle concentrazioni istantanee

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

Ci si aspetta che più A e B sono presenti più C verrà prodotto in un certo tempo, cioè

La velocità è proporzionale alla concentrazione

La teoria delle Collisioni aiuta a razionalizzare tale relazione

Legge Cinetica e Ordine di Reazione

Correla la velocità υ con le concentrazioni istantanee

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$\upsilon = \frac{d[D]}{dt}$$ ([D] aumenta col tempo)

$$\upsilon = -\frac{d[A]}{dt}$$ ([A] diminuisce col tempo)

$$\text{velocità} = k[A](t)^{n_a}[B](t)^{n_b}[C]^{n_c}[D]^{n_d}$$

Ordine di reazione = $n_a + n_b + n_c + n_d$ ← **Ordine** di reazione parziale rispetto a D

Costante di velocità - non una funzione del tempo ma k(T,P)

$$velocità(t) = -\frac{1}{a}\frac{d}{dt}A(t)$$

Per cui la legge cinetica è equazione differenziale.

Reazioni Elementari

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{velocità} = k[\mathrm{A}](t)^{n_a}[\mathrm{B}](t)^{n_b}[\mathrm{C}]^{n_c}[\mathrm{D}]^{n_d}$$

$$n_a = a \quad n_b = b \quad n_c = c \quad n_d = d$$

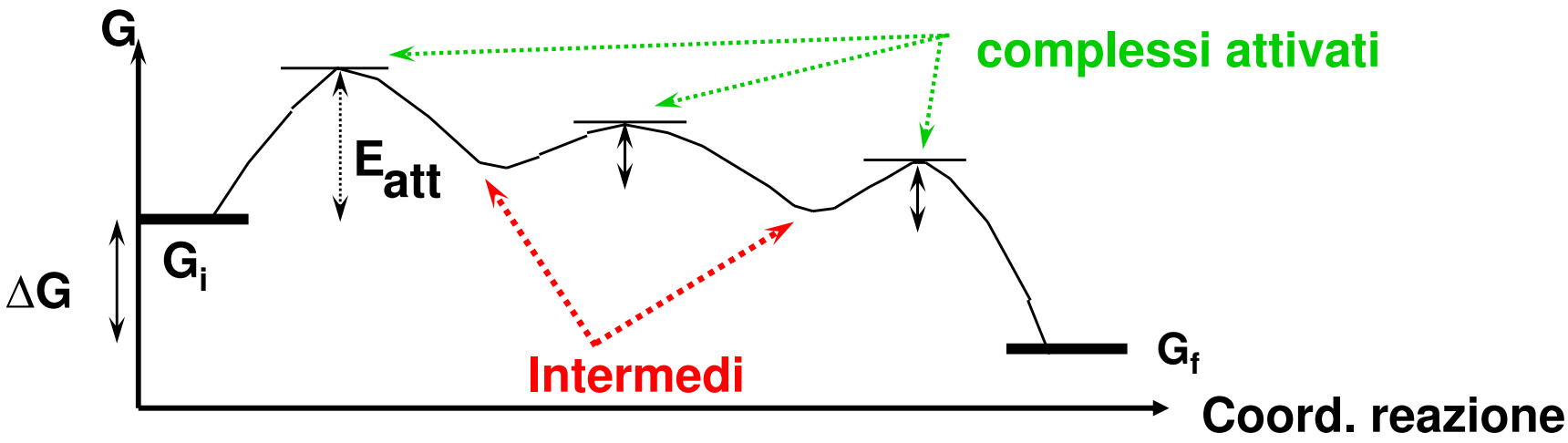
La Stechiometria determina la legge cinetica,
ma solo per reazioni elementari !!!

Reazioni Elementari e Complesse

L'ordine di una reazione non è determinato dalla stechiometria totale. Solo per reazioni elementari la stechiometria determina la legge cinetica.

Esempio : $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, l'ordine sperimentale di questa reazione non è ne 1 ne 2.

Le reazioni avvengono attraverso una serie di atti elementari; sono cioè il risultato di numerose reazioni intermedie, che portano alla formazione di composti **intermedi** attraverso una serie di stadi attivati (**complessi attivati**) che non si accumulano. Il percorso è indicato come **cammino di reazione.**



Reazioni di Ordine Zero

La velocità di una reazione di ordine zero è indipendente dalla concentrazione, cioè resta costante:

$$\upsilon = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \qquad (M \cdot s^{-1})$$

$$\upsilon = -\frac{d[A]}{dt} = k_0 \longrightarrow d[A] = -k_0\, dt \longrightarrow \int_{[A]_0}^{[A]_t} d[A] = -\int_{t_0}^{t_t} k_0\, dt'$$

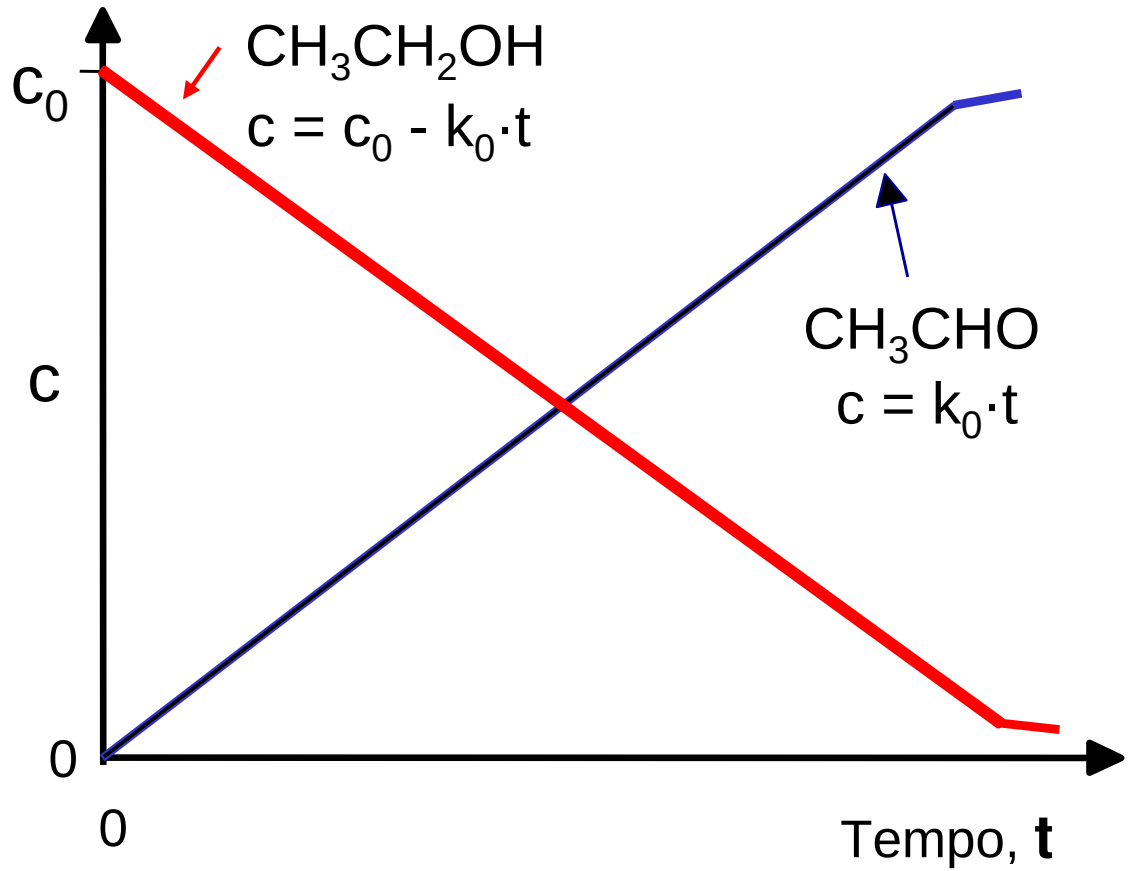
$$[A]_t = [A]_0 - k_0\, t$$

Una reazione non può essere di ordine zero indefinitamente.

Molte reazioni catalizzate dagli enzimi sembrano di ordine zero quando si opera con un grande eccesso di reagenti.

Esempio: Ossidazione Catalitica dell'Etanolo

$$CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow{Pt} CH_3CHO + H_2O$$



Reazioni del Primo Ordine

Per una reazione di primo ordine la velocità dipende solo dalla concentrazione di uno dei reagenti :

A $\rightarrow$ prodotti

$$v = -\frac{d}{dt}[A](t) = k_1[A](t)$$

k_1 , ha unità s^{-1}

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_{t_0}^{t_t} k_1 \, dt'$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 (t - t_0)$$

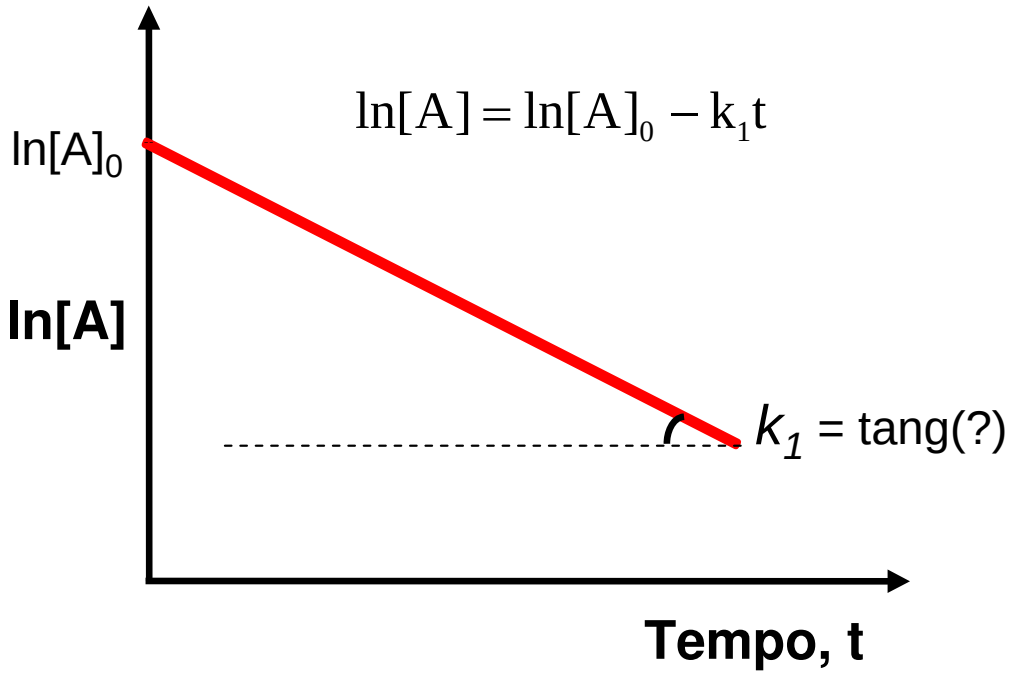
Termine fondamentale: vita media

Reazioni del Primo Ordine

Si può sempre postulare $t_0 = 0$:

$$\ln\frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1(t - t_0) \longrightarrow \ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t$$

Un grafico di ln[A] contro *t* permette di determinare k_1 (dalla pendenza della retta interpolante i dati).



Reazioni del Primo Ordine

$$e^{\ln[A]} = e^{\ln[A]_0 - k_1 t} = e^{\ln[A]_0}\ e^{-k_1 t}$$

$$[A] = [A]_0\ e^{-k_1 t}$$

Per reazioni di **primo ordine** la diminuzione di concentrazione dei reagenti nel tempo è esponenziale.

(*La diminuzione per una reazione di ordine zero è invece lineare*.)

Se *k* ha le unità di s^{-1}, (ln 2)/k è la vita media in secondi ($t_{1/2}$). In corrispondenza ad ogni $t_{1/2}$, la [A] si riduce sempre della metà.

(Reaz. 1° Ordine)

$t = t_{1/2} \longleftrightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 \, e^{-k_1 t_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = \ln\left(e^{-k_1 t_{1/2}}\right) \longrightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) \equiv -\ln 2 = -k_1 t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

ln 2 = 0.6931

L'emi-vita per una reazione di primo ordine non dipende dalla $[A]_0$.

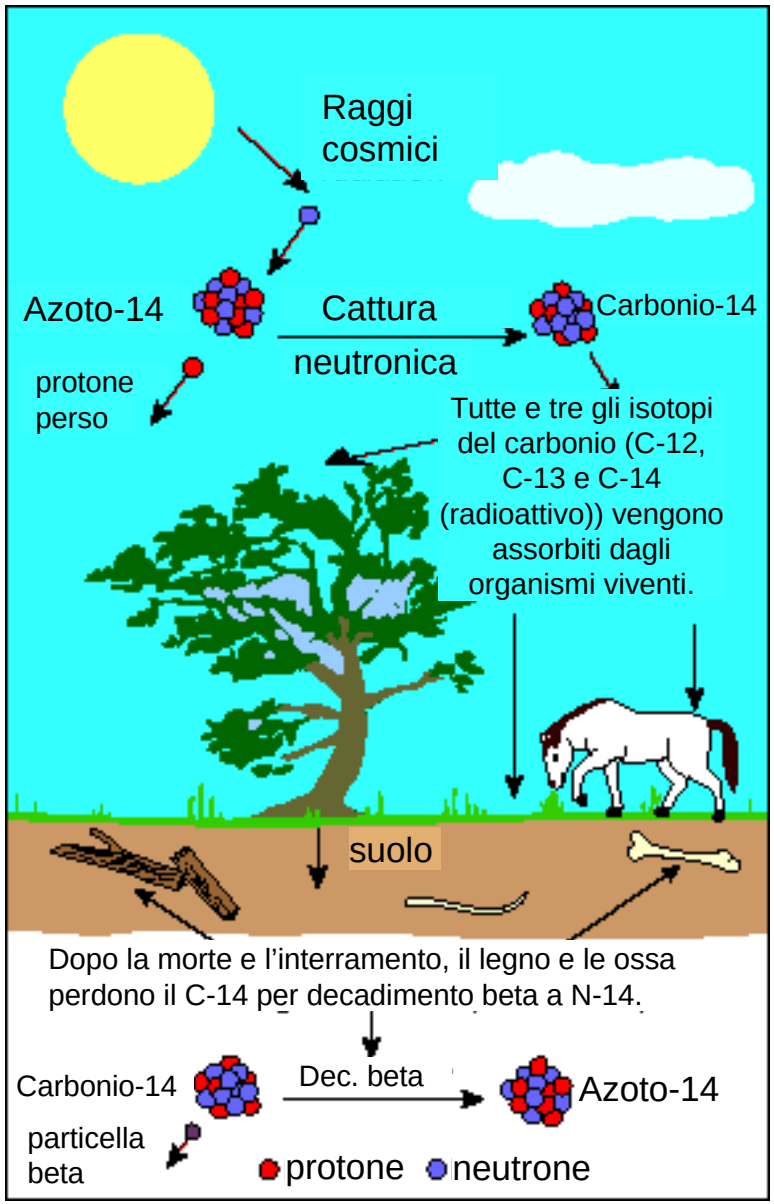
Esempi di Reazioni di Primo Ordine

(i) • Dissociazioni unimolecolari;
(i) • Processi radioattivi
(i) • Metabolismo di farmaci
(i) • Degradazione inquinanti.

Esempio: L'isotopo $^{14}_{6}\mathrm{C}$ nelle piante si accumula nei tessuti. Quando una pianta o l'animale muore il $^{14}_{6}\mathrm{C}$ comincia a disintegrarsi a seguito della reazione nucleare :

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Datazione al Radiocarbonio



Il metodo della datazione al radiocarbonio fu sviluppato nel 1940 da Willard F. Libby e colleghi all'Università di Chicago. Successivamente si sviluppo nel più potente metodo di datazione di manufatti ed eventi geologici del tardo Pleistocene ed Olocene di circa 50,000 anni di età. Il metodo del radiocarbonio si applica in molti e diversi campi scientifici, inclusa l'archeologia, la geologia, l'oceanografia, l'idrologia, la scienza dell'atmosfera, e la paleoclimatologia. Libby ricevette il Premio Nobel in Chimica nel 1960.

Decadimento Radioattivo

$$^{14}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Si tratta di una reazione del primo ordine con un tempo di semitrasformazione di 5770 anni. Se un reperto archeologico contiene solo il 29% del $^{14}_{6}\mathrm{C}$ che conteneva quando era ancora in vita, quanti anni sono passati dalla sua morte?

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \qquad k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5770\ \text{anni}} = 1.201 \times 10^{-4}\ \text{anni}^{-1}$$

$$\ln \frac{[^{14}_{6}\mathrm{C}]}{[^{14}_{6}\mathrm{C}]_0} = -k_1 t \quad \rightarrow \quad t = -\frac{\ln \frac{[^{14}_{6}\mathrm{C}]}{[^{14}_{6}\mathrm{C}]_0}}{k_1} = \frac{-\ln 0.29}{1.201 \times 10^{4}\ \text{anni}^{-1}} = 10300\ \text{anni}$$

Reazioni di Secondo Ordine

$2A \rightarrow$ prodotti

Classe I. $\upsilon = k_2 [A]^2$

$A + B \rightarrow$ prodotti

Classe II: $\upsilon = k_2 [A] [B]$

Unità di k_2 : $M^{-1} \cdot s^{-1}$

1) Classe I. $$\upsilon = -\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$$

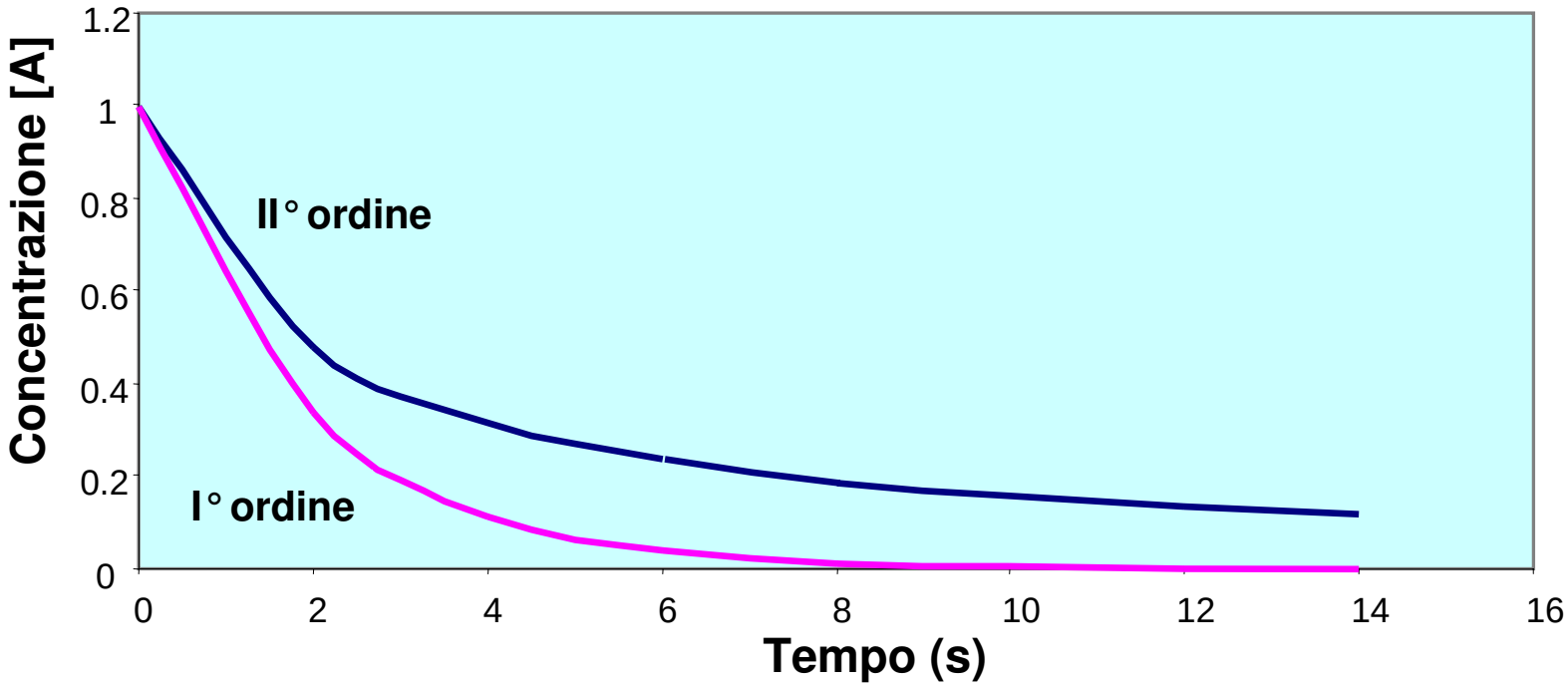
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -\int_0^t k_2 \, dt' \rightarrow \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t \rightarrow \frac{1}{[A]} = k_2 t + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{([A]_0 k_2 t + 1)}{[A]_0}$$

Reazioni di Secondo Ordine

$$[A] = \frac{[A]_0}{\left([A]_0\, k_2\, t + 1\right)}$$

Un grafico di $[A]^{-1}$ contro t fornisce una retta con pendenza = k_2



Diminuzione della concentrazione di [A] nel tempo: reazioni di 1° vs. 2° ordine.

Tempo di Semitrasformazione (2° Ordine)

L'emi-vita di A : il tempo $t_{1/2}$ per cui $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

$$[A] = \frac{[A]_0}{([A]_0\, k_2\, t + 1)} \rightarrow \frac{2}{[A]_0} = k_2\, t_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$$

Per una reazione di secondo ordine

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Per una reazione di primo ordine

Il tempo di semi-trasformazione di una reazione di secondo ordine dipende dalla concentrazione iniziale dei reagenti.

Reazioni di Secondo Ordine (Classe II)

A + B $\rightarrow$ prodotti

c_0A, c_0B concentrazioni iniziali

x = (quantità / V) di A reagito

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = k(c_0A - x)\cdot(c_0B - x)$$

$$\boxed{\frac{dx}{(c_0A - x)\cdot(c_0B - x)} = k\,dt}$$

(c_0A – x) = concentrazione di A al tempo t

Reazioni di Secondo Ordine (Classe II)

$$1/ [(c_0A - x)\cdot(c_0B - x)] = C/ [c_0A - x] + D/ [c_0B - x]$$

$$1 = D [c_0A - x] + C [c_0B - x]$$

$$1 = D\, c_0A + C\, c_0B \qquad 0 = D\, x + C\, x$$

Per cui $C = -D$ e $1/(c_0A - c_0B) = D$ (solo se le conc. iniziali distinte)

$$-dx / [c_0A - x] + dx/ [c_0B - x] = (c_0A - c_0B)\, kdt = kdt$$

$$d\ln [c_0A - x] - d\ln [c_0B - x] = kdt$$

$$(c_0A - x)/(c_0B - x) = e^{Kt} \quad \text{per } c_0A \neq c_0B$$

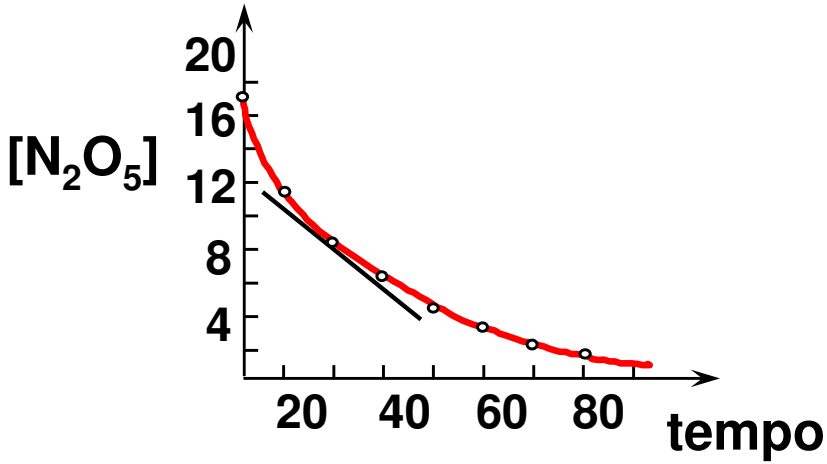
La costante effettiva di velocità dipende dalla concentrazione

I. Metodo grafico :

Ordine di reazione	Grafico tipo retta
0	[A] contro t
1	ln[A] contro t
2 (classe I)	1/[A] contro t
2 (classe II)	ln([A]/[B]) contro t

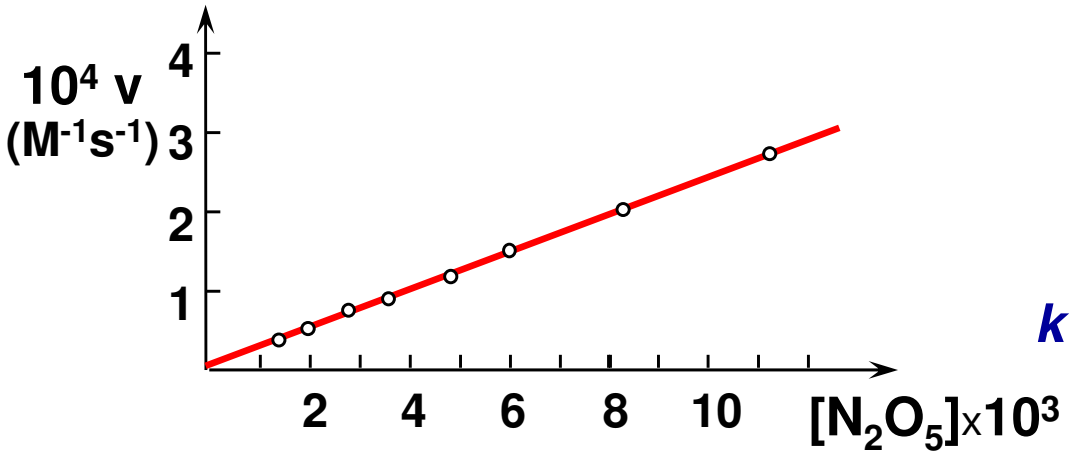
Cinetica del Primo Ordine

$$2\ N_2O_{5\,(g)} \rightarrow 4\ NO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$



tempo (min)	P_r (mmHg)	$[N_2O_5]$ M	v ($M^{-1}s^{-1}$)
0	340.2	0.0172	-
10	224.8	0.0113	3.4×10^{-4}
20	166.7	0.0084	2.5×10^{-4}
30	123.2	0.0062	1.8×10^{-4}
40	92.2	0.0046	1.3×10^{-4}
50	69.1	0.0035	1.0×10^{-4}
60	51.1	0.0026	0.8×10^{-4}
70	37.5	0.0019	0.6×10^{-4}

tangenti alla curva



Velocità = $k\,[N_2O_5]$

k = pendenza = $3.0 \times 10^{-4}\ min^{-1}$

II. Metodo delle concentrazioni iniziali.

La **velocità iniziale** di una reazione è la velocità nell'instante in cui si mescolano i reagenti.

$$\upsilon_0 = k[\mathrm{A}]_0^{\mathrm{m}}[\mathrm{B}]_0^{\mathrm{n}}[\mathrm{C}]_0^{\mathrm{p}}$$

m = ordine di reazione rispetto ad A

Se si varia $[A]_0$ mantenendo costante la concentrazione di tutti gli altri reagenti si può determinare una costante effettiva k' :

$$\upsilon_0 = k\left([\mathrm{B}]_0^{\mathrm{n}}[\mathrm{C}]_0^{\mathrm{p}}\right)[\mathrm{A}]_0^{\mathrm{m}} = k'[\mathrm{A}]_0^{\mathrm{m}} \qquad \ln v = \ln k' + m\ln[\mathrm{A}]$$

Un grafico del logaritmo della velocità (misurata a varie concentrazioni di un reagente) in funzione del logaritmo della concentrazione del reagente é una retta con pendenza m.

Esempio

Se [A] è in grande eccesso in rapporto a [B] la reazione si comporta come una reazione di primo ordine:

$$\upsilon = k_2\,[A][B] \approx k'\,[B] \quad \rightarrow \text{pseudo-1° ordine.}$$

Occorrono varie misure cinetiche a diverse concentrazioni fisse del reagente in eccesso A per determinare la vera costante di velocità k_2 e il vero ordine di reazione.

Metodo delle Velocità Iniziali

In generale durante una reazione variano contemporaneamente le concentrazioni di più reagenti. Ciò impone una analisi più complessa della cinetica di reazione. Si semplifica il problema misurando la velocità nei primi attimi del processo, quando sono variate di poco le concentrazioni, e si fa variare la concentrazione di un solo reagente (metodo della velocità iniziale).

$$2\ NO_{(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2\ NOCl_{(g)}$$

Concentrazioni iniziali (M)		Velocità iniziali ($M^{-1}s^{-1}$)
[NO]	$[Cl_2]$	
0.010	0.010	1.2×10^{-4}
0.010	0.020	2.3×10^{-4}
0.020	0.020	9.6×10^{-4}

$$\text{Velocità} = k\,[NO]^2\,[Cl_2]$$

- secondo ordine rispetto a NO
- primo ordine rispetto a Cl_2

Metodo della Legge Integrata

In generale si possono recuperare le velocità per integrazione della legge cinetica che, con il metodo dell'isolamento, ha la forma :

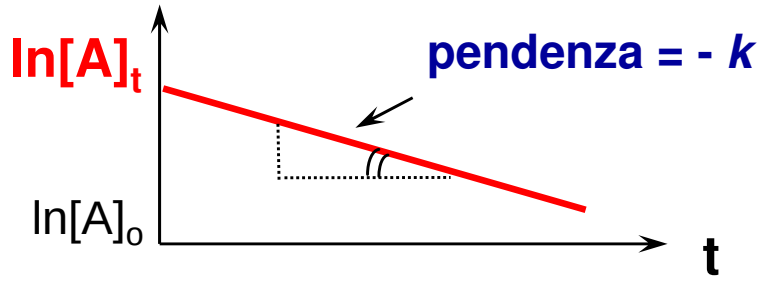
$$\text{velocità} = v = \frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n$$

Reazioni del primo ordine (n =1)

v = -d[A]/dt = *k* [A]

$$\ln[\mathrm{A}]_t = -kt + \ln[\mathrm{A}]_0$$

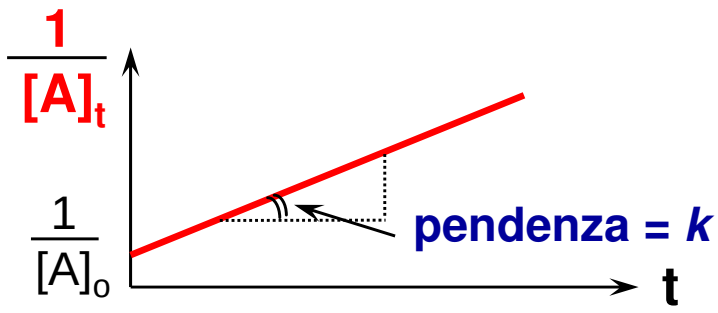
$$\ln\frac{[\mathrm{A}]_0}{1/2[\mathrm{A}]_0} = k\,t_{1/2}$$



Reazioni del secondo ordine (n =2)

v = -d[A]/dt = *k* [A]²

$$\frac{1}{[\mathrm{A}]_t} = k\,t + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}$$



Reazioni Dirette e Inverse

La velocità complessiva di una singola reazione è la velocità diretta

-

ma in processi reversibili esiste anche la velocità di reazione inversa

Cinetica ed Equilibrio - Bilancio Dettagliato

All'equilibrio le velocità diretta ed inversa di ogni reazione elementare si bilanciano

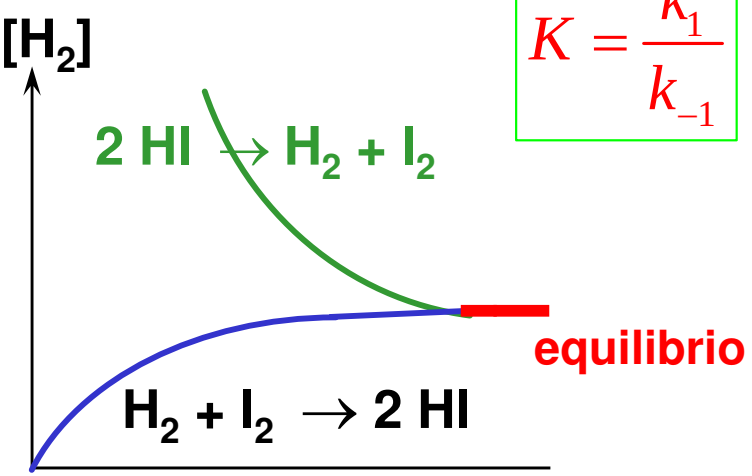
$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$$

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

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$2\,HI_{(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)}$$

$$v = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{d[I_2]}{dt} = k_1[HI]^2 - k_{-1}[H_2][I_2]$$



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Semplici

Reazione	Ordine	Eq. cinetica	Forma integrata	Unità
A → B	Zero	$-d[\mathrm{A}]/dt = 0$	$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$	mol l^{-1}
A → B	Primo	$-d[\mathrm{A}]/dt = k[\mathrm{A}]$	$\ln[\mathrm{A}]_t = -kt + \ln[\mathrm{A}]_0$	s^{-1}
A + A → B	Secondo	$-d[\mathrm{A}]/dt = k[\mathrm{A}]^2$	$\frac{1}{[\mathrm{A}]_t} = k \cdot t + \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}$	l mol^{-1}s^{-1}
A ⇄ B	Primo	$-d[\mathrm{A}]/dt = k_1[\mathrm{A}] - k_{-1}[\mathrm{B}]$		s^{-1}
A + B → P	Secondo	$-d[\mathrm{A}]/dt = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$		l mol^{-1}s^{-1}

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{1/2[\mathrm{A}]_0} = k \cdot t_{1/2}$$

$t_{1/2}$ = ln(2)/k (tempo di dimezzamento)

$t_{1/2}$ =1/k[A]$_o$

(Sequenza di Reazioni Elementari)

Come detto per le Reazioni Elementari

la stechiometria fornisce la legge cinetica

nA + mB $\rightarrow$ prodotti

$$\text{velocità} = k\left[\text{A}\right]^{n}\left[\text{B}\right]^{m}$$

Ma la maggior parte delle reazioni hanno cinetiche complesse perché si svolgono attraverso numerose strade parallele o consecutive costituite da tante reazioni elementari.

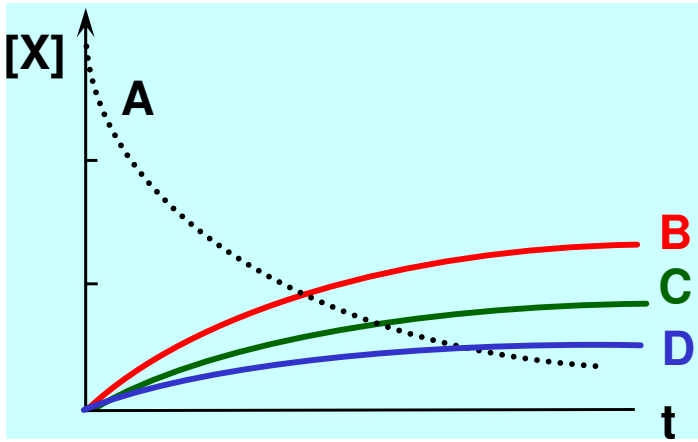
Reazioni Parallele

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$A \xrightarrow{k_2} C$$

$$A \xrightarrow{k_3} D$$

processi monomolecolari



Espressioni delle velocità

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = (k_1 + k_2)[\mathrm{A}]$$

$$-\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}]$$

$$-\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_2[\mathrm{A}]$$

Resa: Frazione di un reagente convertito in un prodotto

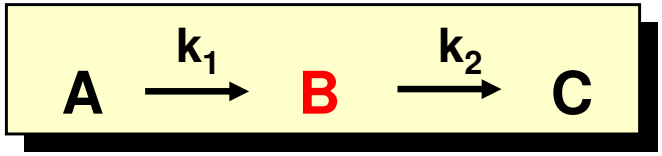
Selettività : $S_0 = \frac{\chi_B}{\chi_C}$

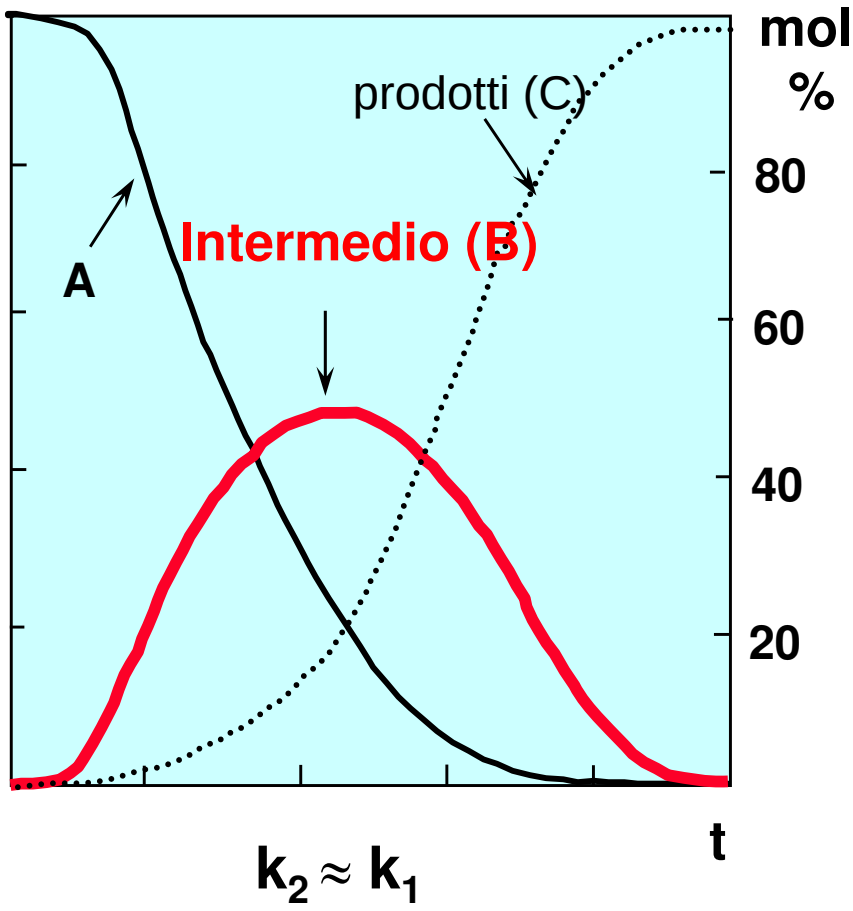
Selettività istantanea: $S_0 = \frac{\chi_B}{\chi_C} = \frac{k_1}{k_2} = S_p$

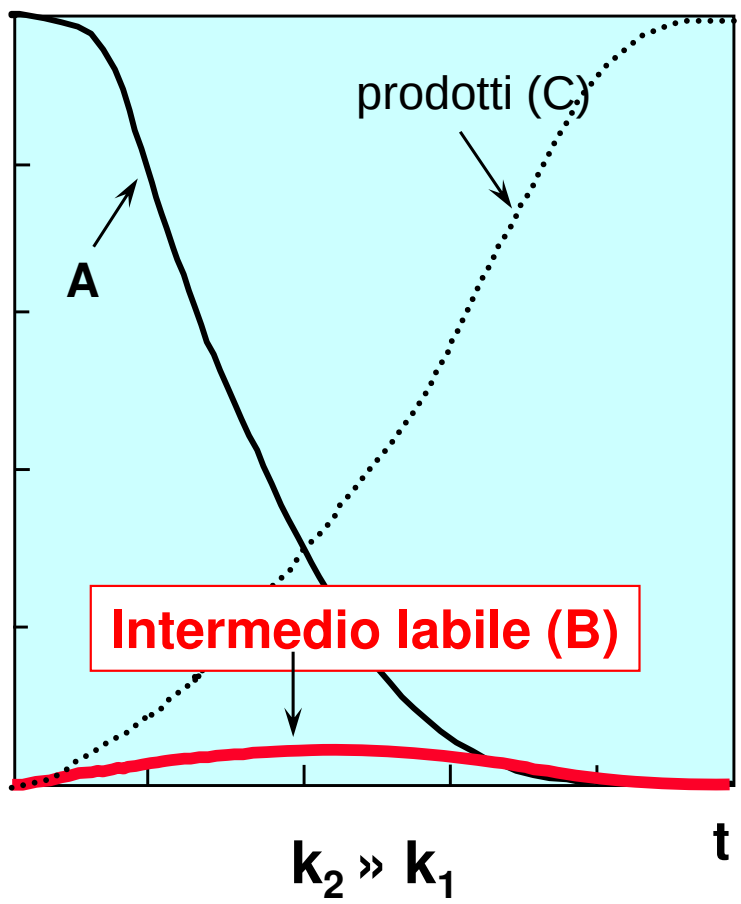
x_B = frazione del reagente A convertito a B

x_C = frazione del reagente A convertito a C

Reazioni Consecutive







Assunti Semplificanti

- **Fase determinante la velocità** (pre-equilibrio)
- Approssimazione dello **Stato Stazionario**

Fasi Determinati la Velocità

Fasi lente in un meccanismo di reazione

Le fasi antecedenti raggiungono l'equilibrio

La fase(i) successive sono veloci/irrilevanti

CONCETTO CHIAVE: intermedi reattivi

Esempio ($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$) (O.R. = 3)

Le collisioni a tre corpi sono rare

$$NO + NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2 \text{ (equilibrio veloce)}$$

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2 \quad \text{(lento)}$$

Poiché la fase lenta determina la velocità complessiva, si può scrivere:

$$\text{velocità} = k_2[N_2O_2]\cdot[O_2]$$

La concentrazione di un intermedio reattivo come N_2O_2 non può però essere variata a piacere. Siccome N_2O_2 reagisce solo lentamente con O_2, la reazione inversa (a 2 NO) è possibile e si deve prendere in considerazione.

Esempio (2)

In effetti, è ragionevole assumere che tutte le reazioni elementari che avvengono prima della fase determinante la velocità siano in equilibrio con le reazioni diretta e inversa che avvengono alla stessa velocità. In tal caso, si ha:

$$\frac{[\mathrm{N_2O_2}]}{[\mathrm{NO}]^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

$$[\mathrm{N_2O_2}] = K_1[\mathrm{NO}]^2$$

$$\text{velocità} = k_2[\mathrm{N_2O_2}]\cdot[\mathrm{O_2}]$$

Questo risultato è consistente con l'ordine di reazione osservato, con

$$k_2K_1 = k_{obs}$$

Esempio Classico - Sintesi HI

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$ $\quad$ velocità $= k_2[H_2]\cdot[I_2]$

Ma

$h\nu + I_2 \rightarrow 2I$ $\quad$ velocità drammaticamente aumentata!!!

$M + I_2 \rightleftarrows I + I + M$	veloce	$K_1 = [I]^2 / [I_2]$
$I + H_2 \rightleftarrows H_2I$	veloce	$K_2 = [H_2I] / ([H_2][I])$
$H_2I + I \rightarrow 2HI$	poco veloce	$k = [H_2I]\cdot[I]$

Esempio Classico (2)

$$\text{velocità} = k_2[\mathrm{H}_2]\cdot[\mathrm{I}_2] \qquad K_2 = [\mathrm{H}_2\mathrm{I}]/([\mathrm{H}_2][\mathrm{I}])$$

$$K_2[\mathrm{H}_2][\mathrm{I}] = [\mathrm{H}_2\mathrm{I}]$$

$$\text{velocità} = kK_2[\mathrm{H}_2]\cdot[\mathrm{I}][\mathrm{I}]$$

$$= kK_2[\mathrm{H}_2][\mathrm{I}]^2 \qquad K_1[\mathrm{I}]^2/[\mathrm{I}_2]$$

$$= kK_2K_1[\mathrm{I}_2][\mathrm{H}_2]$$

Approssimazione dello Stato Stazionario

Nessuna fase è determinante la velocità

Si applica a (un) intermedio I

$$\frac{d[\mathrm{I}](t)}{dt} = \text{formazione} - \text{distruzione} = 0$$

L'approssimazione dello stato stazionario è un approccio più generale che si può usare quando non vi sia alcuna fase determinante la velocità.

Meccanismo Lindemann del Complesso Attivato

$$A + M \rightleftarrows A^* + M$$

$$A^* \rightarrow \text{prodotti}$$

$$\frac{d[A^*](t)}{dt} = 0$$

$$k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{\{k_{-1}[M] + k_2\}}$$

$$\text{velocità} = k_2[A^*] = k_2 \frac{k_1[A][M]}{\{k_{-1}[M] + k_2\}}$$

Esempio $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2\ O_2$

$$N_2O_5 + M \rightleftarrows N_2O_5^* + M$$

$$N_2O_5^* \xrightarrow{k_2} 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

$$\frac{d\left[N_2O_5^*\right]}{dt} = k_1\left[N_2O_5\right]\left[M\right] - k_{-1}\left[N_2O_5^*\right]\left[M\right] - k_2\left[N_2O_5^*\right]$$

All'inizio della reazione, $[N_2O_5^*]$ è 0, ma la sua concentrazione cresce dopo breve tempo ad un basso valore. L'approssimazione dello stato-stazionario consiste nell'assunto che dopo poco tempo le velocità di produzione e scomparsa di $N_2O_5^*$ diventano uguali e

$$\frac{d\left[N_2O_5^*\right]}{dt} = 0$$

Esempio N_2O_5

$$[N_2O_2^*]\{k_2 + k_{-1}[M]\} = k_1[N_2O_5][M] \qquad [N_2O_2^*] = \frac{k_1[N_2O_5][M]}{k_2 + k_{-1}[M]}$$

La velocità della reazione complessiva $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2\ O_2$ è

$$\text{velocità} = \frac{1}{2}\frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_5^*] = \frac{k_1k_2[N_2O_5][M]}{k_2 + k_{-1}[M]}$$

L'espressione presenta due casi limite :

1) *Bassa pressione* quando [M] è abbastanza piccolo, $k_2 >> k_{-1}[M]$ e si può usare l'approssimazione (cioè è la prima fase che determina la velocità)

$$\text{velocità} = k_1k_2[N_2O_5][M] \quad \text{(secondo ordine)}$$

1) *Alta pressione* Quando [M] è abbastanza alta, $k_{-1}[M] >> k_2$ e si può usare l' approssimazione (cioè è la seconda fase che determina la velocità)

$$\text{velocità} = \frac{k_1}{k_{-1}}k_2[N_2O_5] \quad \text{(primo ordine)}$$

Dipendenza della Costante di Velocità *k* da T

L'esperienza ci dice: c'è una relazione logaritmica tra la costante di velocità di una reazione e T^{-1}: **Arrhenius-1889**

$$\ln k = pendenza \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

Pendenza = ?

Ma si trova che la reazione:

$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$ non dipende da T

Perché $CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$ è differente?

Legge di Arrhenius

Legata al concetto di barriera (energia) di attivazione:

pendenza = $-E_a/R$

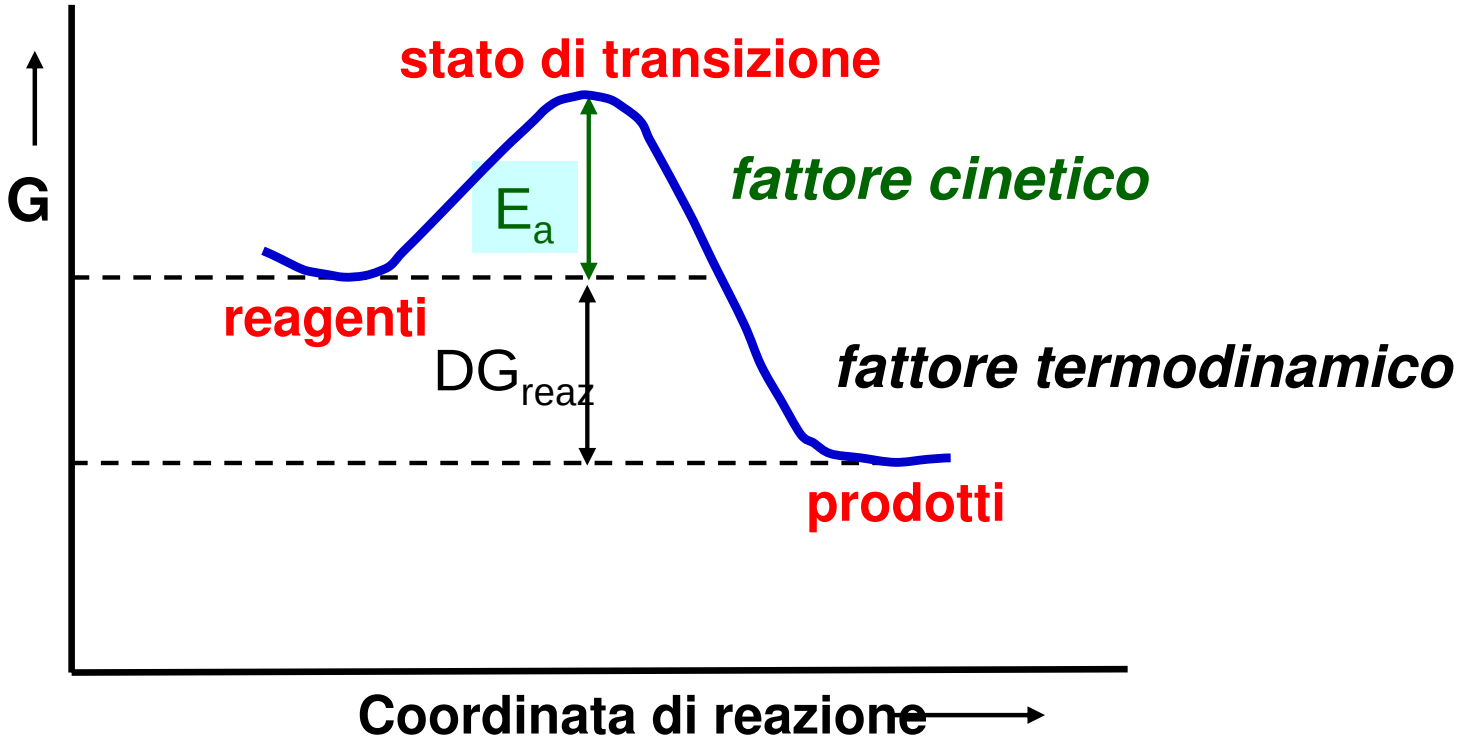
$$\ln k = \text{pendenza} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \longrightarrow k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

(a) Analogie con l'espressione microscopica di Boltzmann per W di un gas perfetto termostatato.

(b) Analogie con K_{eq} :

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Energia di Attivazione



In presenza di un catalizzatore la barriera diminuisce e la velocità aumenta (fattore cinetico).

Legge di Arrhenius

$$\vec{k} = A \exp\left(-\frac{\vec{E}_a}{RT}\right)$$

E_a è l'energia di attivazione, A è il fattore pre-esponenziale che dipende dalla frequenza di collisioni tra i reagenti.

Un grafico di ln*k* contro 1/T fornisce una retta con pendenza:

$$\ln k = \text{pendenza} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

$$\text{pendenza} = -\frac{E_a}{R}$$

Effetto di T sulla Velocità di Reazione

In base alla legge di Arrhenius è facile valutare la velocità di una reazione a due diverse temperature k_2 a T_2 e k_1 a T_1:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2}\right) + \ln A$$

$$-\ln k_1 = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}\right) + \ln A$$

$$(\ln k_2 - \ln k_1) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Analogie con K_{eq} : $\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Esempio

T(°C)	*k* (min^{-1})
61.0	$0.71 \cdot 10^{-5}$
71.2	$2.77 \cdot 10^{-5}$

Calcolare E_a, A, e k a 80°C.

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

= 128 000 J (per mole di reazione)

Esempio

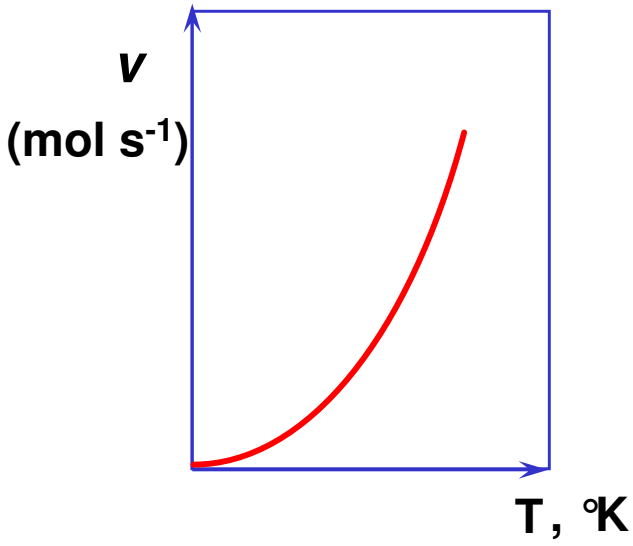
$$A = \frac{k_1}{\exp(-E_a / RT_1)} = \frac{k_2}{\exp(-E_a / RT_2)} = 7.26 \times 10^{14}\ \text{min}^{-1}$$

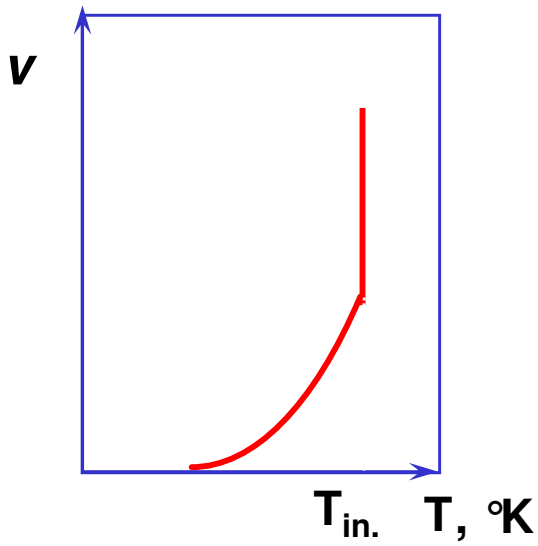
A T = 80°C :

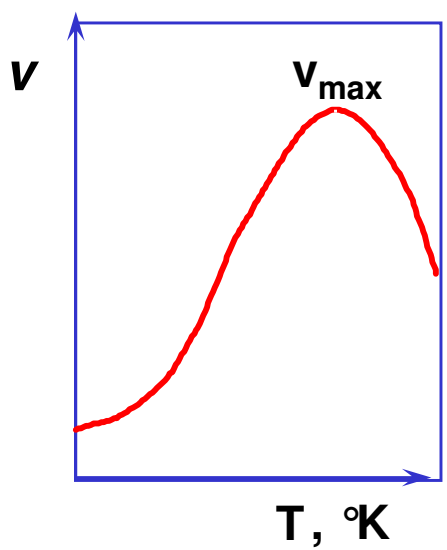
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R(353\,K)}\right) = (7.26 \times 10^{14}\ \text{min}^{-1}) \exp\left(\frac{-128\,000\,J}{8.3145\,J\,K^{-1}(353.15\,K)}\right)$$

$= 8.49 \times 10^{-5}\ \text{min}^{-1}$ à 353 K

Dipendenza della Velocità dalla Temperatura







Cinetica di reazione tipica (legge Arrhenius)

La velocità aumenta di un fattore 2-3 ogni aumento di 10 °C della temperatura.

Cinetica di reazione esplosiva
($T_{in.}$ = temp. innesco)

La velocità aumenta normalmente fino a T_{in}, dopo di che si innalza bruscamente.

Cinetica di reazione enzimatica (catalitica)

La velocità aumenta fino a raggiungere un valore massimo, quindi cala.

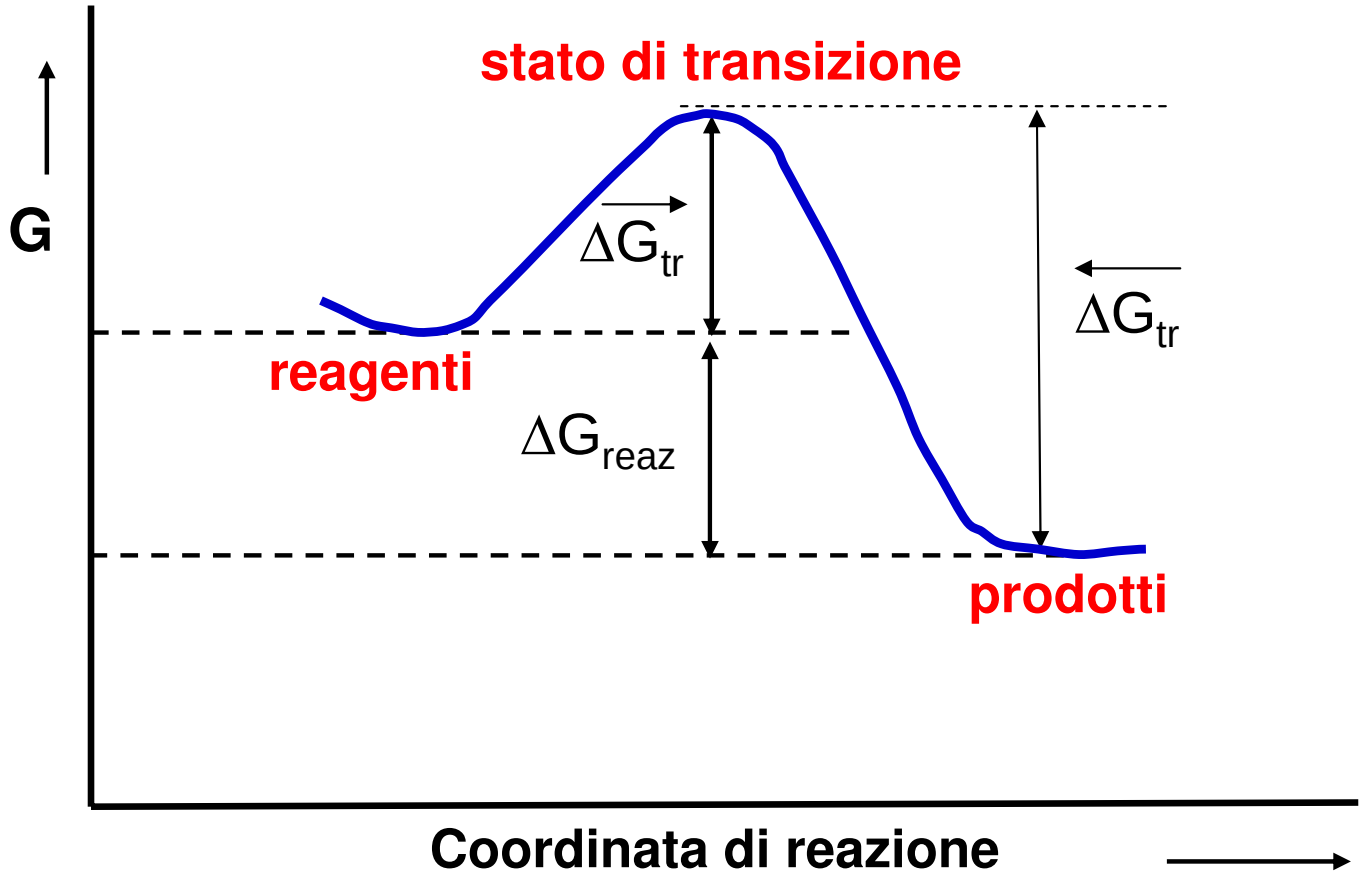
Teoria dello Stato di Transizione

Analogie con K_{eq} : $K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$

Lo stato di transizione: una struttura intermedia tra i reagenti e i prodotti (al culmine del grafico energetico)

La frequenza di vibrazione che corrisponde al massimo energetico è negativa $\rightarrow$ una struttura instabile.

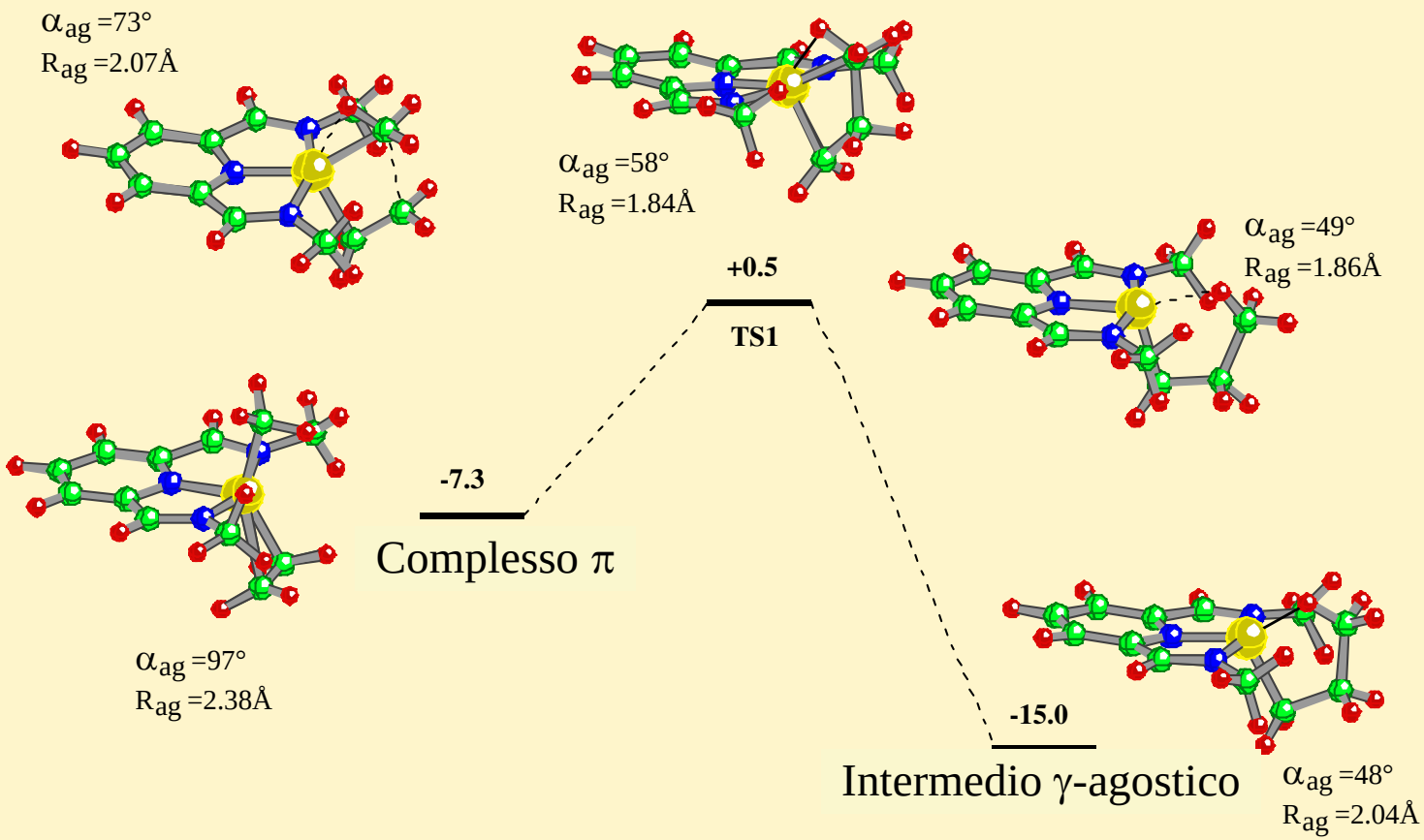
Stato di Transizione



Calcoli Teorici sui Cammini di Reazione

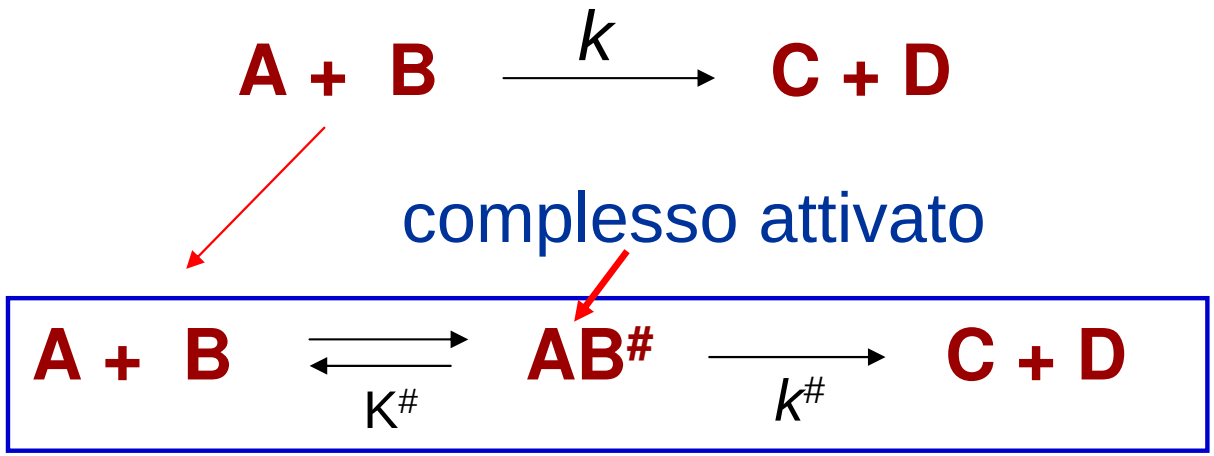
Cammino di reazione per l'inserimento dell'etilene sul DIP-Fe-CH_3^+

(calcoli DFT/BLAP3)



Teoria dello Stato di Transizione

Nella (TET) si ipotizza che la struttura del transiente sia in equilibrio chimico con i reagenti.



$$K^{\#} = \frac{[AB^{\#}]}{[A][B]} \rightarrow [AB^{\#}] = K^{\#}[A][B]$$

(Per υ attorno alla velocità iniziale υ_0)

Teoria dello Stato di Transizione

Dissociazione unimolecolare dello stato di transizione: una reazione di primo ordine con un $k^{\#}$ che si suppone lo stesso per tutte le reazioni.

$$\mathbf{A + B} \underset{}{\overset{K^{\#}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{AB^{\#}} \overset{k^{\#}}{\rightleftharpoons} \mathbf{C + D}$$

$$\upsilon^{\#} = \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{dt}} = \frac{\mathrm{d[D]}}{\mathrm{dt}} = k^{\#}[\mathrm{AB}^{\#}] = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$k^{\#} = \frac{\mathrm{k_B\,T}}{h}$$

La velocità di reazione:

$$\upsilon = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{dt}} = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad \rightarrow \; k = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#}$$

Teoria dello Stato di Transizione

$K^{\#}$ può esprimersi mediante la formula termodinamica:

$$K^{\#} = \exp\left(-\frac{\Delta\overline{G}^{\#}}{RT}\right) \quad , \quad \Delta\overline{G}^{\#} = \Delta\overline{H}^{\#} - T\Delta\overline{S}^{\#}$$

$$k = k^{\#} K^{\#} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}\right)$$

Questo rappresenta il principale risultato della teoria dello stato di transizione.

Confronto tra TET e Arrhenius

Confronto con la formula di Arrhenius per la stessa reazione $A + B \rightarrow C + D$:

TET

$$k = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#} = \frac{\mathrm{k_B\,T}}{h}\exp\left(\frac{\Delta \mathrm{S}^{\#}}{\mathrm{R}}\right)\exp\left(\frac{-\Delta \mathrm{H}^{\#}}{\mathrm{RT}}\right)$$

Arrhenius

$$k = \mathrm{A}\exp\left(-\frac{\mathrm{E_a}}{\mathrm{RT}}\right)$$

$$\Delta \mathrm{H}^{\#} \approx \mathrm{E}_a \;\; ; \qquad \mathrm{A} \approx \frac{\mathrm{k_B\,T}}{h}\exp\left(\frac{\Delta \mathrm{S}^{\#}}{\mathrm{R}}\right)$$

Significato di A

La teoria dello stato di transizione fornisce una interpretazione del fattore pre-esponenziale *A* nella formule di Arrhenius:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

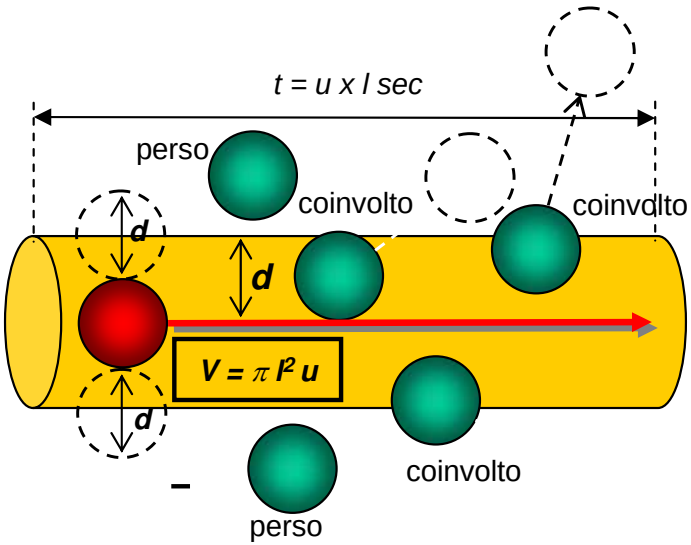
TET: $$k = k^{\#} K^{\#} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}\right)$$

Quando $A < \frac{k_B T}{h}$ $\rightarrow \Delta S^{\#} < 0 \rightarrow$ lo stato di transizione è più ordinato dei reagenti (una reazione bi- molecolare in fase gas).

Teoria delle Collisioni

Descrizione microscopica di $A + A \rightarrow$ prodotti

Area x velocità = volume/tempo



u da MB

Una molecola in media (in rosso) spazza un cilindro di volume πl^2 in un secondo. Colliderà con qualsiasi molecola il cui centro sta all'interno del cilindro. Da ciò, si può calcolare la velocità delle sue collisioni con le altre molecole

V x densità (quasi uguale) = N° di collisioni

Teoria delle Collisioni (2)

Le molecole si assumono approssimativamente sferiche con diametro *d*, dell'ordine di 10^{-10} m. Si suppone che si muovano in un gas di molecole stazionarie delle stesse dimensioni. Queste spazzano un cilindro di area πd^2 e collidono con tutte quelle all'interno al cilindro. In un secondo, la lunghezza di un tale cilindro $u \times \Delta t = u \times 1s$, con *u* velocità media. In 1 secondo, le molecole coprono un volume di $V = \pi d^2 u$. Se *N/V* è il numero di molecoie per unità di volume (d_{gas}), il numero di collisioni al secondo circa è

Inserendo il risultato per dalla teoria cinetica

$$\sqrt{\frac{8RT}{M\pi}} = \langle u \rangle$$

si ha:

Velocità media

$$Z_1 = \frac{N}{V} d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

Volume spazzato/tempo

Particelle nel volume spazzato

$$\left\{ \left[\pi d^2 \langle u \rangle \right] \right\} densità \sqrt{2} = Z_1 =$$

$$4 d^2 \rho \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

$$Z_1 = \sqrt{2} \frac{N}{V} \pi d^2 \bar{u}$$

Frequenza di collisione = collisioni/tempo Z_1

Teoria delle Collisioni (3)

$$Z_1 = \sqrt{2}\pi d^2 u \frac{N}{V} = 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

d : diametro molecolare
u : velocità media
M : peso molecolare
N/*V* : densità di molecole nel gas

velocità totale di Collisioni /volume $\frac{1}{2}\frac{NZ_1}{V}$

velocità di collisioni per unità di volume

$$Z_{AA} = 2d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

Numero totale di collisioni/tempo/volume = $\frac{1}{2}\frac{N}{VZ_1} = \frac{1}{2}\rho Z_1$

$$= \frac{1}{2}\rho^2 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} = Z_{AA}$$

Teoria delle Collisioni (4)

Una collisione elimina due molecole A

A + A $\rightarrow$ prodotti

$$\left(\frac{1}{V}\right)\frac{dN}{dt} = -2Z_{AA}$$

[ ] = densità molare = ρ/N_0

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\frac{2Z_{AA}}{N_0}$$

$$\text{velocità} = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{Z_{AA}}{N_0} = 2d^2\rho^2\left(\frac{N_0}{N_0^2}\right)\sqrt{\left(\frac{\pi RT}{M}\right)} =$$

$$[\mathrm{A}]^2\left[2d^2N_0\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}\right] = k[\mathrm{A}]^2$$

$$k = \left[2d^2N_0\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}\right]$$

Ogni collisione produce una reazione?

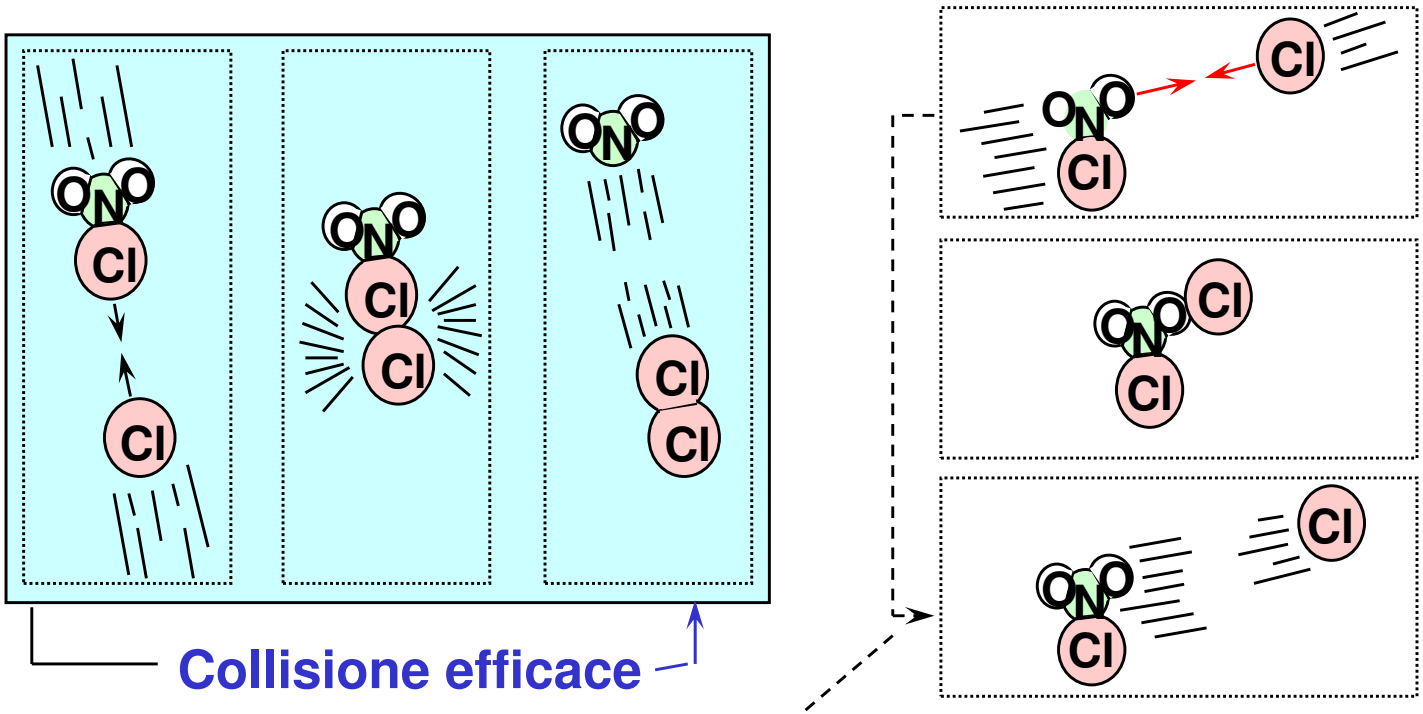
Collisioni e Fattore Sterico

$NO_2Cl + Cl \rightarrow Cl_2 + NO_2$

1 mole gas a P = 1 atm e T = 298 °K

N. collisioni/sec. = 10^7

<u>tempo di reazione</u> = 1 mol/10^7 mol s^{-1} = 10^{-7} s, se tutte le collisioni sono attive.



Origine dell'Energia di Attivazione

Marcelin-1915 non tutte le collisioni danno reazione

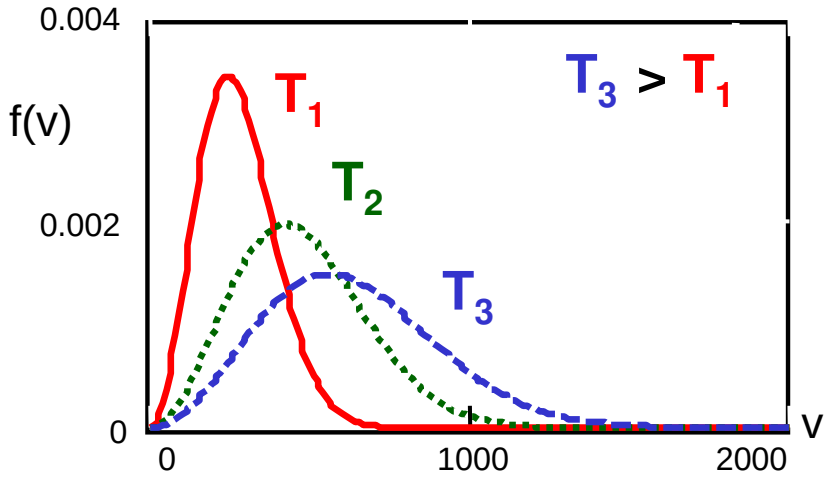
Le specie che collidono devono avere sufficiente energia per reagire

La media non è tutto

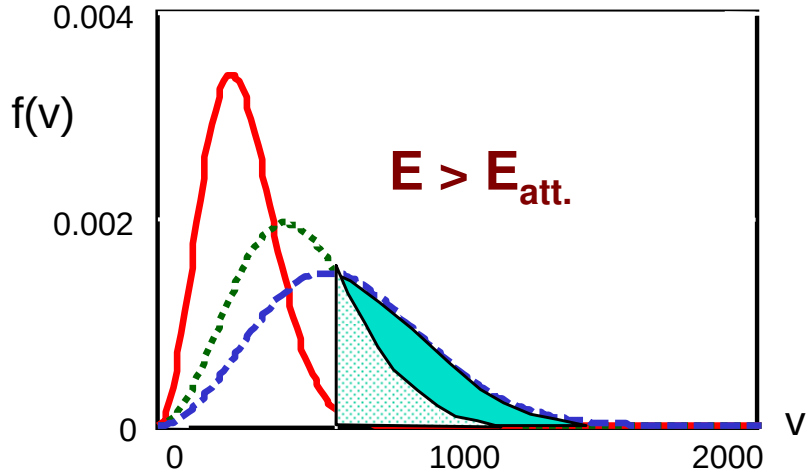
Maxwell-Boltzmann e cammino di reazione

Effetto della Temperatura su *k*

Distribuzione Energia cinetica



Distribuzione Energia di collisione



<u> = velocità media

Frazione di molecole con energia > E_{att} diminuisce come:

$$\exp(-E_{att} / RT)$$

Distribuzione MB

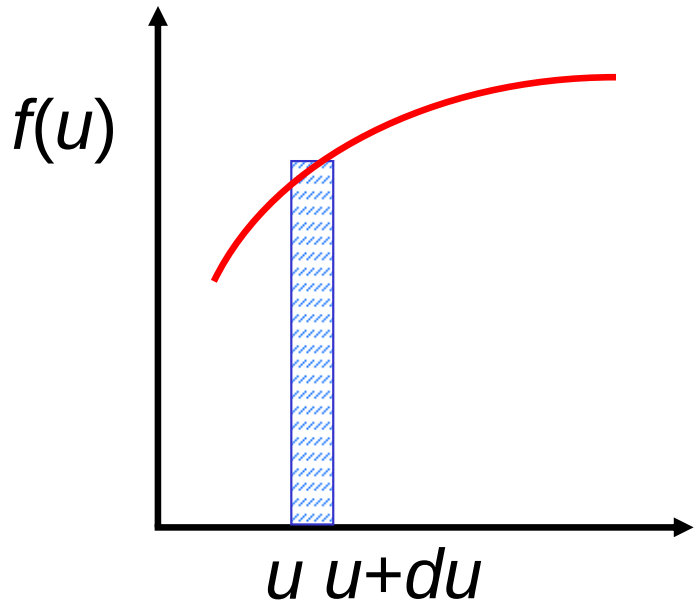
$$f(u) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} u^2 \exp(-mu^2 / 2kT)$$

(Distribuzione)

f(*u*)*du* è la probabilità di avere la velocità *u* tra *u e u+du*

$$f(u) \geq 0$$

$$\int g(u) f(u) du = \langle g |$$



$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1$$ Normalizzazione

Entropia di Attivazione

Per una reazione del tipo :

$$A^-(aq) + B^+(aq) \rightarrow AB^{\#}(aq) \rightarrow \text{prodotti}$$

$\Delta S^{\#} > 0 \rightarrow$ delle molecole di acqua sono liberate a seguito della formazione di $AB^{\#}$ (qui una struttura non carica).

Per una reazione del tipo :

$$A^-(aq) + B^-(aq) \rightarrow (AB^{\#})^{2-}(aq) \rightarrow \text{prodotti}$$

$\Delta S^{\#} < 0$ perché lo stato di transizione è fortemente carico, e porta ad attrarre più molecole di solvente.

Cinetica Chimica e Equilibrio

Il meccanismo di una reazione: une serie di stadi elementari (mono- o bi- molecolari). All'equilibrio ogni stadio elementare deve essere una reazione reversibile.

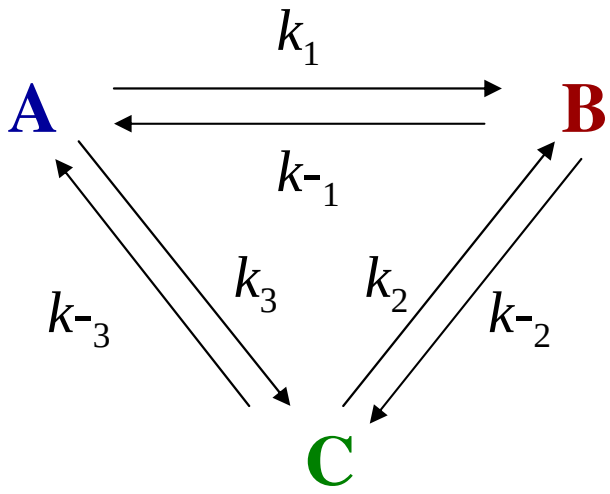
$$A + B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} C + D$$

All'equilibrio: $k_2 [A][B] = k_{-2} [C][D]$

$$\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[C]_{eq}[D]_{eq}}{[A]_{eq}[B]_{eq}} \equiv K_{eq}$$

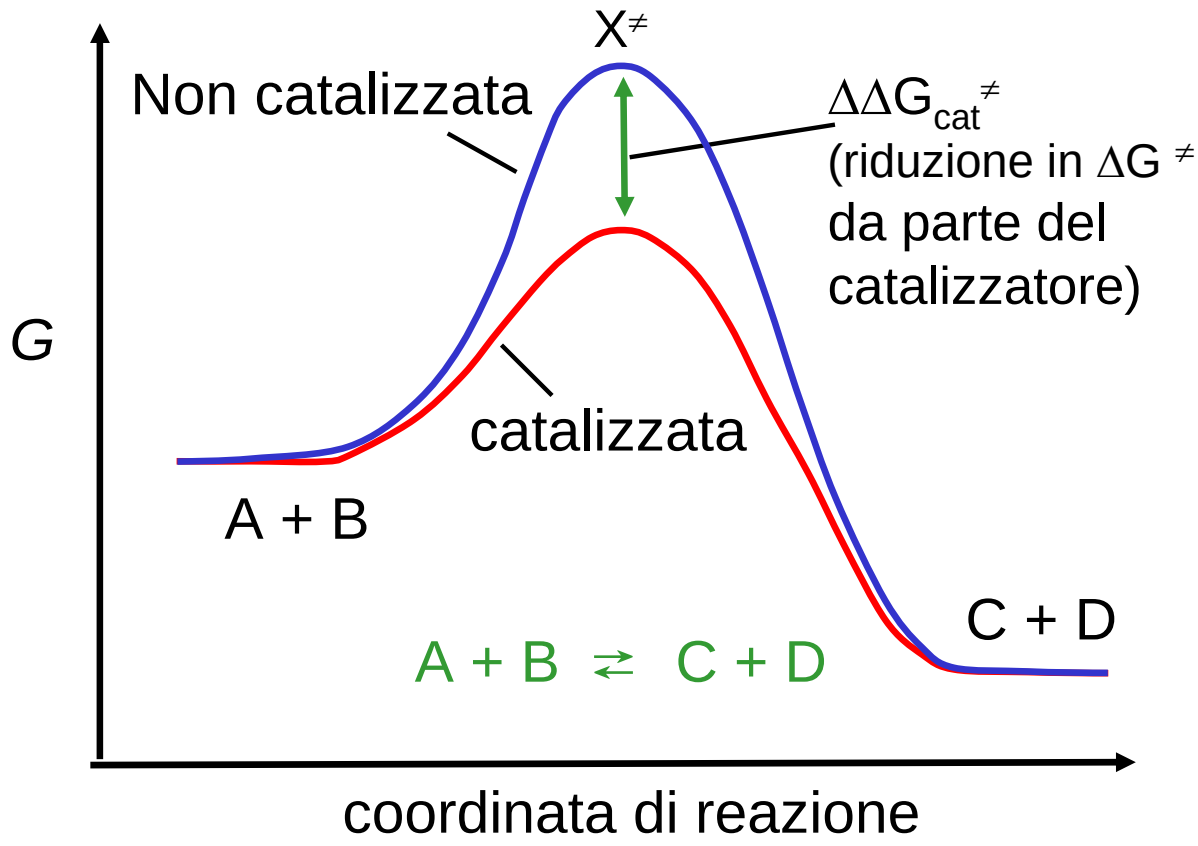
Principio della Reversibilità Microscopica

Se una reazione passa per uno stadio intermedio o lo stato di transizione, all'equilibrio la reazione opposta passerà dallo stesso stato di transizione della reazione originale.



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left(\frac{k_2}{k_{-2}}\right)\left(\frac{k_3}{k_{-3}}\right)$$

Catalisi nelle Reazioni Chimiche



Esempio di Reazione Catalizzata

Composti chimici apparentemente estranei alla reazione in esame (non intervengono cioè nella stechiometria complessiva della reazione) ma che modificano la velocità di reazione. In molti casi è possibile recuperarli alla fine della reazione inalterati.

Catalizzatori positivi : aumentano la velocità

Catalizzatori negativi : abbassano la velocità (eliminano Cat. pos.)

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$$

$\Delta G° = 70.8$ kJ/mol

$E_{att.} = 162$ kJ/mol

$E_{att.}$ (NO) = 104 kJ/mol

Catalisi omogenea gassosa

$$NO + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_1} NO_2$$

$$SO_2 + NO_2 \xrightarrow{k_2} SO_3 + NO$$

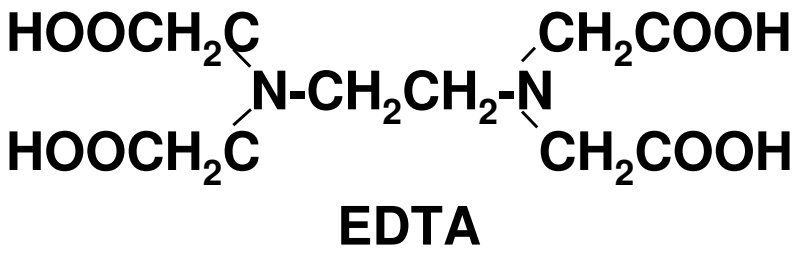
$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3$$

Inibitori (o Catalizzatori Negativi)

A) Eliminatori di catalizzatori positivi (Stabilizzanti)

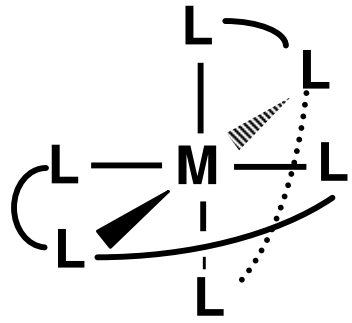
$$H_2O_2 \xrightarrow[M^{n+}]{} H_2O + 1/2\ O_2 \qquad \Delta G° = -123.9\ kJ\ mol^{-1}$$

catalizzata da ioni metallici



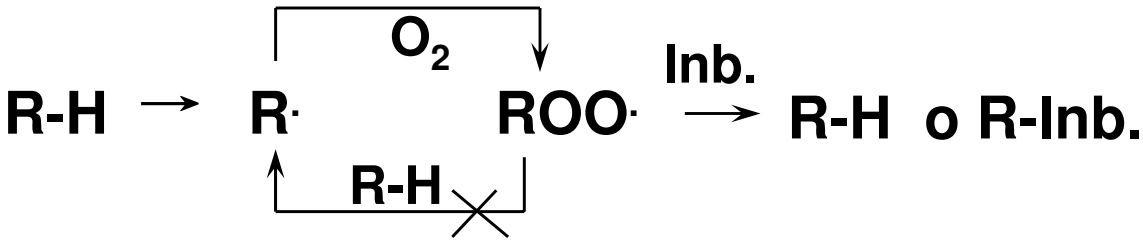
EDTA

+ M^{n+} ⟶



complesso M^{n+} - EDTA
poco attivo nella decomp.

B) Interruttori di catene radicaliche (Antiossidanti)



R-PhOH (vit. E)
R_2NH (ALS)
Vitamina A e C
Tioli e solfuri

Cinetica delle Reazioni Catalizzate da Enzimi

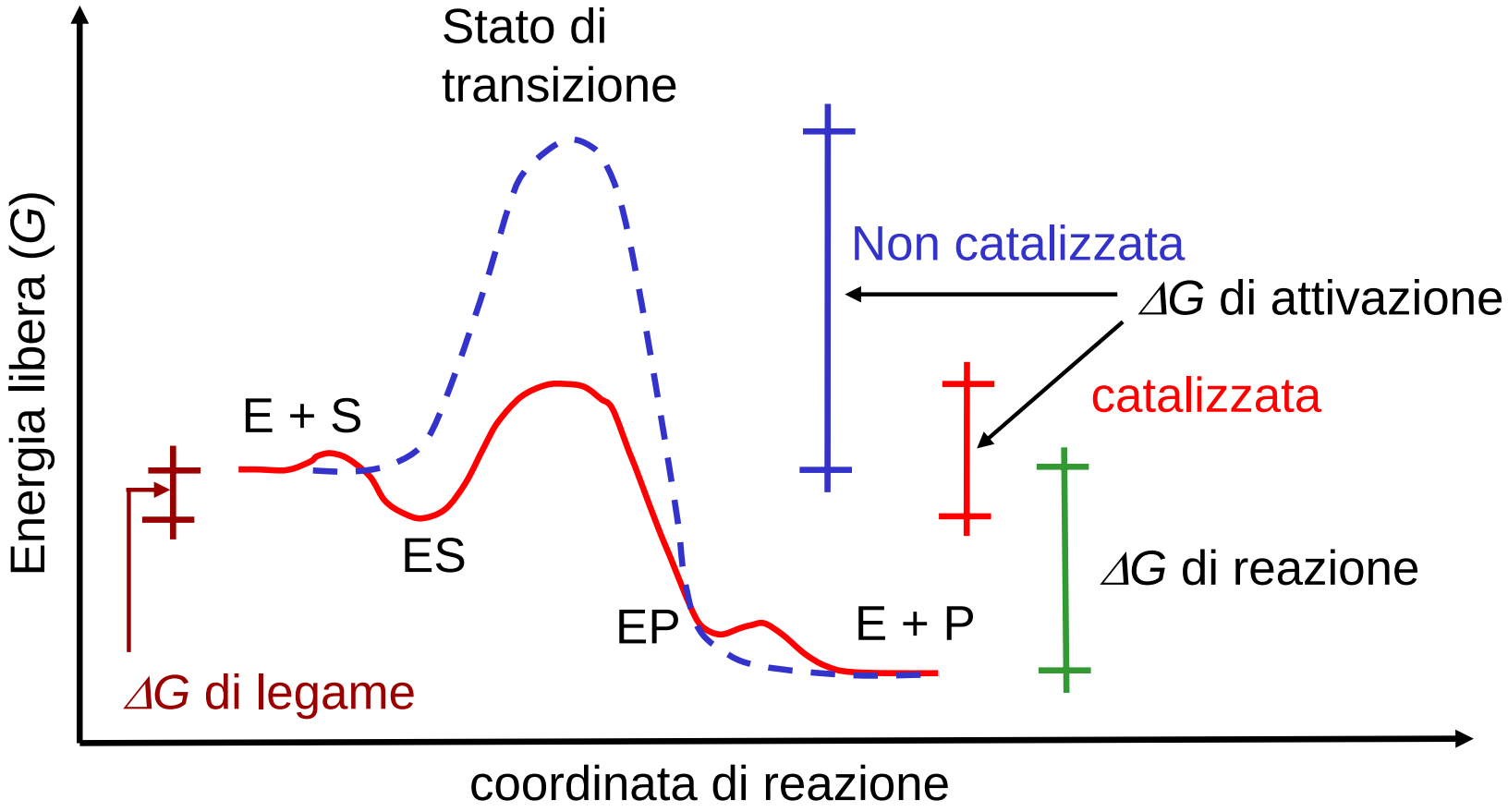
Gli enzimi sono capaci di aumentare enormemente la velocità della reazione catalizzata :

$$2\ H_2O_2\ (aq) \rightarrow 2\ H_2O\ (liq) + O_2\ (g)$$

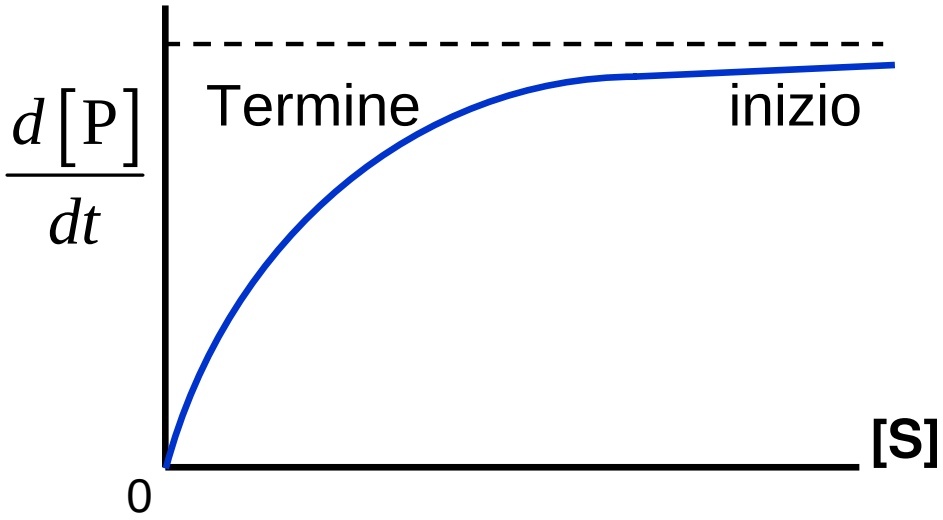
In presenza dell'enzima catalasi la velocità aumenta circa 15 ordini di grandezza.

Nella maggior parte delle reazioni enzimatiche l'azione catalitica consiste in una forte stabilizzazione dello stato di transizione a seguito di interazioni non covalenti.

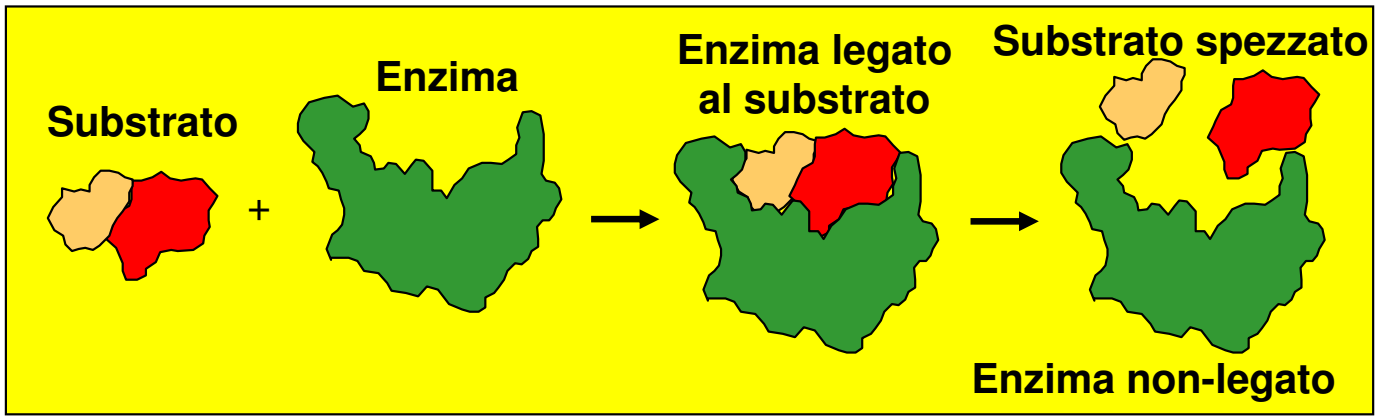
Catalisi Enzimatica



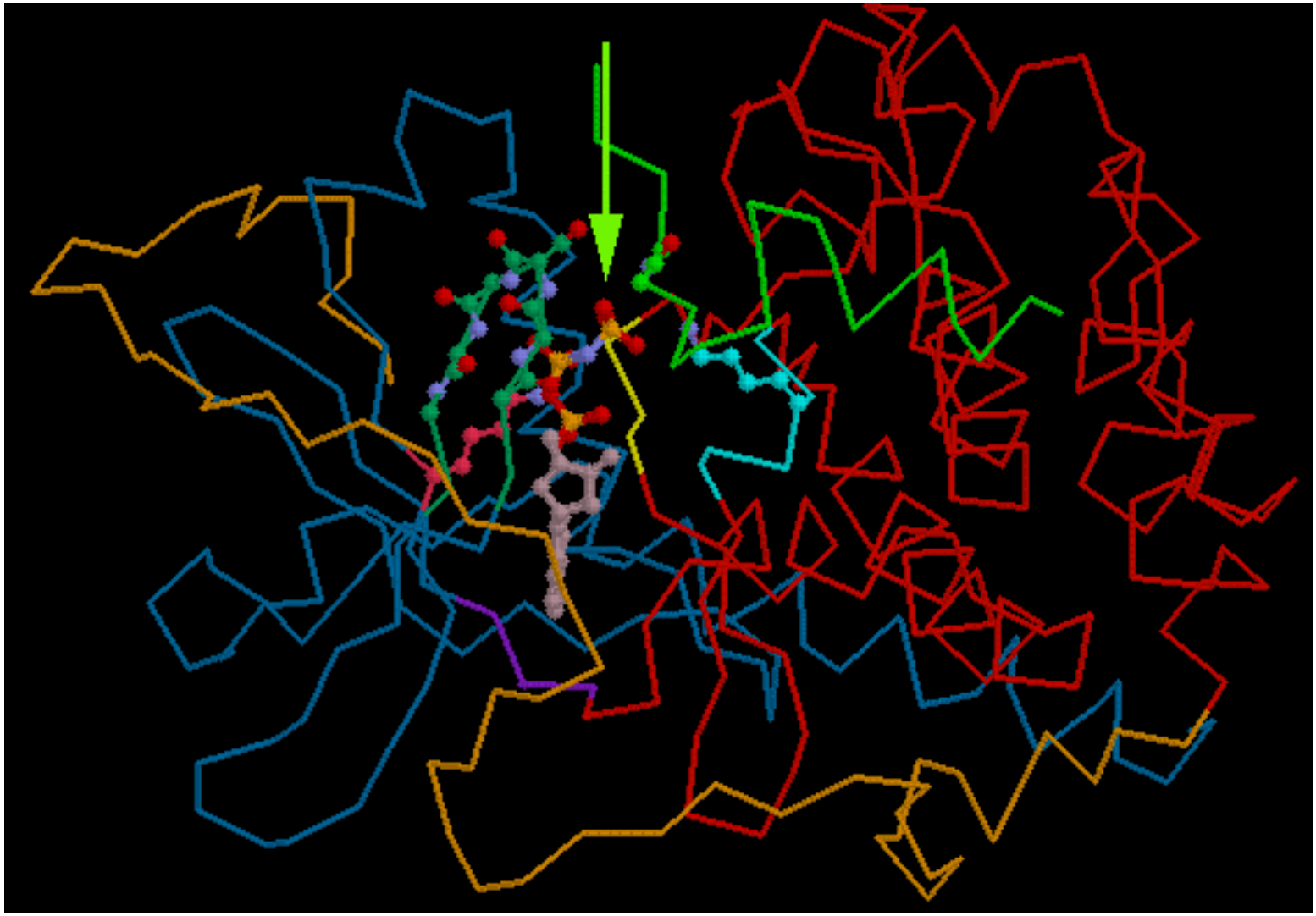
Catalisi Enzimatica



Dipendenza della velocità di una reazione enzimatica dalla concentrazione del substrato. La linea tratteggiata corrisponde alla velocità raggiunta ad elevata [S]



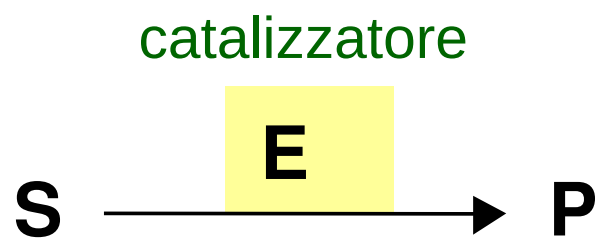
Sito Catalitico dell'Enzima



Cinetica di Michaelis-Menten

La cinetica di una reazione enzimatica di ordine complesso.

Sistema :



Reagente (substrato) l'insieme dei prodotti

Dati Sperimentali

1). La velocità di una reazione enzimatica è proporzionale alla concentrazione dell'enzima : $\upsilon \propto [E]$

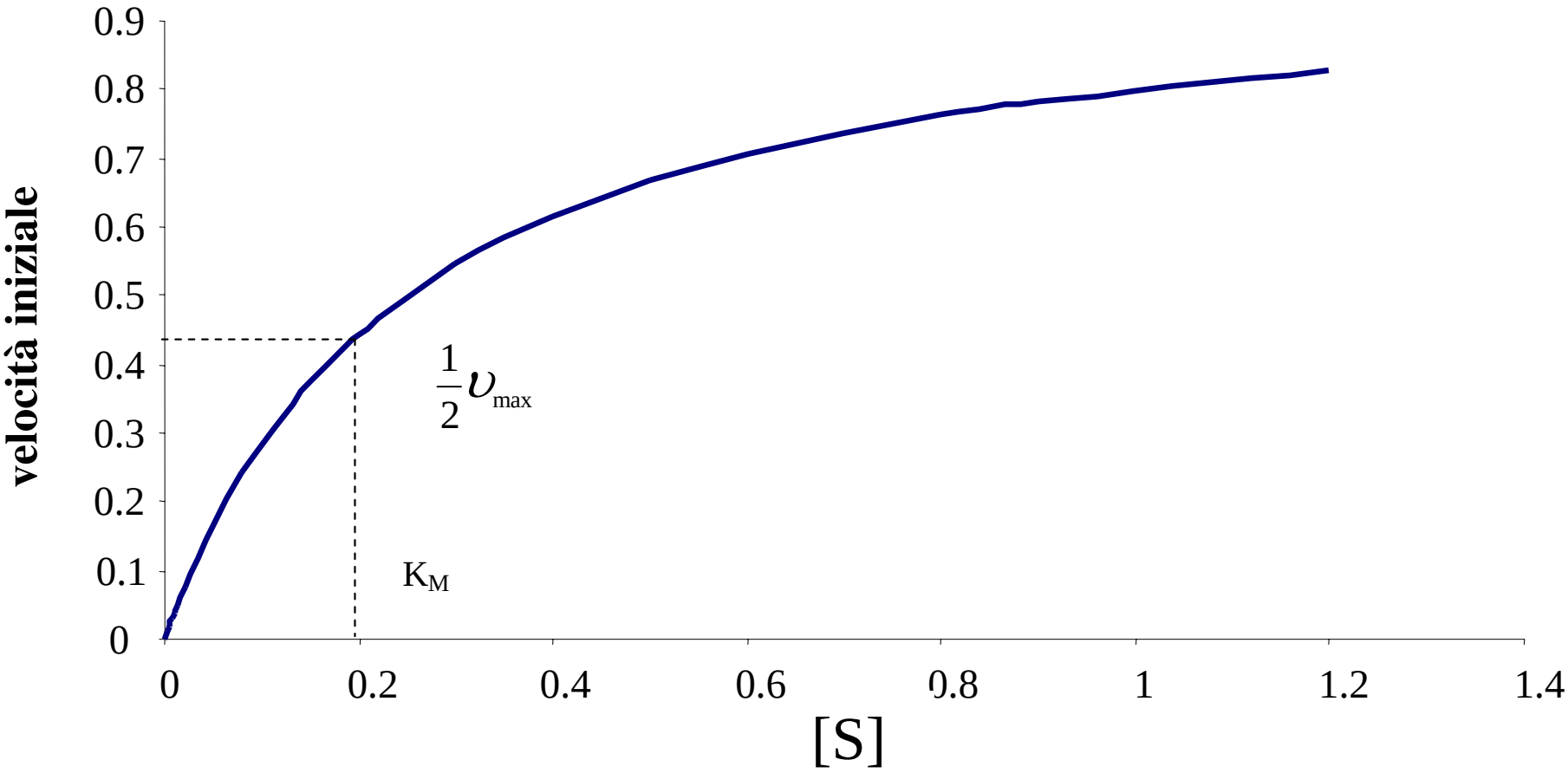
2). A basse concentrazioni di substrato la velocità è proporzionale alla concentrazione del substrato:

$$\upsilon = k\,[S]$$

3). Ad alte concentrazioni di substrato la velocità diventa indipendente dalla [S] e raggiunge il sua valore massimo.

$$\upsilon = \upsilon_{max}$$

Cinetica di tipo Michaelis-Menton



Complesso ES

L'esperienza mostra la formazione di un complesso intermedio tra S e E (ES).

Ad alta [S] tutto l'E partecipa al ES: $\upsilon = \upsilon_{max}$:

Un aumento ulteriore di [S] non influenzerà più la velocità ($\upsilon = \upsilon_{max}$ = cost.).

Definizione: la costante catalitica dell'enzima (k_{cat}) :

$$k_{cat} = \frac{\upsilon_{max}}{[E_0]}$$

$[E_0]$ è la concentrazione totale dell'enzima.

Cinetica di Michaelis-Menten a Due Stadi

1) Formazione di un complesso (ES) (stadio reversibile):

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES$$

2) Formazione del prodotto e rigenerazione del catalizzatore:

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Cinetica di Michaelis-Menten a Due Stadi

Il secondo stadio diventa anch'esso reversibile a tempi lunghi.

L'equilibrio del 1° stadio si stabilisce prima del 2° $\rightarrow$ si trascura l'effetto della reazione opposta nel 2° stadio.

Analogie con la TET

$$\upsilon = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{dt}} = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \quad \rightarrow \quad k = k^{\#}\,\mathrm{K}^{\#}$$

Velocità Iniziale

La cinetica di Michaelis-Menten si applica alla velocità iniziale (υ_0):

$$ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$\upsilon_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0} = k_2 [ES]$$

$$k_2 = k_{cat} = \frac{\upsilon_{max}}{[E_0]}$$

Stato Stazionario

L'approssimazione dello stato stazionario ('steady state') per la [ES] :

$$\frac{\mathrm{d[ES]}}{\mathrm{dt}} = 0 = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}]$$

$$k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = (k_{-1} + k_2)[\mathrm{ES}]$$

$$[\mathrm{ES}] = \frac{k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{(k_{-1} + k_2)}$$

Altre Considerazioni

I valori reali di [E] e [S] sono molto difficili da misurare.
In realtà si conosce solo $[E]_0$ e $[S]_0$

$$[E]_0 = [E] + [ES] \rightarrow [E] = [E]_0 - [ES]$$

La parte di S che è in forma ES è molto più piccola della concentrazione totale $[S]_0$:

$$[S]_0 = [S] + [ES] \approx [S]$$

Ulteriori considerazioni

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{(k_{-1} + k_2)} \quad , \qquad [E] = [E]_0 - [ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1([E]_0 - [ES])[S]}{(k_{-1} + k_2)} \rightarrow [ES] = \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1[S]}\right)}$$

$$\upsilon_0 = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0} = k_2[ES]$$

$$k_2 = k_{cat}$$

Equazione di Michaelis-Menten

$$\upsilon_0 = k_2[\mathrm{ES}] = \frac{k_2[\mathrm{E}]_0}{\left(1+\left(\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}\right)\frac{1}{[\mathrm{S}]}\right)} \quad \longleftrightarrow \quad \upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1+\frac{\mathrm{K_M}}{[\mathrm{S}]}\right)}$$

$$\upsilon_{max} = k_{cat}[\mathrm{E}]_0 = k_2[\mathrm{E}]_0$$

$$\mathrm{K_M} = \left(\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}\right)$$

La costante di Michaelis K_M : legata alla stabilità di ES

Equazione di Michaelis-Menten

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1+\frac{K_M}{[S]}\right)} \quad , \qquad K_M = \left(\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}\right)$$

(K_M : Moli)

Le proprietà osservate sperimentalmente si spiegano bene con il modello di Michaelis-Menten:

(a) Quando K_M è piccola: $k_1 > (k_{-1} + k_2)$ e (ES) è più stabile (il legame enzima – substrato è più forte). E' l'opposto quando K_M è grande ($k_1 < (k_{-1} + k_2)$.

Equazione di Michaelis-Menten

(b) Quando [S] è piccolo: $K_M/[S] >> 1$:

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1+\frac{K_M}{[S]}\right)} \approx \frac{\upsilon_{max}}{\frac{K_M}{[S]}} = \frac{\upsilon_{max}[S]}{K_M} \equiv k[S]$$

(primo ordine)

$k = \upsilon_{max} / K_M$ = costante per una data $[E_0]$.

Equazione di Michaelis-Menten

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)}$$

(c) Quando $K_M/[S] << 1 \rightarrow \upsilon_0 = \upsilon_{max}$:

υ_{max} non dipende che da $[E]_0$

(d) Quando $[S] = K_M$, l'equazione di Michaelis diventa :

$$\upsilon_0 = \frac{1}{2}\upsilon_{max}$$

Si può stimare K_M da un grafico cinetico: determinare υ_{max} e il valore di [S] che corrisponde a $\upsilon_{max}/2$.

Grafico di Lineweaver – Burk:

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1 + \frac{K_M}{[S]}\right)} \longrightarrow \frac{1}{\upsilon_0} = \frac{1}{\upsilon_{max}} + \frac{K_M}{\upsilon_{max}} \frac{1}{[S]}$$

Un grafico di $1/\upsilon_0$ in funzione di $1/[S]$ produce un retta con una pendenza = K_M/υ_{max} e un valore all'origine = υ_{max}^{-1}

(sull'equazione di Michaelis-Menten)

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1+\frac{K_M}{[S]}\right)} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{1}{\upsilon_0} = \frac{1}{\upsilon_{max}} + \frac{K_M}{\upsilon_{max}}\,\frac{1}{[S]}$$

I valori importanti :

(a) la costante catalitica $k_{cat} = k_2$;

(b) la costante di Michaelis $K_M \rightarrow$ la stabilità di ES.

(c) $\upsilon_{max} = k_{cat}[E]_0 = k_2[E]_0$

Inibizione Competitiva

Inibitore (I): una sostanza con una struttura simile a quella del substrato $\rightarrow$ occupa il sito attivo dell'enzima.

La costante di specificità : $k_{spec} = k_{cat}/K_M$

Se si hanno due substrati A e B in competizione per lo stesso sito attivo, il rapporto tra le velocità si ricava da :

$$\frac{\upsilon_A}{\upsilon_B} = \frac{(k_{spéc})_A [A]}{(k_{spéc})_B [B]}$$

Inibizione Competitiva

$$E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$$

$$E + I \rightleftharpoons EI$$

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [EI] \rightarrow K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$$

$$[E]_0 = [E]\left(1 + \frac{[I]}{K_I}\right) + [ES]$$

Inibizione Competitiva

$$\upsilon_o = k_2\,[ES]:$$

$$\upsilon_0 = \frac{\upsilon_{max}}{\left(1+\frac{K'_M}{[S]}\right)} \quad \longleftrightarrow \quad K'_M = K_M\left(1+\frac{[I]}{K_I}\right)$$

La nuova costante K'_M tiene conto dell'influenza di I sulla cinetica enzimatica:

Quando $[I]$ è grande o quando K_I è piccola, la costante K'_M diventa più grande di $K_M \rightarrow$ destabilizzazione del complesso (ES) a seguito della presenza dell'inibitore.

Conclusioni Inibizione Competitiva

υ_{max} non è influenzata dall'inibizione competitiva:

quando [S] >> [I] la maggioranza dei siti attivi è occupata da S.

La concentrazione [S] che corrisponde a $\upsilon_0 = \frac{1}{2}\upsilon_{max}$ è più alta a seguito della presenza dell'inibitore **competitivo** .

Inibizione competitiva:

υ_{max} non varia
K_M varia verso K'_M

Inibizione Non-Competitiva

Un inibitore può legarsi in un punto diverso dal sito attivo: il substrato S non è più in concorrenza con l'inibitore I per lo stesso sito attivo.

Se una molecola di E è impegnata nella forma (EI) essa diventa inattiva: υ_{max} diminuisce in funzione della percentuale dell'enzima che viene perso sotto forma (EI).

Conclusione

La costante di Michaelis K_M dipende dalla cinetica legata al sito attivo : K_M non sarebbe influenzato dall'influenza di un inibitore non–competitivo.

Inibizione non–competitiva:

υ_{max} varia

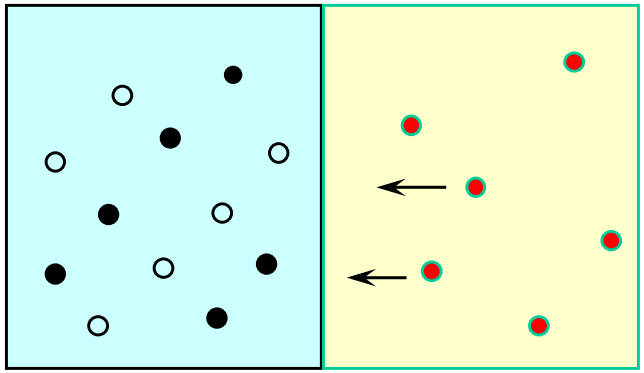
K_M non varia

Inibizione competitiva:

υ_{max} non varia

K_M varia verso K'_M

Catalisi Eterogenea

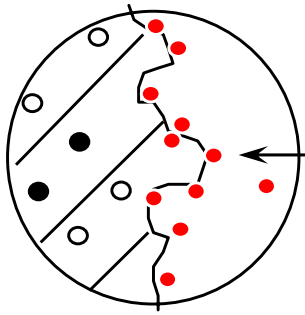


zona di discontinuità : forti interazioni tra particelle nella fase condensata e con il gas

Adsorbimento : fenomeno di concentrazione di particelle sulle superfici di discontinuità tra fasi condensate e gas (o liquidi) a causa del campo generato dagli atomi superficiali e non compensato dall'altra fase.

$\Delta H° < 0$ (esotermico)

$\Delta S° > 0$ (ordinante)



Strato o strati di molecole adsorbite sulla superficie

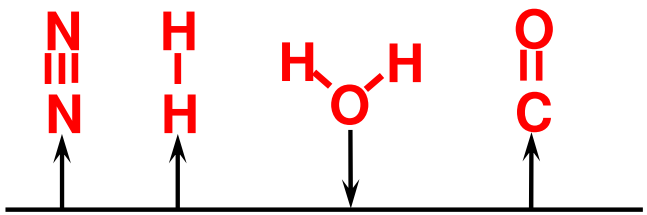
Adsorbimento Fisico e Chimico

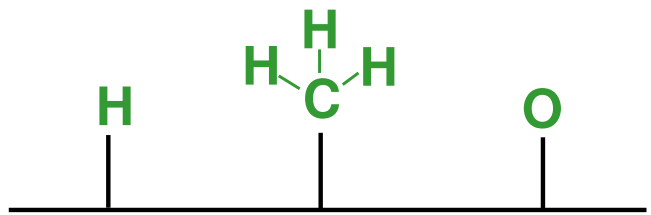
Adsorbimento fisico

- Calore di ads. < 40 kJ mol^{-1}
- Non esiste $E_{att.}$ nel processo
- Implica multistrati di adsorbato
- Apprezzabile solo sotto b.p. adsorbato
- La quantità di adsorbato è più funzione dell'adsorbato che dell'assorbente
- L'adsorbato aumenta ad ogni aumento di pressione dell'adsorbato in fase gas

Asorbimento chimico

- Calore di ads. > 80 kJ mol^{-1}
- Si può avere $E_{att.}$ nel processo
- Implica al massimo uno strato di adsorbato
- Può avvenire anche ad alte Temperature
- La quantità di adsorbato è caratteristica sia dell'adsorbente che dell'adsorbato
- L'adsorbato diminuisce ad ogni aumento di pressione dell'adsorbato in fase gas





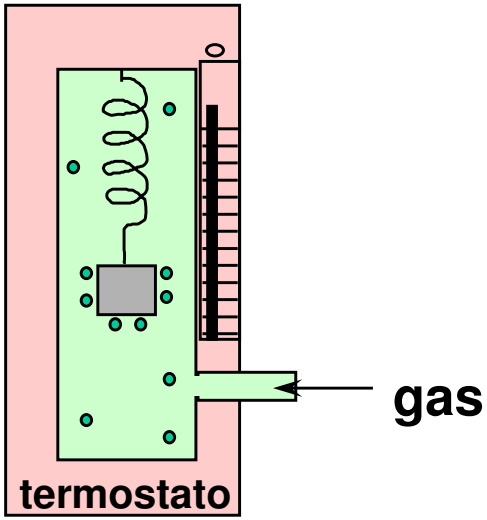
Catalizzatori

particella con bassa area superficiale
Materiale compatto, cristalli formati

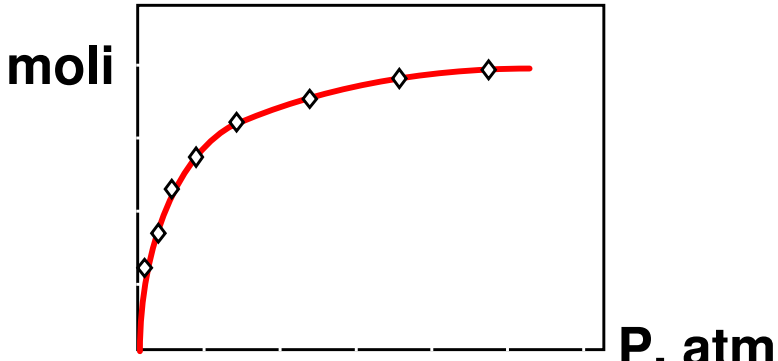
particella con alta area superficiale
Materiale molto poroso, da "gel"

Catalizzatori	Processi
• Gel di silice e allumina	• Cracking del petrolio (fraz. alte)
• Gel di ossido di cromo, cromo su allumina, nichel su allumina	• Idrogenazione e deidrogenazione di idrocarburi
• Acido fosforico su gel di silice	• Polimerizzazione di alcheni (C=C)
• Co, ThO_2, MgO su gel di silice	• Sintesi di idrocarburi da CO e H_2
• Ferro poroso	• Sintesi dell'ammoniaca
• Pentossido di vanadio	• Processo a contatto per H_2SO_4
• Platino su carbone	• Idrogenazioni, Isomerizzazioni
• $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_4$	• Polimerizzazioni di olefine

Misure di Adsorbimento



Isoterma di adsorbimento



Ipotesi **: monostrato e uguale velocità di evaporazione e di condensazione sulla superficie.**

La velocità di evaporazione è proporzionale alla frazione di superficie coperta

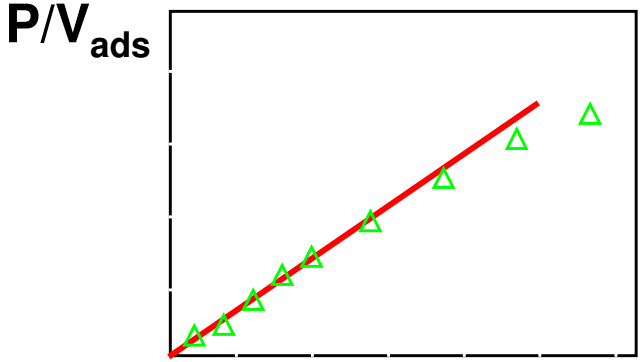


Diagramma di Langmuir

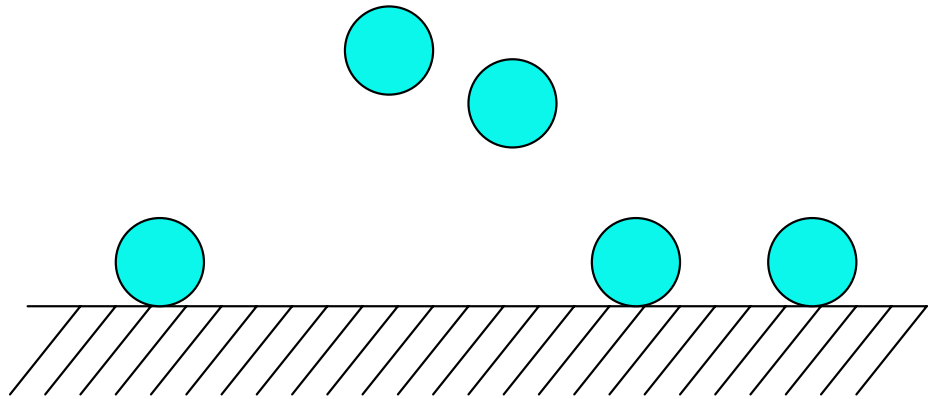
Teoria dell'Adsorbimento di Langmuir (1916)

Velocità di adsorbimento

$$r_{ad} = \alpha\, p(1-\theta)$$

Velocità di desorbimento

$$r_{des} = \alpha'\theta$$



p= pressione

θ = copertura

$$\theta = \frac{N}{N_M}$$

Le velocità sono uguali all'equilibrio, con b = α'/α

$$N = \frac{N_M\, p}{b + p}$$ ***Isoterma di Langmuir***

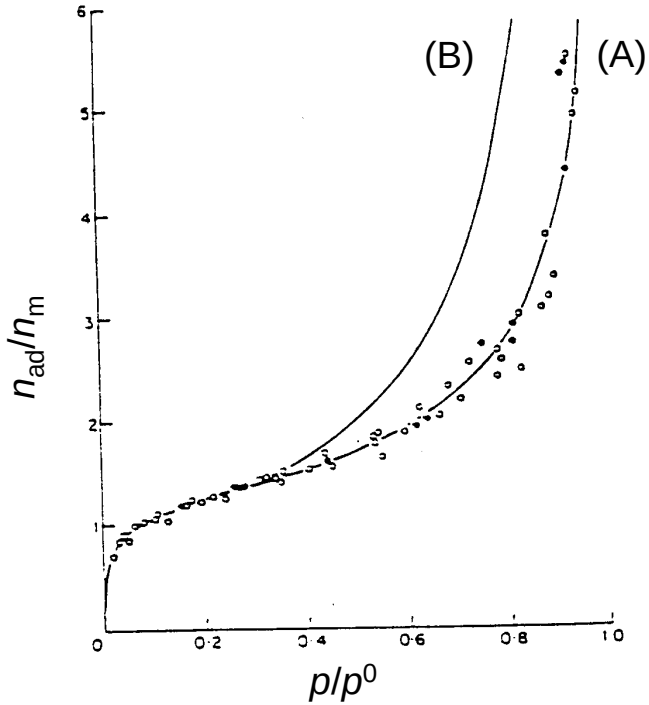
I. Langmuir, J. Am .Chem. Soc. 38 (1916) 2221

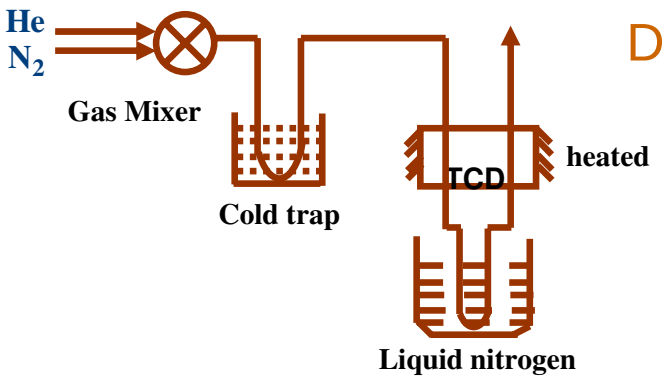
II Metodo BET (1938)

- Isoterma BET- 1938 - Brunauer, Emmett, Teller multistrati: 1° strato chimiassorbimento, altri fisiassorbimento.

$$\frac{P/P_0}{n(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C}\frac{P}{P_0}$$

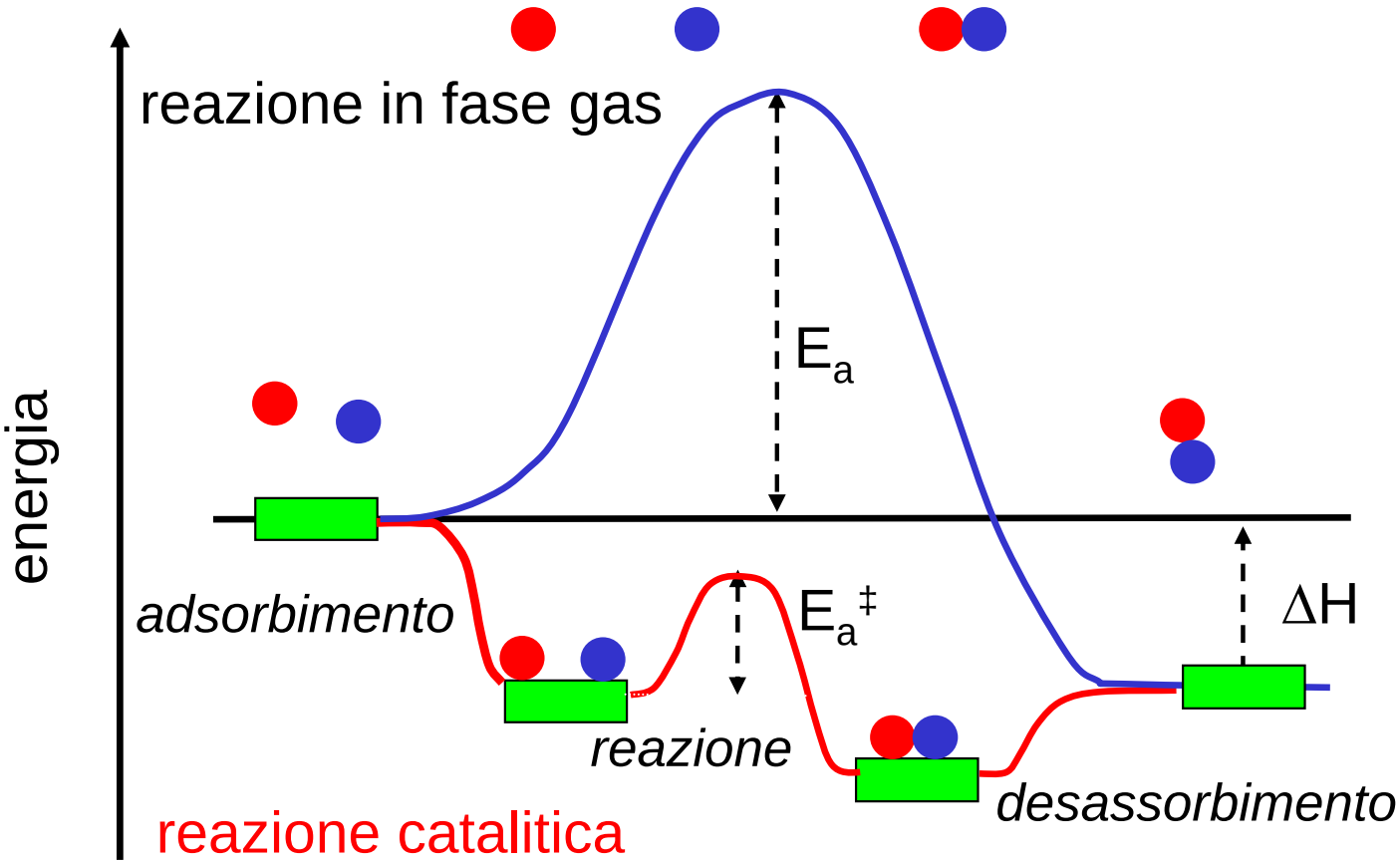
- importante per misure di area superficiali per fisiassorbimento





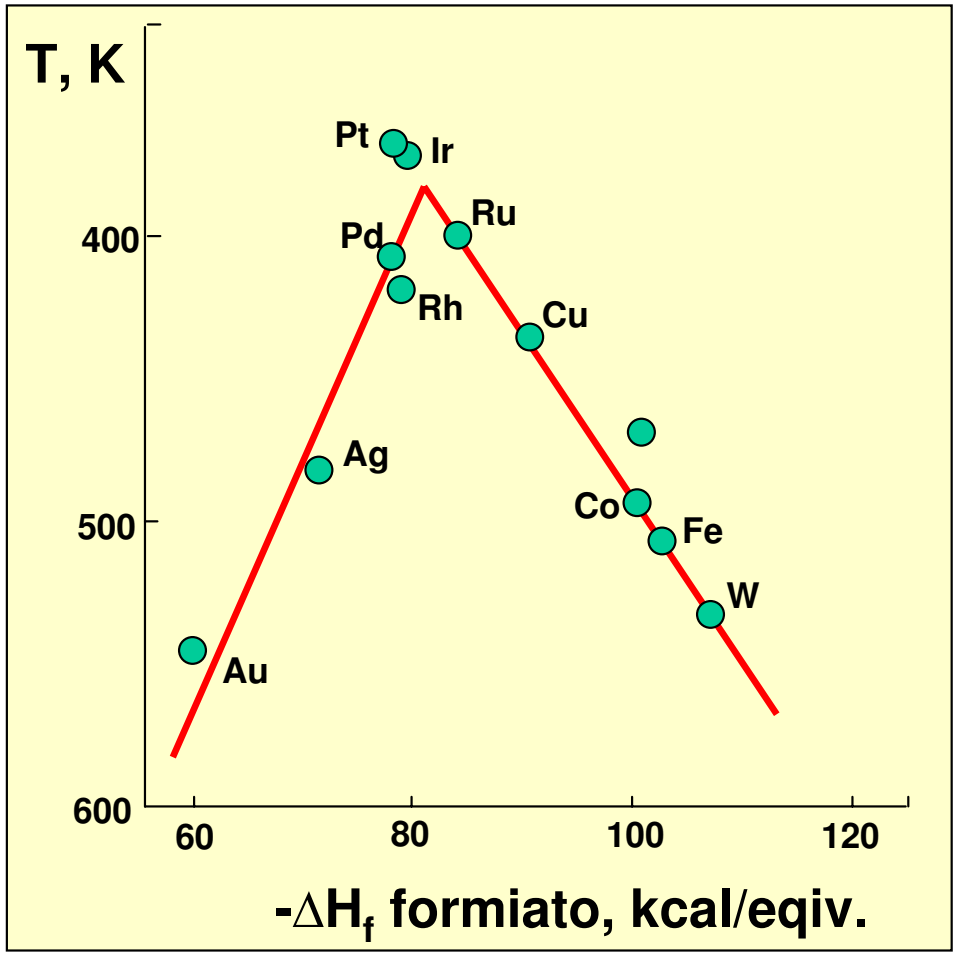
Dove P : Pressione parziale
P_0 : Tensione di vapore
n : mole di gas adsorbito
n_m : equivalente molare di un monostrato

Catalisi Eterogenea



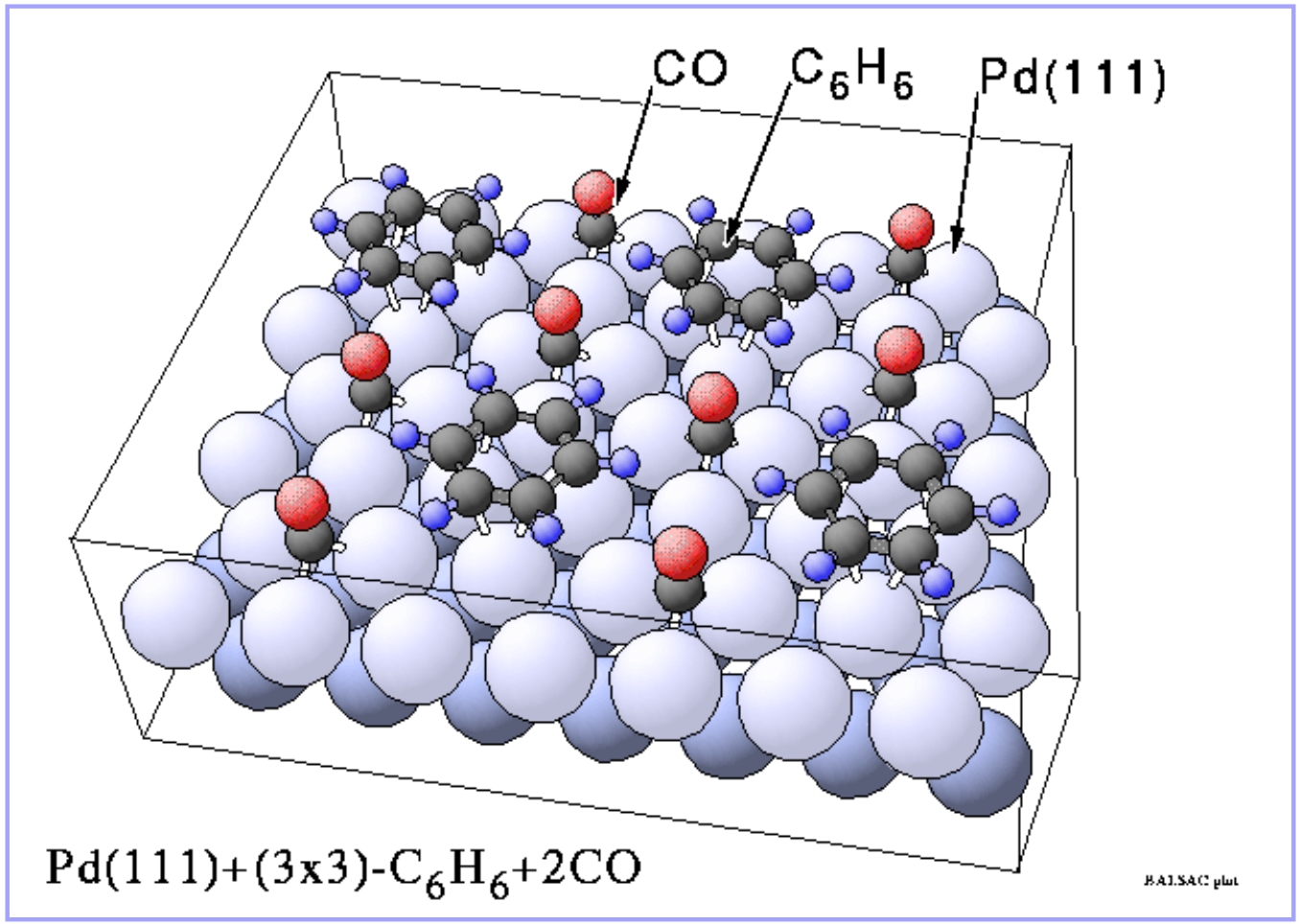
Curva a Vulcano

$HCOOH \rightleftarrows H_2 + CO_2$



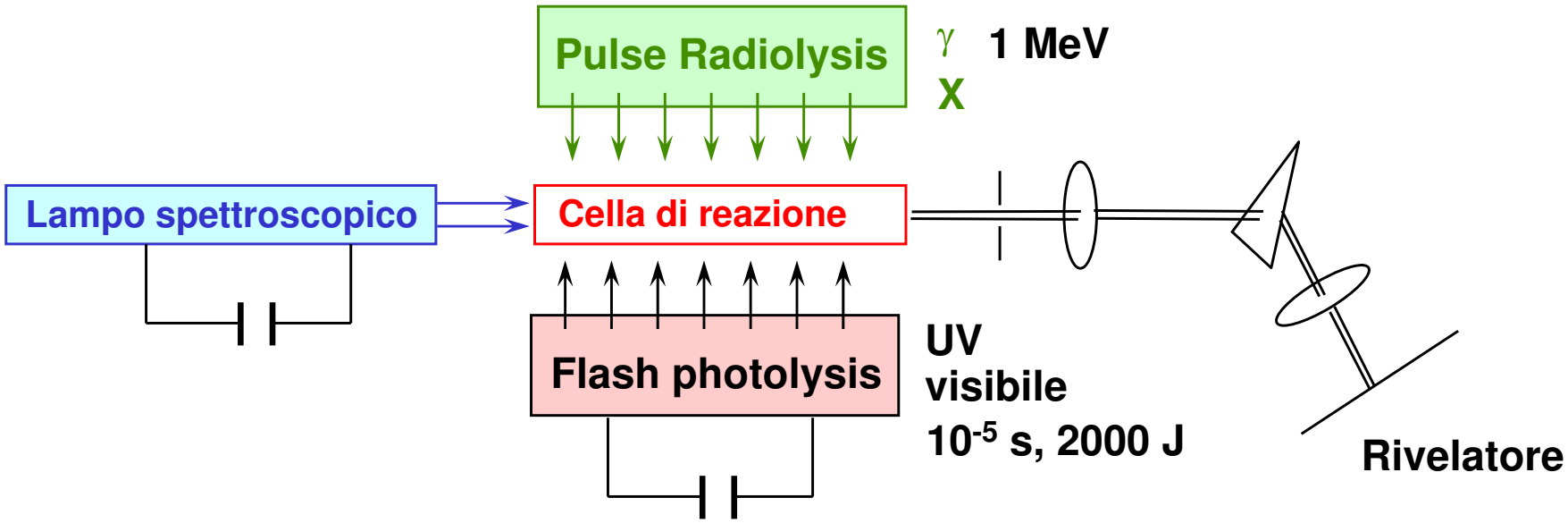
Principio di Sabatier : curve a vulcano Tv/K. La temperatura a cui la velocità di decomposizione dell'acido formico (asse verticale) assume un certo valore v, correlata con il calore di formazione del formiato metallico, in kcal per equivalente (asse orizzontale).

Adsorbimento su Facce di Cristalli



(per analisi di intermedi di reazione)

- Tecniche spettroscopiche fotoniche (IR) o magnetiche (ESR o NMR
- Tecniche a flusso
- Fotolisi a lampo (multifotonica o laser)
- Radiolisi pulsata (raggi g o X)
- Tecniche di perturbazione dell'equilibrio (jump)
- Tecniche elettrochimiche



risoluzione temporale = 10^{-9} s

Reazioni Fotochimiche

a) - Reazioni fotoiniziate (moli prodotto > moli fotoni usati)

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$ $\quad \Delta G° = -95.26\ kJ\ mol^{-1}$

reazione spontanea catena (pot. esplosiva)

b) - Reazioni fotochimiche (moli prodotto e moli fotoni usati)

Fotosintesi clorofilliana

$n\ CO_2 + n\ H_2O + n\ h\nu \rightarrow (CH_2O)_n + n\ O_2$; $\Delta G° = +476.5\ kJ\ mol^{-1}$ (n=1)

reazione non spontanea

Trasforma energia luminosa in energia chimica : prodotti $(CH_2O)n$ zuccheri e O_2 ossidante essenziale alla vita di piante ed animali.

Clorofilla : pigmento verde contenente magnesio che nel sistema cloroplasto (antenne biologiche in grado di accumulare la luce) delle piante verdi è in grado di effettuare tale conversione con una efficienza del 92-95 %.

Reazioni Radicaliche a Catena

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

Iniziazione $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^{\cdot}$

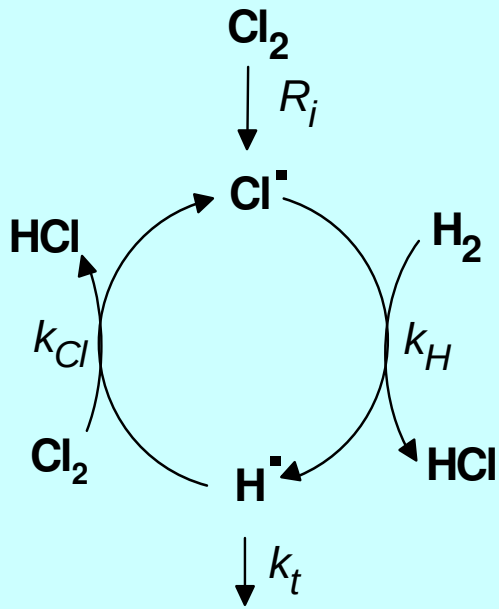
Propagazione $Cl^{\cdot} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\cdot}$

$H^{\cdot} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\cdot}$

Terminazione $H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$

$Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$

$H^{\cdot} + Cl^{\cdot} \rightarrow Cl_2$



Terminazione (H_2, Cl_2, HCl)

In. : { hν (fotoiniziazione)
R-N=N-R (iniziazione termica)
Fe o Red. (iniziazione redox)

$k_t \cong 10^9\ M^{-1}s^{-1}$

Cinetica Autossidazione di Idrocarburi (R-H)

A basse temperature i composti a legami C-H (idrocarburi) subiscono l'attacco spontaneo da parte dell'ossigeno a dare soprattutto idroperossidi con inserzione di O_2 sul legame C-H.

$$\mathbf{R\text{-}H + O_2 \rightarrow R\text{-}O\text{-}O\text{-}H}$$

Meccanismo

Iniziazione

$$\mathbf{In. \rightarrow N_2 + 2\,I^{\cdot} \xrightarrow{O_2} 2\,I\text{-}O\text{-}O^{\cdot}} \qquad R_i$$

$$\mathbf{IOO^{\cdot} + R\text{-}H \rightarrow IOOH + R^{\cdot}}$$

Propagazione

$$\mathbf{R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}} \qquad k_a \cong 10^9\ M^{-1}s^{-1}$$

$$\mathbf{ROO^{\cdot} + R\text{-}H \xrightarrow{k_p} ROOH + R^{\cdot}}$$

Terminazione

$$\mathbf{ROO^{\cdot} + ROO^{\cdot} \xrightarrow{k_t} \text{Prodotti non radicalici}}$$

Combustioni

Reazioni radicaliche esotermiche a catena molto complesse in cui legami C-H e C-C sono rotti con formazione di legami C-O. I prodot della combustione totale sono H_2O e CO_2, ma combustioni parziali originano prodotti intermedi (anche tossici).

Molte reazioni di combustione possono assumere aspetti esplosivi.

Esplosione Termica

Comportamento secondo Arrhenius, l'energia rilasciata è intrappolata, causa un aumento nella velocità di reazione, più energia, ulteriore incremento in velocità, più energia, ecc.

Esplosione di Ramificazione di Catena

Il numero dei centri di catena crescono esponenzialmente, la velocità di reazione aumenta drammaticamente.

Reazioni Esplosive

$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$ è di entrambi i tipi

$H_2 + O_2 \rightarrow 2 \bullet OH$ (Iniziazione)

$H_2 + \bullet OH \rightarrow \bullet H + H_2O$ (Propagazione)

$O_2 + \bullet H \rightarrow \bullet OH + \bullet O\bullet$ (Ramificazione)

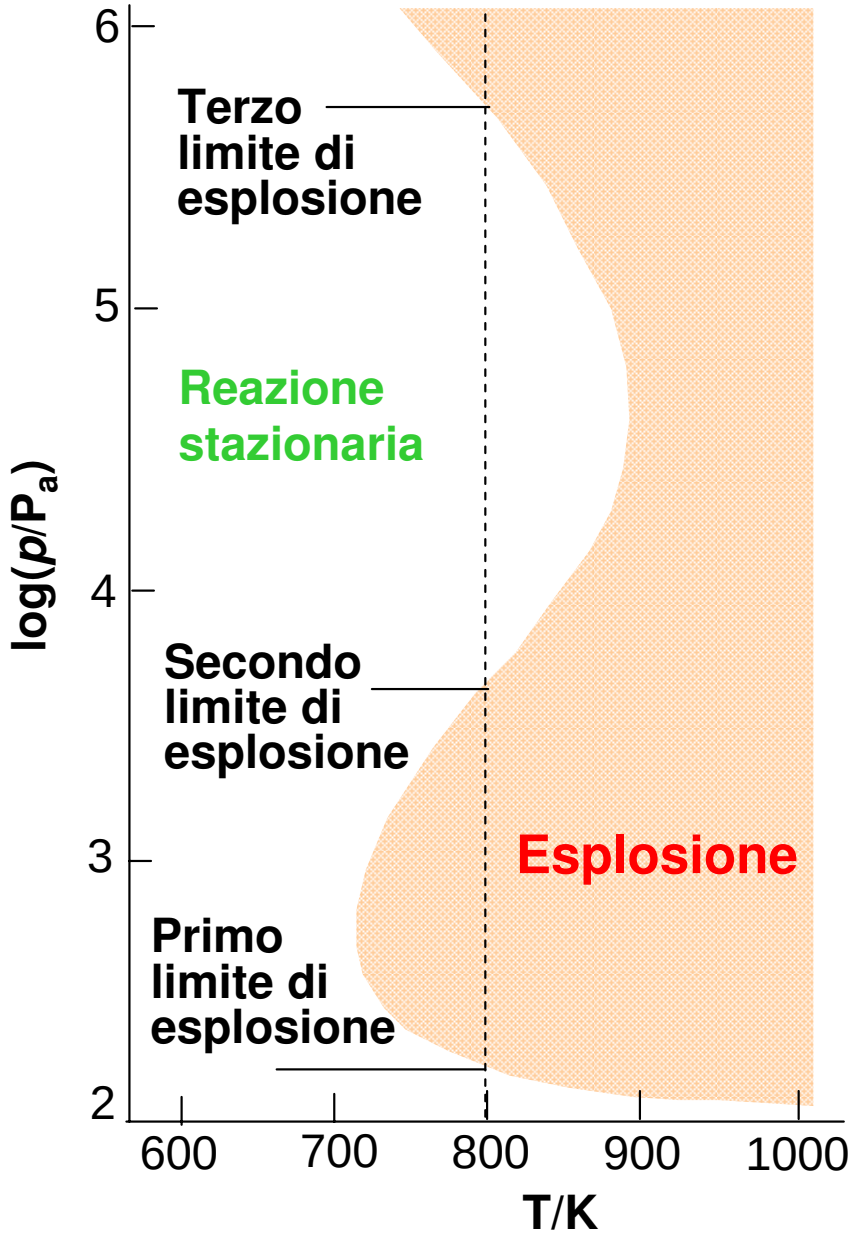
$\bullet O\bullet + H_2 \rightarrow \bullet OH + \bullet H$ (Ramificazione)

$O_2 + \bullet H + M \rightarrow HO_2\bullet + M^*$ (Terminazione)

+ ...

Cambio nelle Caratteristiche di Reazione

$$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$$



POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Equilibri Acido-Base
Relazioni Forza-Struttura

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Definizioni di Acido e Base

Acido

A) Secondo Arrhenius

Composti che fanno aumen-tare in soluzione gli ioni H^+ .

B) Secondo Brönsted

Composti che cedono protoni da legami X-H polarizzati.

C) Secondo Lewis

Composti dotati di orbitali vuoti a bassa energia che acquistano coppie di elettroni

Base

A) Secondo Arrhenius

Composti che fanno aumen-tare in soluzione gli ioni OH^- .

B) Secondo Brönsted

Composti che acquistano protoni da acidi (X^-).

C) Secondo Lewis

Composti dotati di orbitali pieni ad alta energia che cedono coppie di elettroni.

Tipi Fondamentali di Reazioni Chimiche

Reazioni Acido-Base

Termod.

Reazioni di trasferimento di protoni: $A\text{-}H + B \rightleftarrows BH^+ + A^-$ (K_a)

(coppie secondo Brönsted, differiscono per un protone)

Reazioni Acido-Base di Lewis: $A + B \rightleftarrows B \rightarrow A$ (K_c)

(coppie ad orbitali pieni e vuoti ad E adatta)

Reazioni di trasferimento di leganti: $M^{n+} + L \rightleftarrows [M\text{-}L]^{n+}$ (K_L)

(M^{n+} = catione; L = base Lewis) [complessazioni]

Reazioni Redox

Reazioni di trasferimento di elettroni: $Ox_1 + Red_2 \rightleftarrows Ox_2 + Red_1$ ($E°$)

(coppie ossido-riduttive)

Reazioni Fotochimiche

Reazioni di trasferimento di fotoni: $X + h\nu \rightarrow Y$

(fotosintesi) $6\,CO_2 + 6\,H_2O \rightarrow (CH_2O)_6 + 6\,O_2$

Particolari Classi di Reazioni Acido-Base

- **Reazioni di idrolisi** (acqua come reagente)

  di sali (anioni e cationi): $CN^-(aq) + H_2O \rightleftarrows HCN(aq) + OH^-(aq)$ (Id. Basica)

  $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3(aq) + H^+(aq)$ (Id. Acida)

  di composti covalenti: $PCl_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + HCl(g)\uparrow$

  di composti organici: $CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightleftarrows CH_3CO_2H + CH_3OH$

- **Reazioni di spostamento** (metatesi)

  di acidi o basi (f. o d.): $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl(g)\uparrow$

  di sali (doppio scambio): $Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2\ NaNO_3$

ETEROGENEE

- **Reazioni di precipitazione**: (formazione di solido fuori fase)

  $A^+(sol) + B^-(sol) \rightleftarrows (AB)_n(s)\downarrow$ $Hg^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \rightleftarrows HgS(s)\downarrow$ (K_{ps})

- **Reazioni con sviluppo di gas**: (formazione di gas fuori fase)

  $NH_4^+Cl^- + NaOH \rightleftarrows NH_3(g)\uparrow + NaCl + H_2O$

- **Reazioni di polimerizzazione**: (formazione di composti a PM elevato)

Importanza in Chimica dello Ione H^+

IONE IDROGENO (PROTONE) e IONE OSSONIO

La perdita dell'elettrone trasforma l'atomo di idrogeno in protone (p), il nucleo carico positivamente dalle più piccole dimensioni (0.0015 pm, in confronto agli altri atomi o ioni (50-200 pm)). H^+ non esiste libero nei mezzi condensati perché essendo un acido di Lewis molto forte tende ad associarsi con le basi presenti nel mezzo anche se deboli. In acqua forma lo ione idronio (H_3O^+) solvatato :

$$H \rightleftarrows H^+ + e^-$$

I.P. = 1311 kJ mol^{-1}

$$H^+_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows H_3O^+_{(qas)} \quad -\Delta H \cong 720 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(AFFINITA' PROTONICA)

$$H^+_{(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} \quad -\Delta H \cong 1090 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ENERGIA DI IDRATAZIONE)

Lo ione $H_3O^+_{(aq)}$ ha una importanza notevole in Chimica, costituendo il riferimento per le due classi di reazioni più importanti in solventi acquosi : quelle acido-base (scambio protonico) e quelle ossido-riduttive (scambio elettronico) :

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

(ACIDO- BASE) K_a

$$H_3O^+_{(aq)} + e^- \rightleftarrows 1/2\, H_2 + H_2O$$

(OX-RED) $E^\circ_{(H^+/H_2)}$

Reazioni di Dissociazione Eterolitica

$$X\text{-}Y + \text{Solvente} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X^+_{(sol)} + Y^-_{(sol)}$$

Elevata costante dielettrica
Elevato momento dipolare
Legami molto polari
Legami X-H

velocità k_1 e k_{-1} elevate (10^9 $M^{-1}s^{-1}$)

equilibri stabiliti rapidamente

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

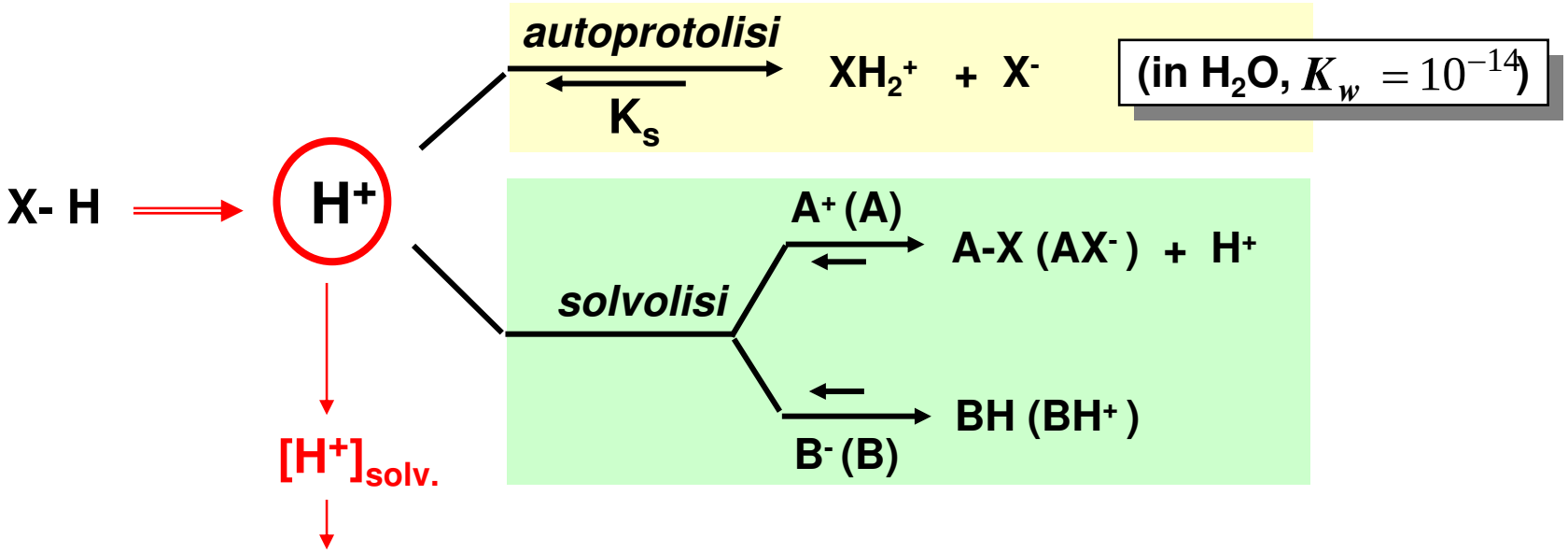
Autoprotolisi dell'acqua :

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad \text{(a 25 °C)}$$

$$K_w = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \left[H_3O^+ \right] \cdot \left[OH^- \right] = 10^{-14}$$

Solventi Protici

La presenza di atomi di idrogeno ionizzabili provoca in questi solventi il rilascio di ioni H^+ ; si originano così equilibri protici ed è misurabile il pH. Presentano fenomeni di solvolisi con acidi e basi neutre o cariche.



$pH = - \log[H^+]_{solv.}$ (scala normalmente riferita al solvente H_2O, ma valida per tutti i solventi protici, i.e. NH_3)

Nel solvente puro $\left[H^+ \right]_{solv.} = \left[X^- \right]_{solv.} = \sqrt{K_s}$ in acqua $[H^+]_{aq} = 10^{-7}$

pH e Scala di pH (in Acqua)

Il solvente acqua è particolarmente importante per le reazioni acido-base. Queste sono caratterizzate dallo scambio veloce e reversibile di ioni H^+ idratati (indicati come H_3O^+ ioni ossonio) e tutti gli equilibri si instaurano in 10^{-9} s, cosicché soluzioni di sistemi acido-base presentano una concentrazione di H^+ definita.

Poiché tale valore è normalmente piccolo si preferisce valutare, anziché [H+], il logaritmo cambiato di segno di questa (pH)

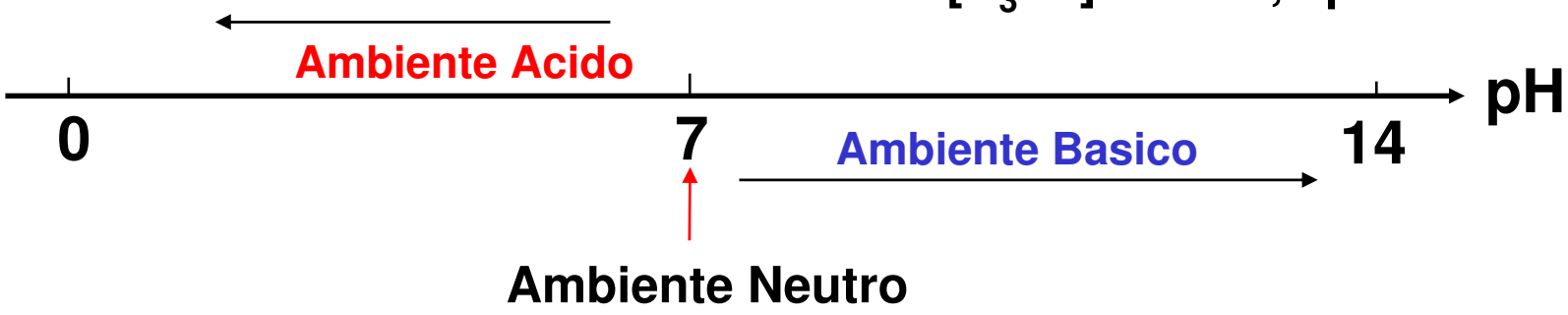
$$pH = - \log [H_3O^+]$$

In acqua pura :

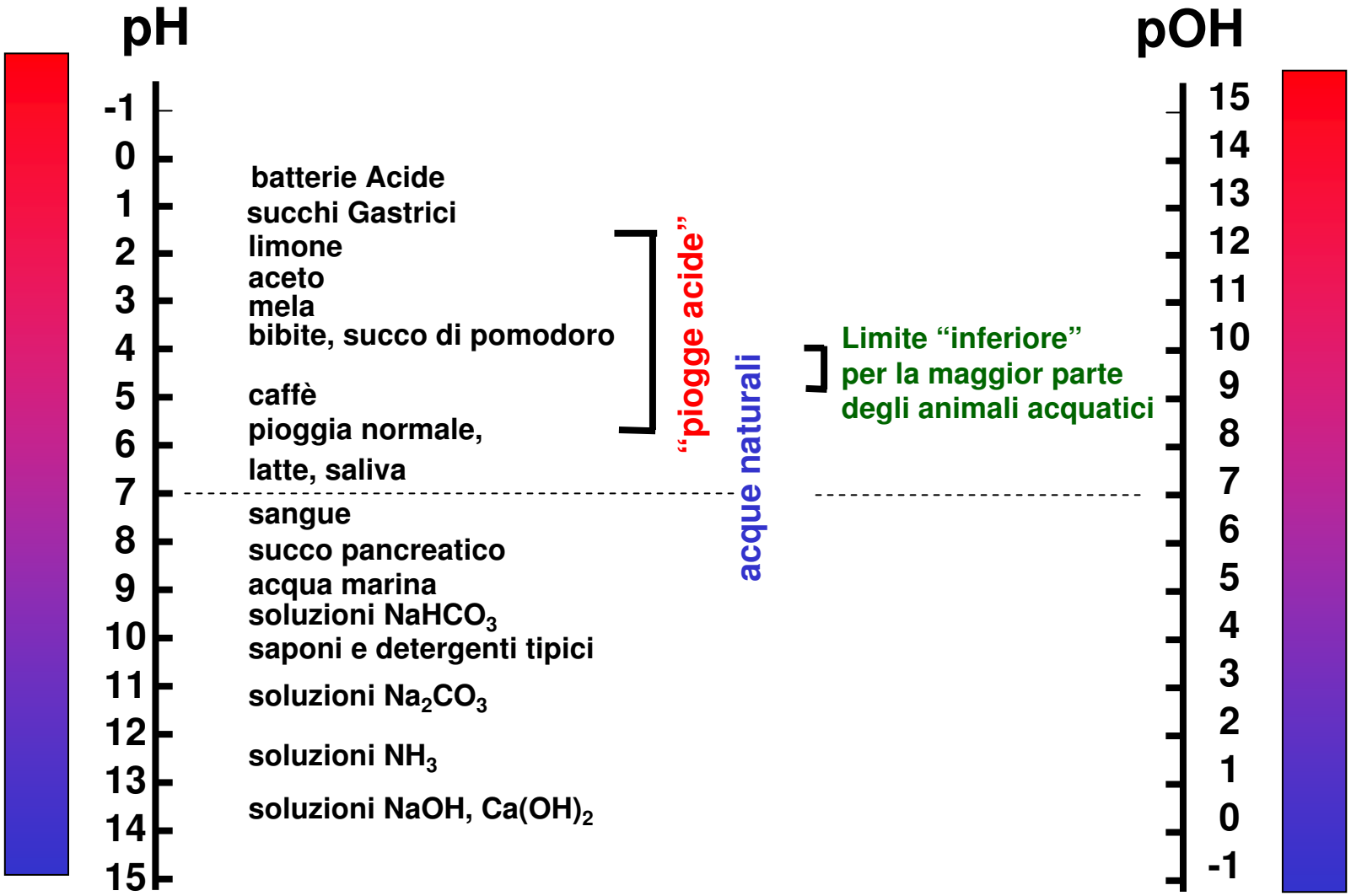
$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

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

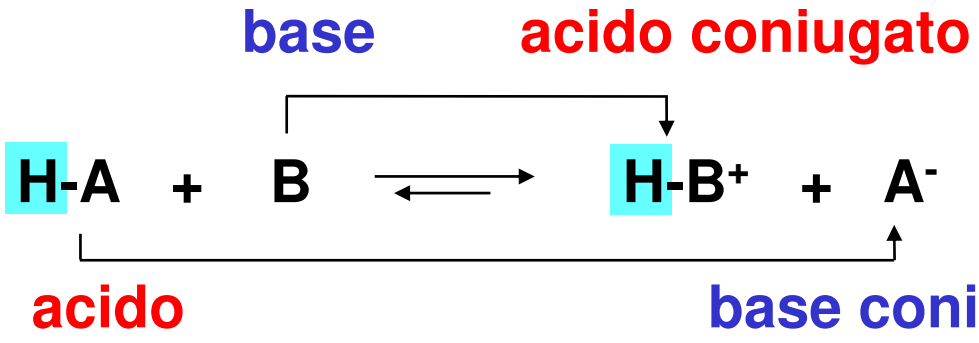
$$[H_3O^+] = 10^{-7} \;;\; pH = 7$$



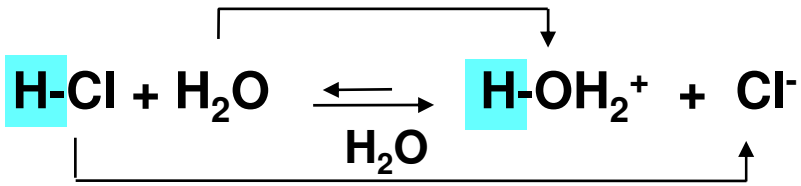
pH (pOH) di Tipiche Soluzioni Acquose



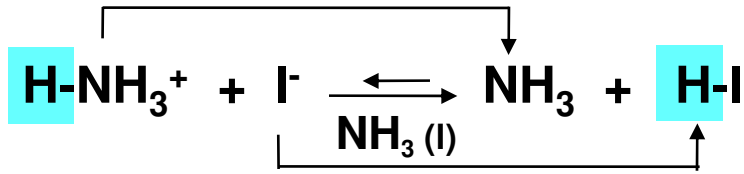
Sistemi Acido-Base secondo Brönsted



Differiscono per un protone legato.



Solvente acqua

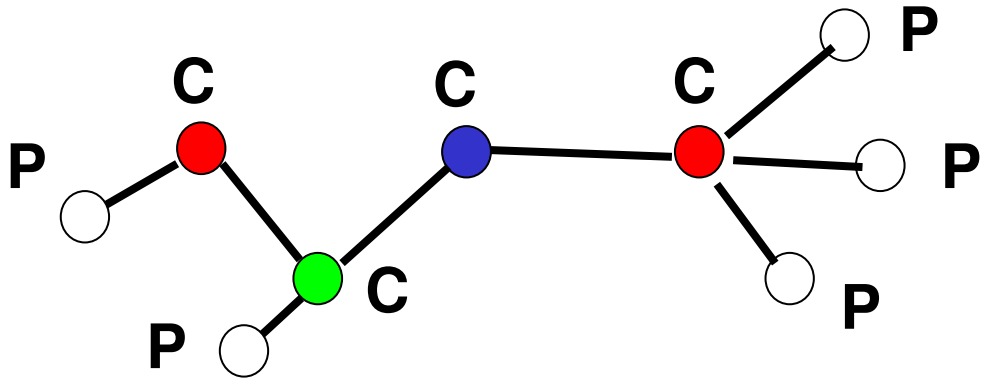


Solvente ammoniaca

Reazione acido base (in qualsiasi solvente)

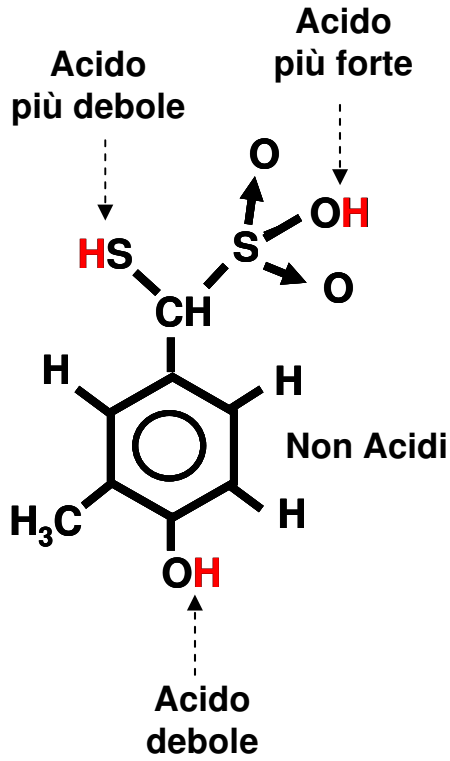
Acido più forte + Base più forte ⇄ Base + Acido più deboli

Identificazione dei Centri Acidi in Molecole



Una volta nota la formula di struttura del composto, per quanto complesso, basta:

1) analizzare gli atomi periferici e scegliere gli H
2) analizzare gli atomi centrali direttamente legati a H
3) ordinarli in base all'elettronegatività dell'atomo centrale X (gli idrogeni legati agli atomi più elettronegativi sono più acidi)
4) se esistono più gruppi X-H con lo stesso X i più acidi sono quelli in cui X è legato al massimo numero di atomi elettronegativi.



Costanti Acide e Basiche (in Acqua)

acido

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} \qquad K_a = \frac{a_{H_3O^+}\cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

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

base

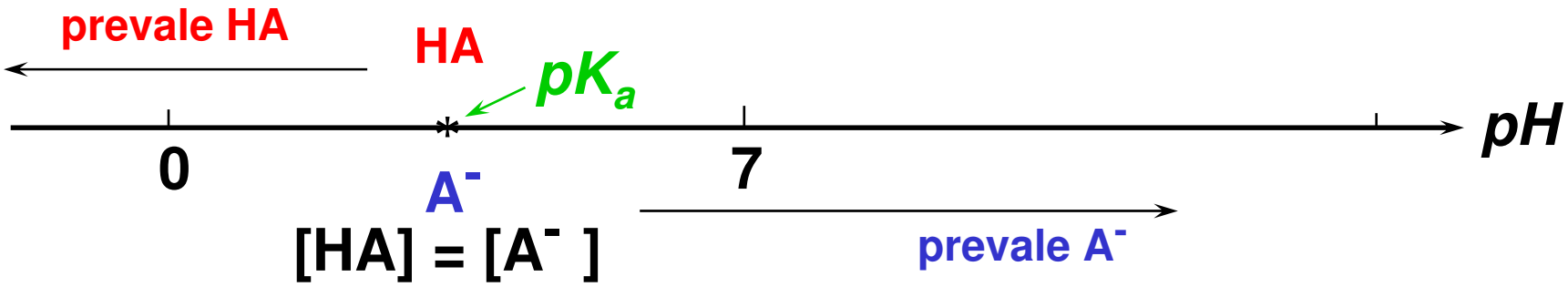
$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[BH^+]\cdot[OH^-]}{[B]} \qquad K_b = \frac{a_{BH^+}\cdot a_{OH^-}}{a_B}$$

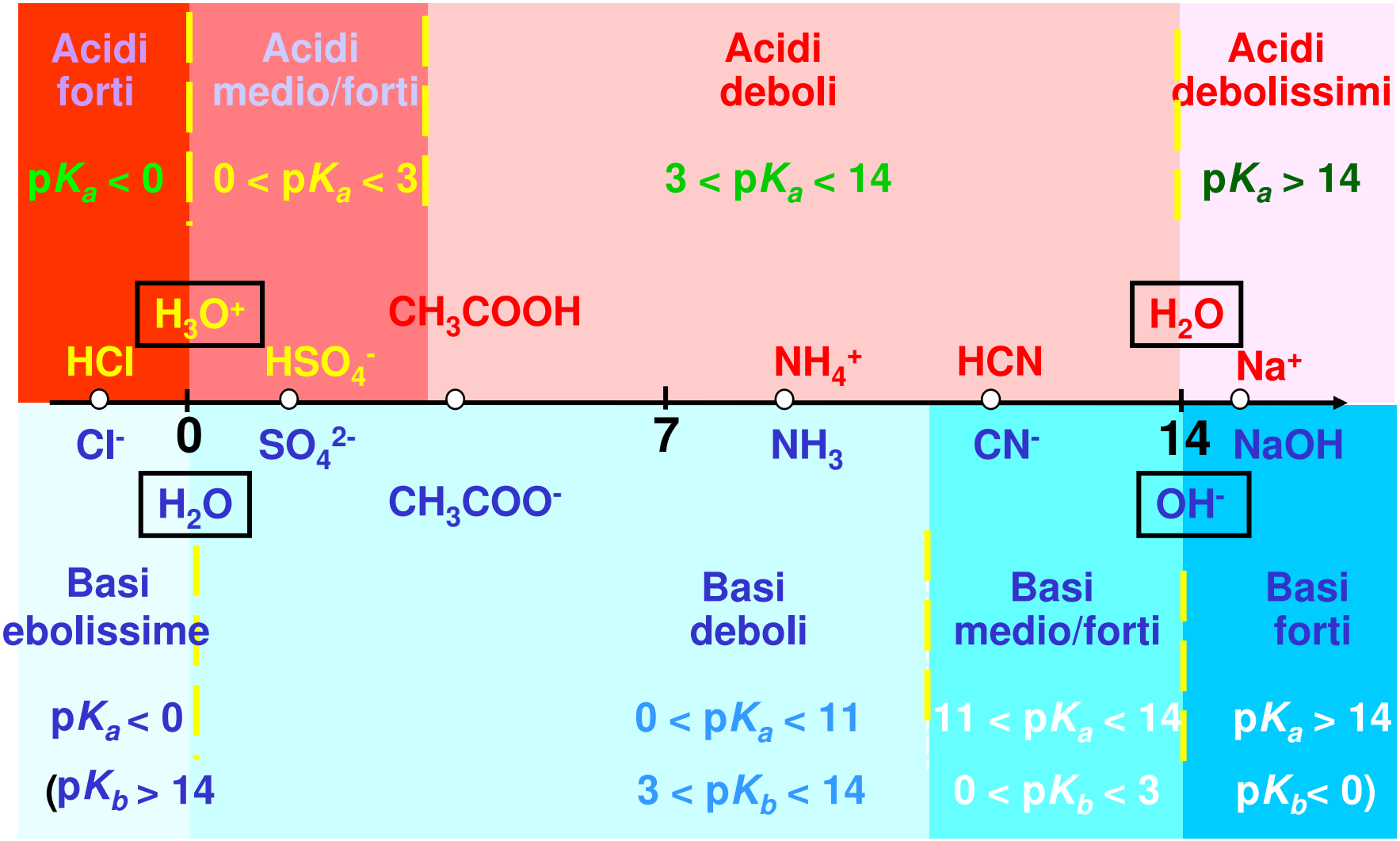
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

se B = A^- (*base coniugata* di HA)

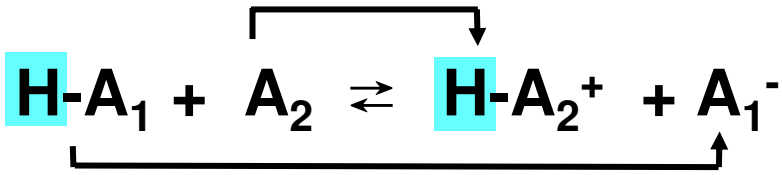
$$K_b = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$



Scala di pH e Classificazione degli Acidi



Reazioni Acido/Base



$$\text{Acido}_1 \overset{K_{a1}}{\rightleftarrows} \text{Base}_1 + H^+$$

$$\text{Base}_2 + H^+ \overset{K_{a2}}{\rightleftarrows} \text{Acido}_2$$

$$\text{Acido}_1 + \text{Base}_2 \rightleftarrows \text{Acido}_2 + \text{Base}_1$$

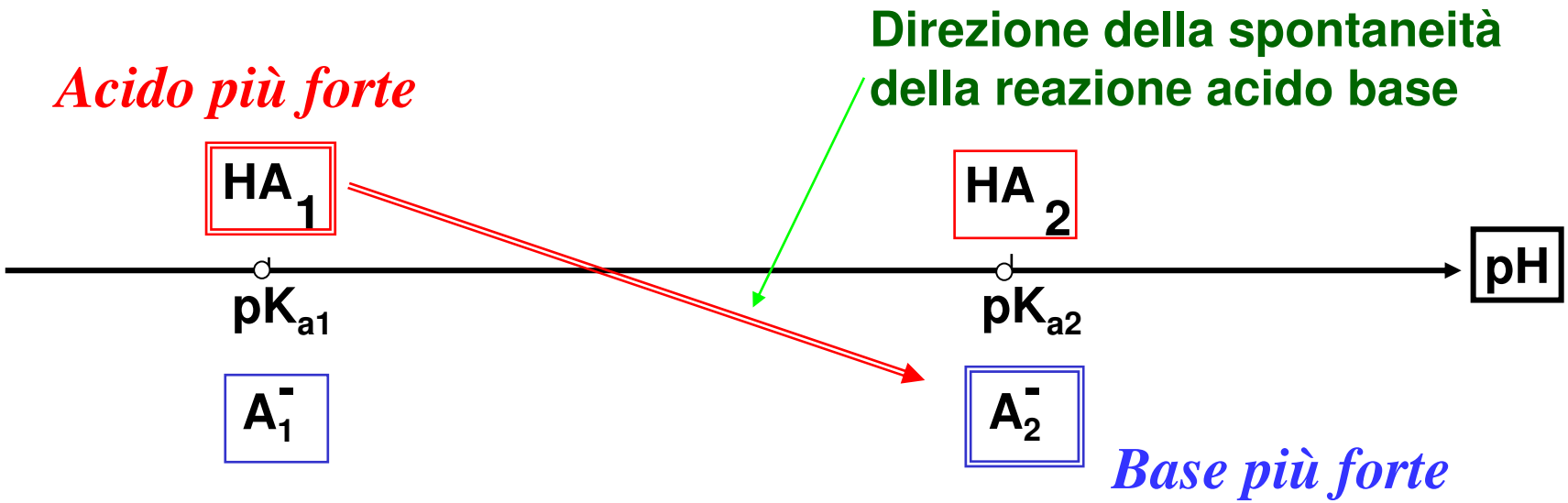
$$pH = pK_{a1} + \log\frac{[\text{Base}_1]}{[\text{Acido}_1]}$$

$$pH = pK_{a2} + \log\frac{[\text{Base}_2]}{[\text{Acido}_2]}$$

Mescolando soluzioni di due sistemi acido-base il rapporto $[Base_1]/[Acido_1]$ e $[Base_2]/[Acido_2]$ variano per scambio protonico fino a assestarsi all'equilibrio ad un solo valore di $[H^+]$, cioè di pH.

$$K = \frac{[\text{Base}_1]\,[\text{Acido}_2]}{[\text{Base}_2]\,[\text{Acido}_1]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

Previsioni di Reazioni Acido-Base



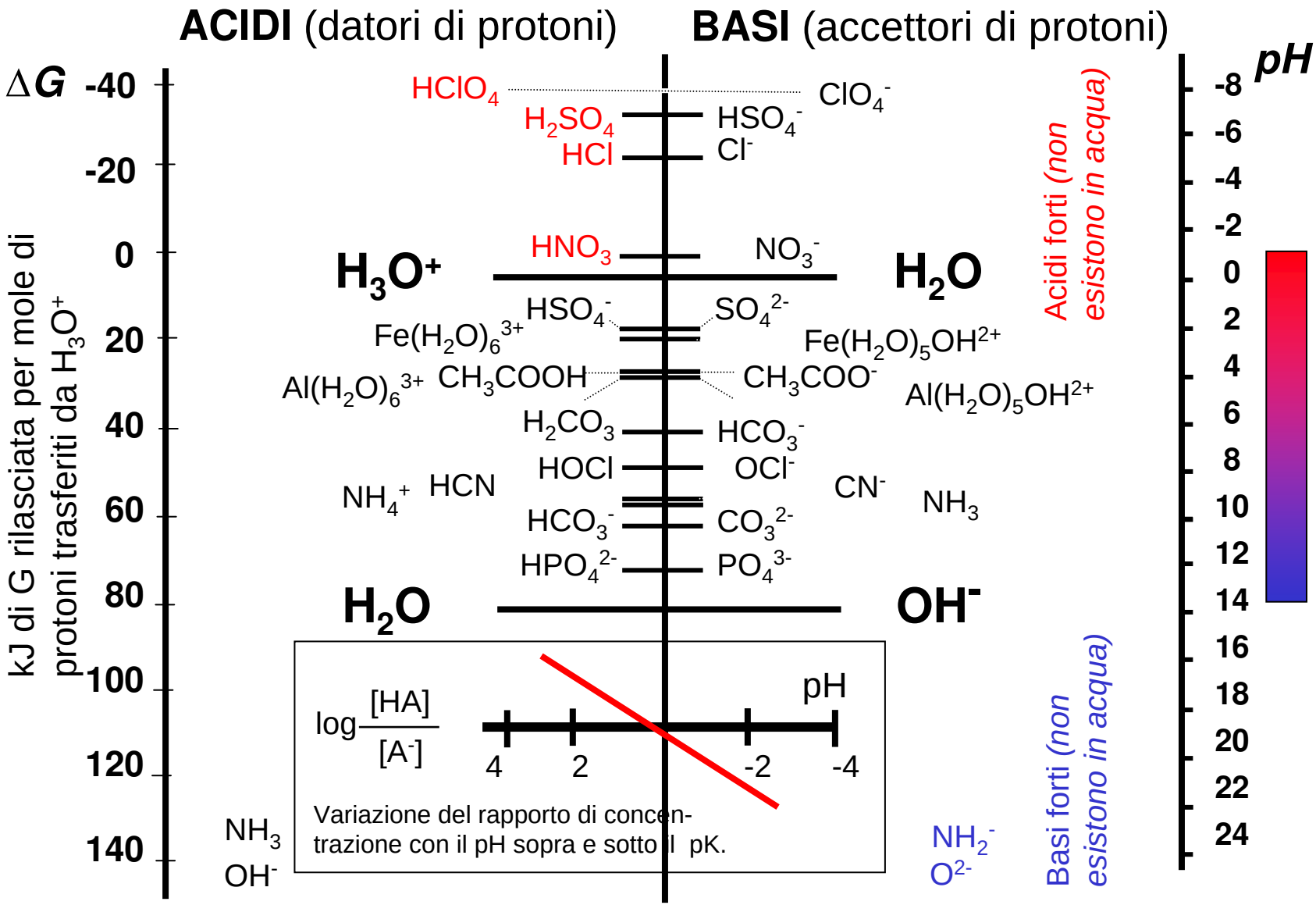
$$HA_1 + A_2^- \underset{K}{\rightleftharpoons} HA_2 + A_1^-$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

l'acido più forte ($K_{a1} > K_{a2}$) reagisce con la base più forte.

più i valori di pK_a sono distanti sul grafico pH, più le reazioni acido-base sono spontanee.

ΔG di Acidi e Basi in Soluzione Acquosa



Proprietà Acido-Base di Sali - Idrolisi

I sali sono il risultato delle reazioni tra acidi e basi e sono perciò essi stessi costituiti da acidi e basi più deboli di quelli che li hanno generati. Le soluzioni acquose di sali presentano un pH dipendente dallo ione (acido se catione o basico se anione) che possiede forza maggiore (idrolisi).

$$XY_{(s)} + H_2O \rightleftarrows X^+_{(id)} + Y^-_{(id)} \begin{cases} \rightleftarrows X' + H^+ \\ \rightleftarrows Y' + OH^- \end{cases}$$

Idrolisi neutra (*pH* = 7) : **catione ed anione debolissimi** (derivati cioè da acidi e basi forti) $NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(id)} + Cl^-_{(id)}$

Idrolisi acida (*pH* < 7) : **catione acido debole** (derivato da una base debole)

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NH_3$$
$$Fe^{3+} + 6\,H_2O \rightleftarrows 3\,H_3O^+ + Fe(OH)_3$$

Idrolisi basica (*pH* > 7) : **anione base debole** (derivato da un acido debole)

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$$

Anfoliti

Specie che si comportano sia da acidi che da basi.

$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3\,H_2O$ (comportamento basico)

$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$ (comportamento acido)

Anfoliti interni

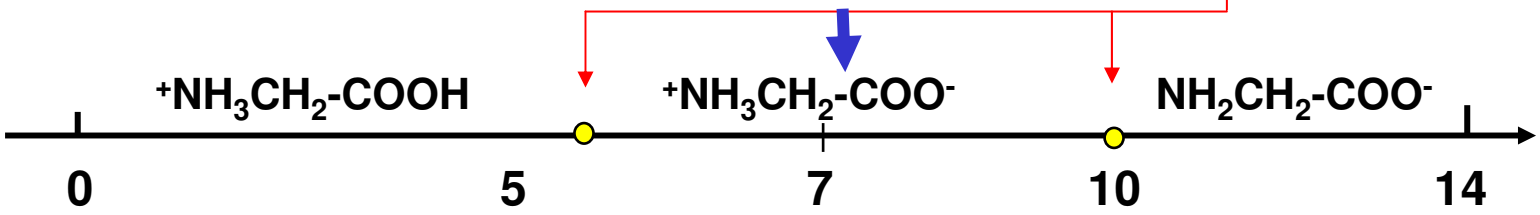
$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3\text{-}CH_2COO^- \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

$pK_{a\,(NH_3^+)} = 10$ $\quad pK_{a(COOH)} = 5$

$pK_{b\,(NH_2)} = 4$ $\quad pK_{b(COO^-)} = 9$

$pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$

(punto isoelettrico)



Calcoli sul pH di Acidi e Basi in Acqua

Acidi forti: $pH = -\log (c_a)^*$

Acidi deboli: $pH = 1/2pK_a - 1/2 \log c_a$

Acidi medi: $pH = 1/2pK_a - 1/2 \log(c_a - [H^+])$

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} = \frac{K_a}{c}$$

Dipendenza da K_a e c

Basi forti: $pH = 14 + \log(c_b)^*$

Basi deboli: $pH = 7 + 1/2pK_a + 1/2 \log c_b$

Basi medie: $pOH = 1/2pK_b - 1/2 \log(c_b - [OH^-])$

Soluzioni tampone: $pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acido]}$

A $[H^+] = K_a \frac{(c_a - [H^+])}{(c_b + [H^+])}$

B $[H^+] = K_a \frac{(c_a + [OH^-])}{(c_b - [OH^-])}$

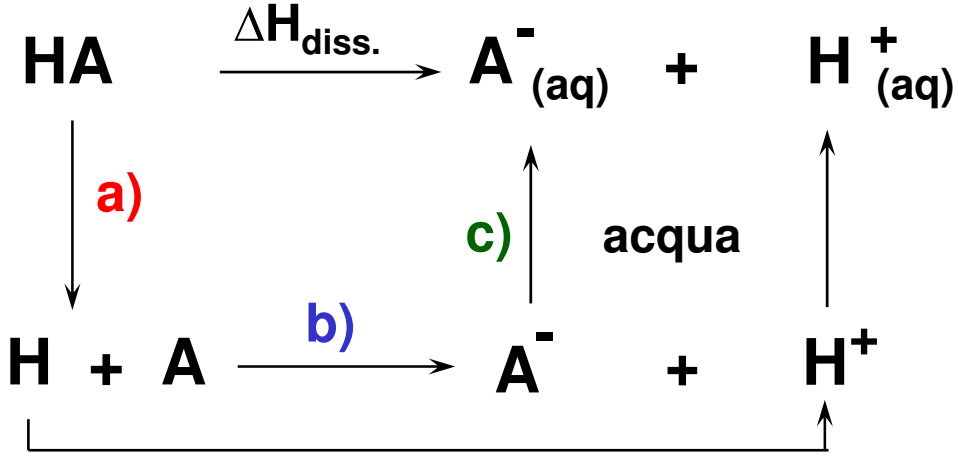
Coppia Sali o anfolita : $pH = 1/2\ pK_{a1} + 1/2\ pK_{a2}$

Relazioni tra Struttura e Forza Acida

Idracidi (effetto elettronegatività e forza dei legami)

IV	pK_a	V	pK_a	VI	pK_a	VII	pK_a
CH_4	46	NH_3	35	OH_2	16	FH	3
		PH_3	27	SH_2	7	ClH	-7
				SeH_2	4	BrH	-9
				TeH_2	3	IH	-10

Ciclo di Born-Haber per composti acidi :



a) Energia di legame H-A

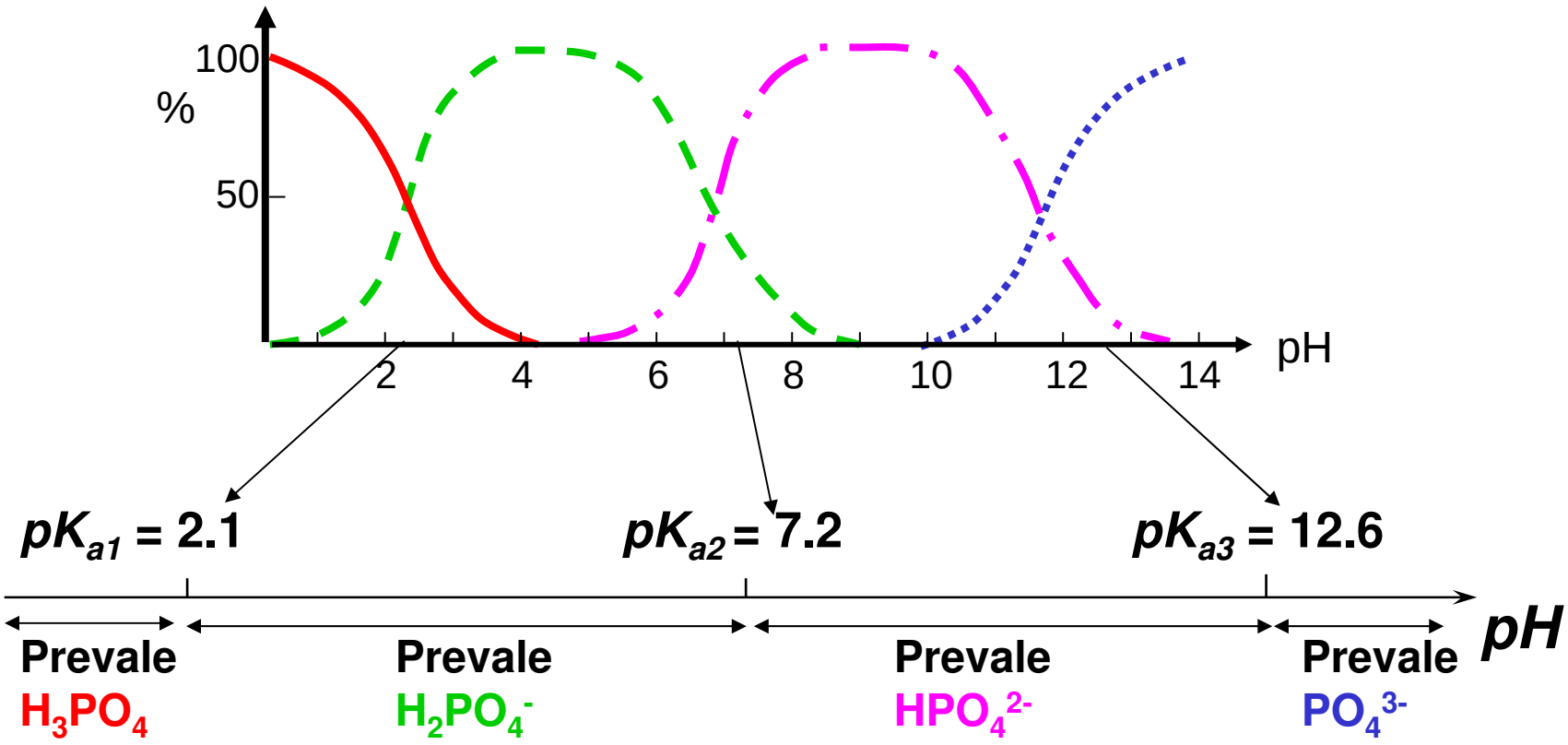
b) Affinità elettronica A^-

c) Energia di solvatazione A^-

Relazione Struttura/Acidità in Acidi Poliprotici

Equilibri multipli nell'acido fosforico:

$$H_3PO_4 \underset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2PO_4^- \underset{H^+}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} \underset{H^+}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-}$$



Struttura e Forza Acida in Ossiacidi

i) negli ossiacidi mononucleari polibasici le costanti acide diminuiscono secondo il rapporto 1 : 10^{-5} : 10^{-10} ecc. (cioè $\Delta\ pK_a = 5$); negli idracidi si osserva un $\Delta\ pK_a$ di 7-8.

ii) gli acidi di formula $XO_m(OH)_n$ presentano $K_{a(1)}$ dipendente da *m*, ma praticamente indipendente da *n* e da *X* per *m* costante e sono:

$< 10^{-8}$ per $m = 0$ $\sim 10^{-2}$ per $m = 1$ $> 10^{8}$ per $m = 3$

Valori approssimati di pK_a di ossiacidi mononucleari ($XO_m(OH)_n$)

Cl(OH)	7.2	NO(OH)	3.5	$NO_2(OH)$	-1.4	$ClO_3(OH)$	-10
Br(OH)	8.7	ClO(OH)	2.0	$ClO_2(OH)$	-1.0	$MnO_3(OH)$	- 9
I(OH)	10	$CO(OH)_2$	3.9	$IO_2(OH)$	0.8		
$B(OH)_3$	9.2	$SO(OH)_2$	1.9	$SO_2(OH)_2$	- 3		
$As(OH)_3$	9.2	$SeO(OH)_2$	2.6	$SeO_2(OH)_2$	- 2.0		
$Sb(OH)_3$	11	$TeO(OH)_2$	2.7				
$Si(OH)_4$	10	$PO(OH)_3$	2.1				
$Ge(OH)_4$	8.6	$AsO(OH)_3$	2.3				

Struttura e Forza Acida in Ossoanioni

Gli ossoanioni MO_x^{y-} (basi coniugate degli ossiacidi) hanno una forza basica (pK_b) che dipende da due fattori principali: il numero di osso gruppi (x) e dalla carica negativa (y), mentre la dipendenza dall'elettronegatività dell'atomo centrale è meno pronunciata (qualitativamente aumenta al diminuire dell'elettronegatività).

$$pK_{b1} = 10.0 + 5.7\ x - 10.2\ y$$

Valori approssimati di pK_{b1} di ossoanioni (XO_x^{y-})

Anioni non basici	MO_4^-	22.6	(MO_3^-	16.9)	IO_3^-	13.2
Anioni deb. basici	MO_4^{2-}	12.4	SO_4^{2-}	12.1	CrO_4^{2-}	7.5
Anioni mod. basici	MO_2^-	11.2	NO_2^-	10.7	ClO_2^-	12.1
	MO_6^{4-}	3.4	OsO_6^{4-}	3.2		
	MO_6^{3-}	2.2	PO_4^{3-}	2.0	AsO_4^{3-}	1.5
	MO_3^{2-}	6.7	SO_3^{2-}	6.8	SeO_3^{2-}	7.4
	MO^-	5.5	ClO^-	6.5	IO^-	3.4
Anioni molto basici	MO_6^{5-}	- 6.8	MO_4^{4-}	- 8.0	MO_3^{3-}	- 3.5
	MO_6^{6-}	-17.0	MO_4^{5-}	-18.2	MO_3^{4-}	-14.7

Protolisi dei Cationi Idrati (Idrolisi)

Reazione di idrolisi di cationi metallici in soluzione acquosa :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(OH)]^{2+} + H^+$$

Si tratta in realtà di una protolisi del catione idrato (solvatato dall'acqua) :

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \qquad pK_a = 3.05$$

malva chiaro — giallo

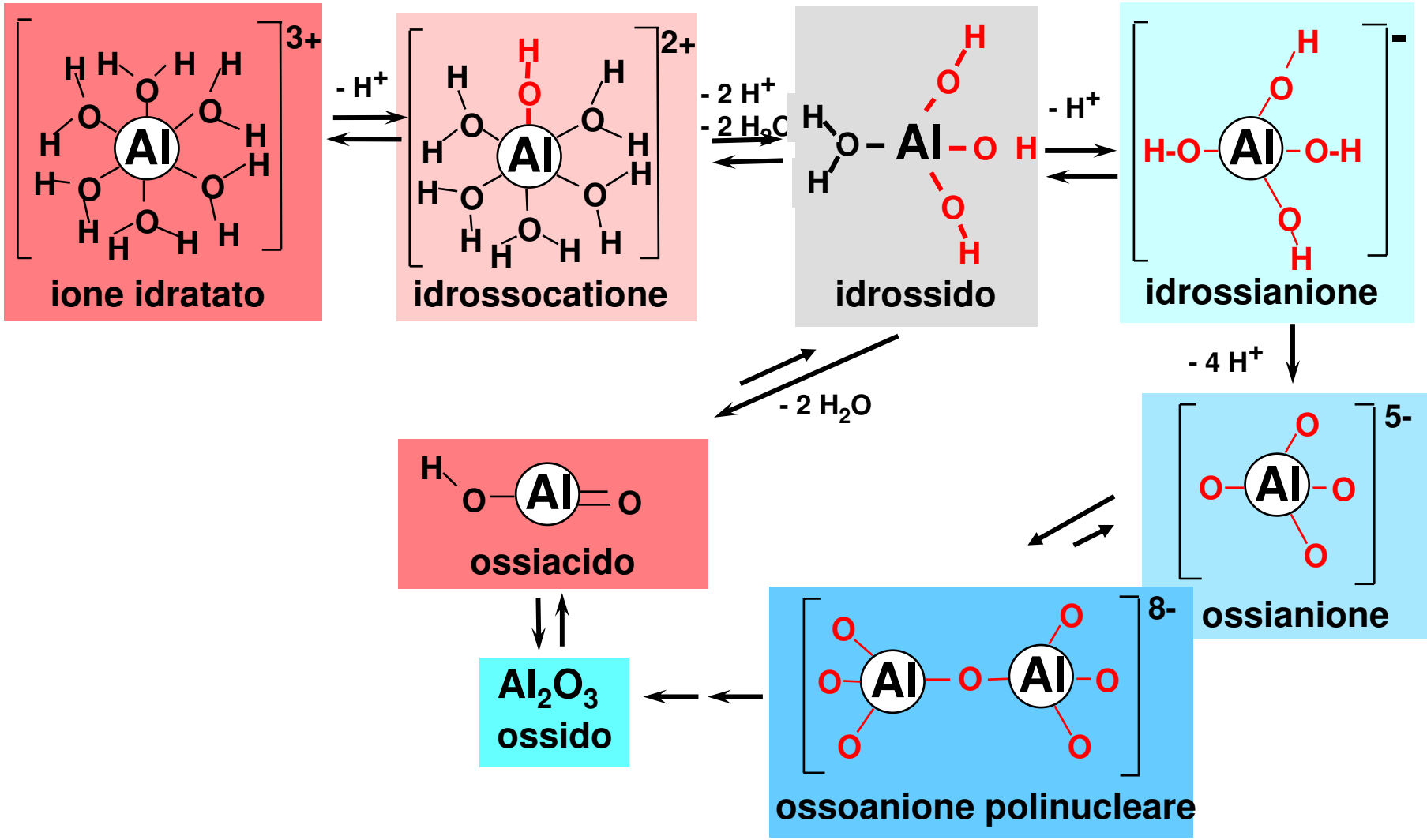
$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+ \qquad pK_a = 3.26$$

giallo — rosso-bruno

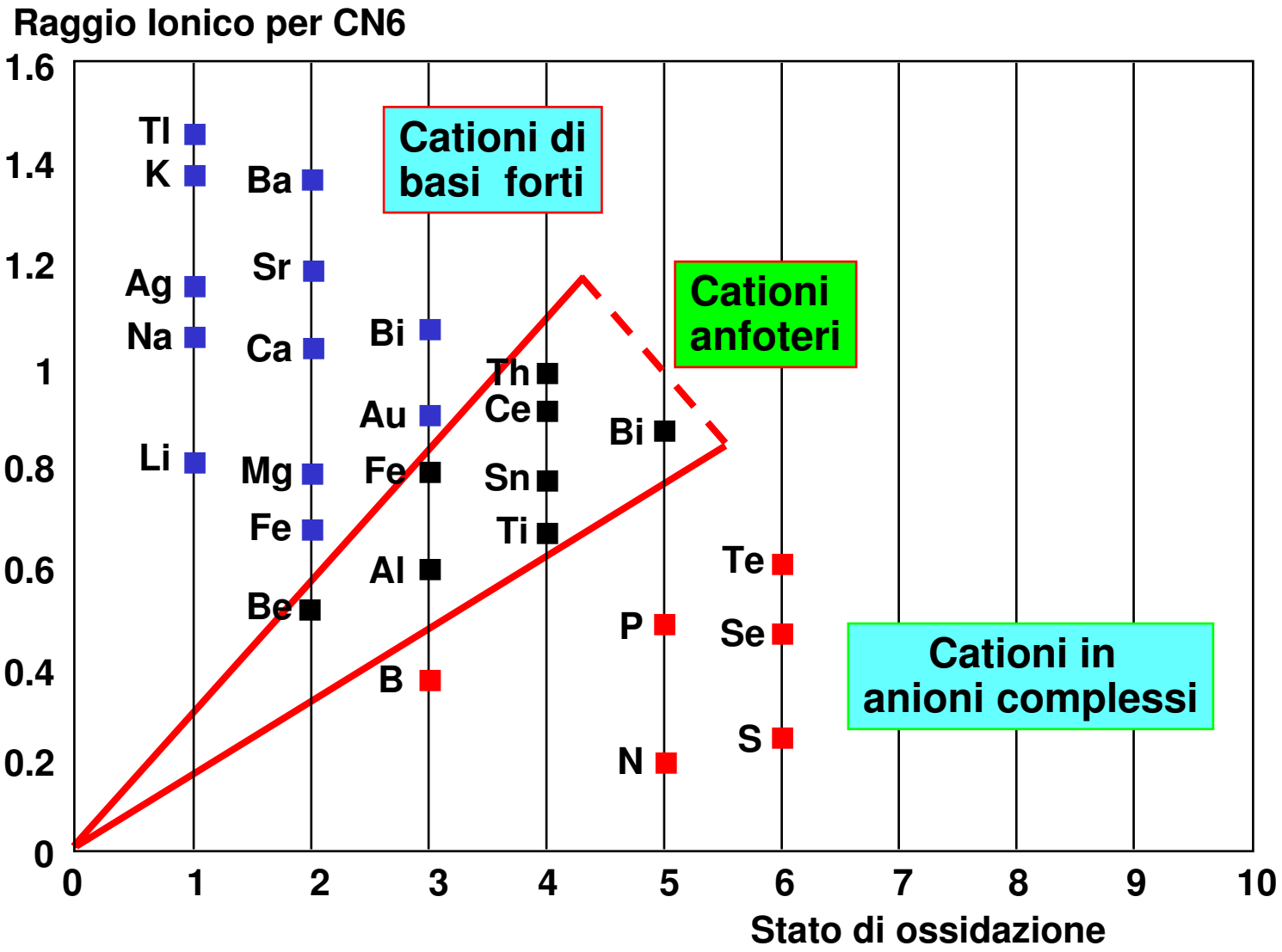
ecc.....

La diminuita carica dello ione centrale consente la formazione di specie polinucleari con atomi di ossigeno o gruppi idrossido a ponte, che alla fine precipitano come ossidi idrati.

Idrolisi dei Cationi Alluminio(III)



Proprietà Basiche dei Cationi
(Relazione con gli stati di ossidazione)



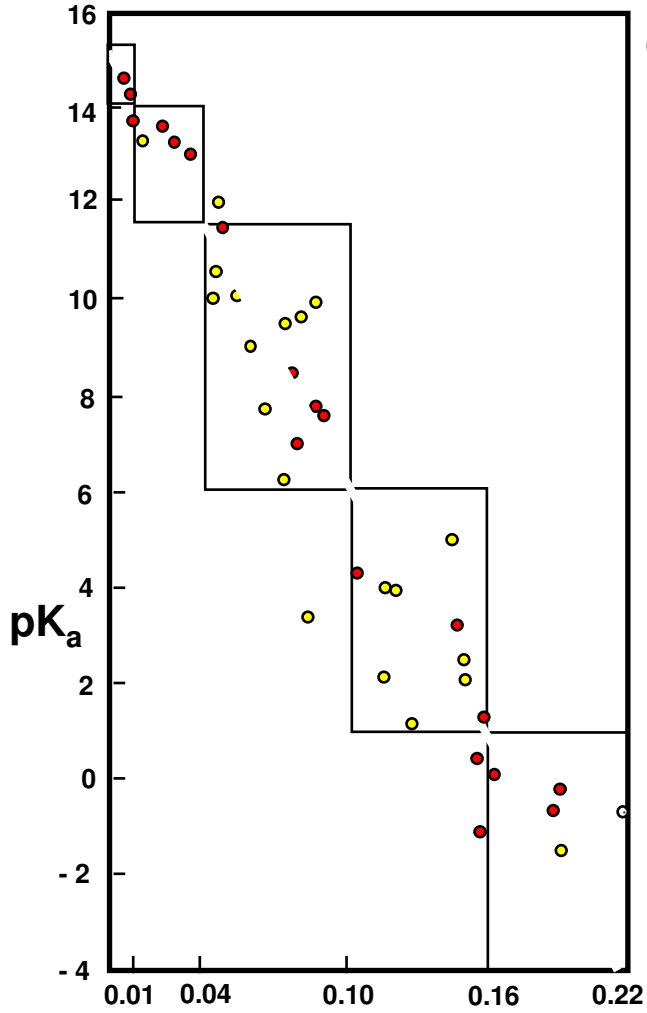
pK_a e Carica, Dimensione ed Elettronegatività.

$$pK_a = 15.1 - 88.2\left[\frac{Z^2}{r} + 0.096(\chi_p - 1.5)\right]$$

Z = carica dello ione

r = raggio ionico

χ_p = elettronegatività



Cationi non acidi

Cationi debolmente acidi

Cationi scarsamente acidi

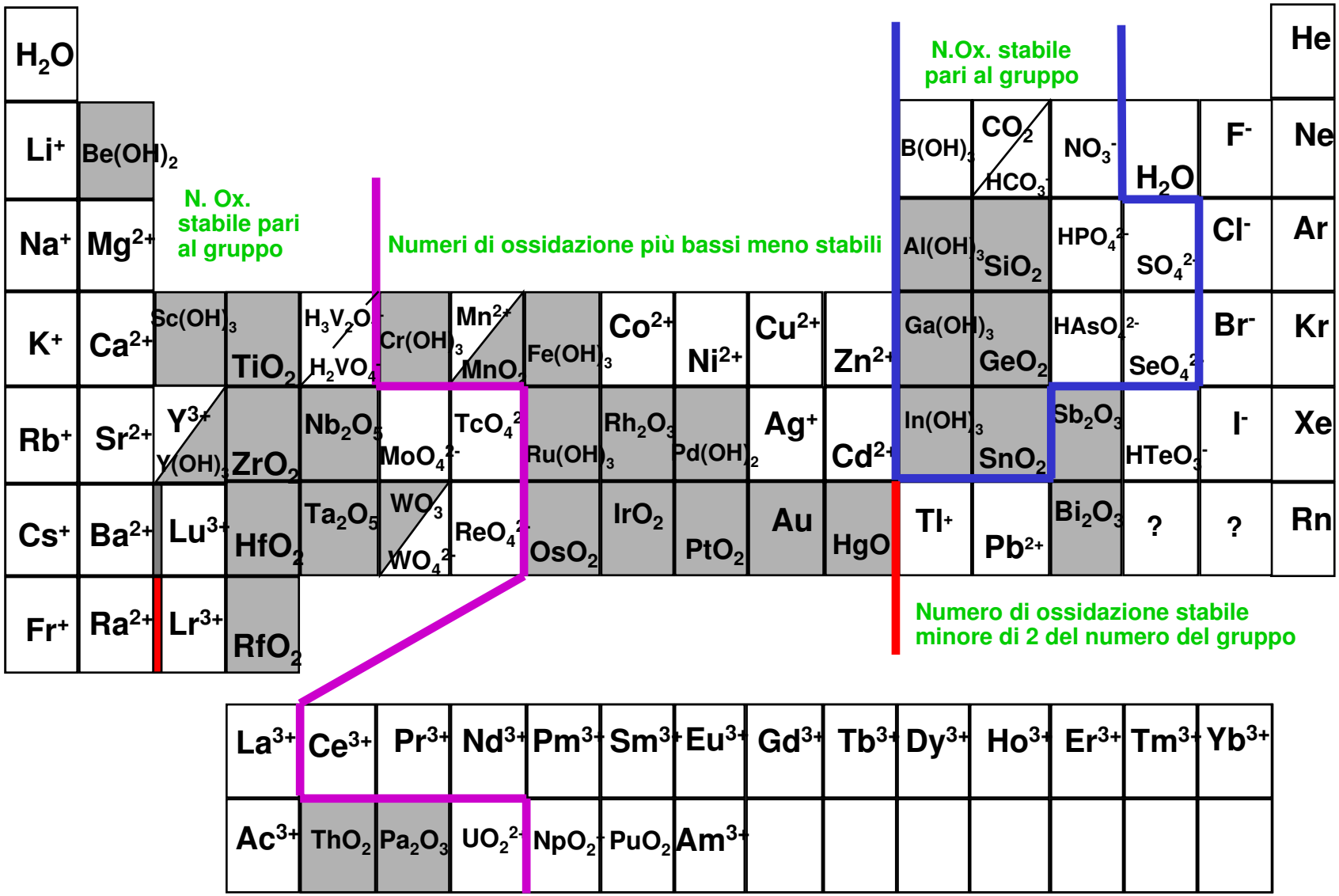
Cationi moderatamente acidi

Cationi fortemente acidi

Relazione tra Z^2/r e Acidità in Ioni Metallici

Z^2/r	χ_p	Categoria	pK_a Intervallo
0.00-0.01	<1.8	Cationi non acidi	14-15
0.00-0.01	>1.8	Cationi debolmente acidi	11.5-14
0.01-0.04	<1.8	Cationi debolmente acidi	11.5-14
0.01-0.04	>1.8	Cationi scarsamente acidi	6-11.5
0.04-0.10	<1.8	Cationi scarsamente acidi	6-11.5
0.04-0.10	>1.8	Cationi moderatamente acidi	1-6
0.10-0. I6	<1.8	Cationi moderatamente acidi	1-6
0.10-0.16	>1.8	Cationi fortemente acidi	(-4)-1
0.16-0.22	<1.8	Cationi fortemente acidi	(-4)-1
0.16 e oltre	>1.8	Cationi molto fortemente acidi	<(-4)
0.22 e oltre	<1.8	Cationi molto fortemente acidi	<(-4)

Forme degli Elementi in Acqua a pH tra 5,5 e 7



Scala di Acidità Secondo Hammett

Equilibrio acido-base $B + H^+ \rightleftarrows BH^+$

in mezzo non acquoso B = base più debole dell'acqua (p.e. CH_3COOH)

Acidità secondo Hammett (definizione):

$$H_o = pK_{BH+} - log[BH^+]/[B]$$

al limite di diluizione infinità, si ha : $K_{BH}+ = ([B]\cdot[H^+])/[BH^+]$

e la funzione H_o coincide con il *pH*.

Spesso le specie acide aumentano la loro forza in presenza di acidi di Lewis formando nuovi acidi, ad esempio :

$$2HF + MF_n \rightleftarrows H_2F^+ + MF_{n+1}^- \qquad M = Sb, Al, B, Ta$$

Valori di H_o per Alcuni Acidi Molto Forti

Acido	H_o	Acido	H_o
$HSO_3F + SF_5 + SO_3$	21.5	HF	11
$HF + SbF_5$ (3M)	21.1	H_3PO_4	5.0
HSO_3F	15	H_2SO_4(63%)	4.9
H_2SO_4	12	HCOOH	2.2

C.H. Rochester, *Acidity function*, Academic Press, 1970

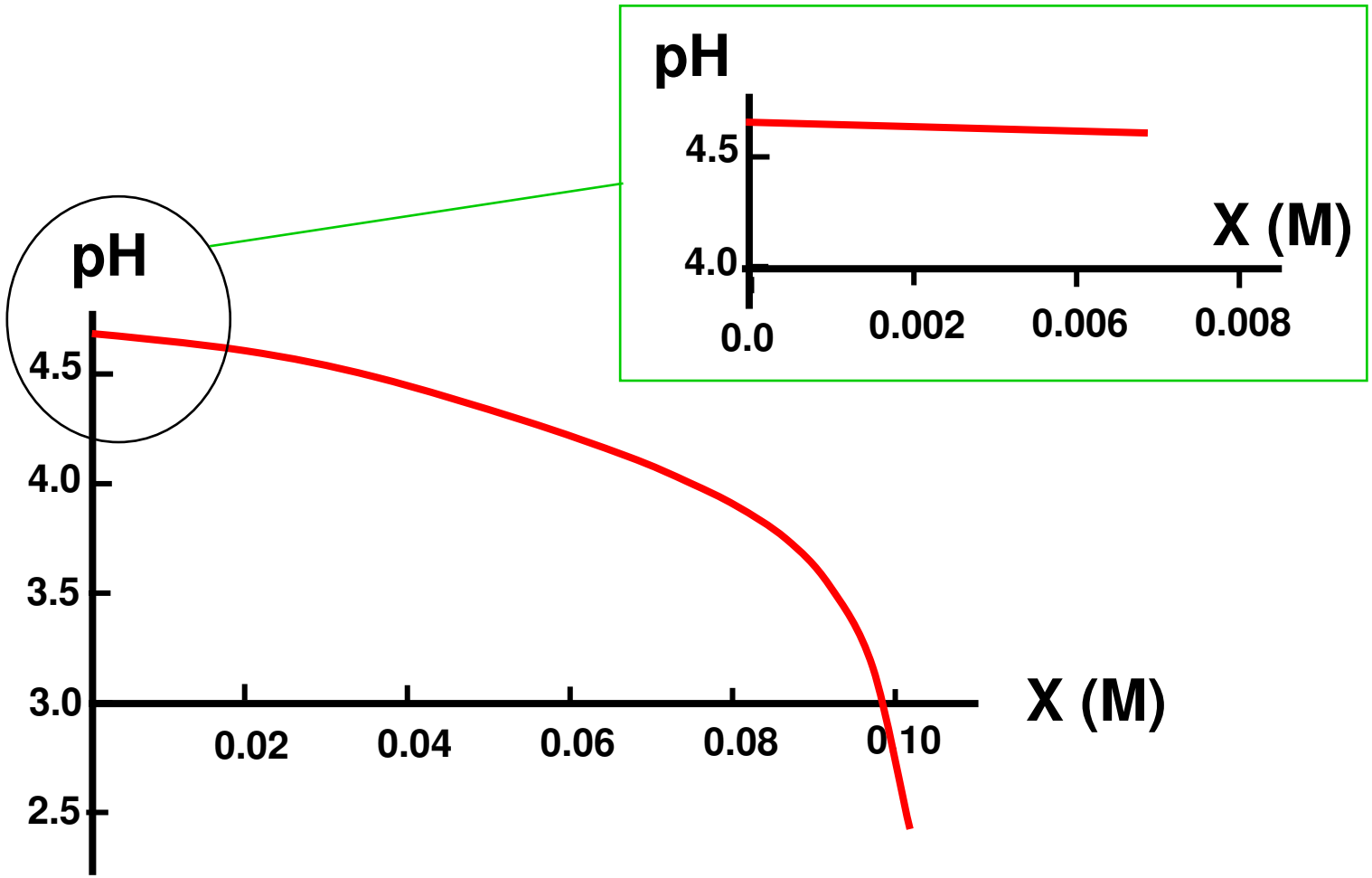
Acidi con $H_o > 6$ sono comunemente chiamati "superacidi"

Variazioni di ΔG nella Dissociazione di Molecole HX in Acqua a 20 °C

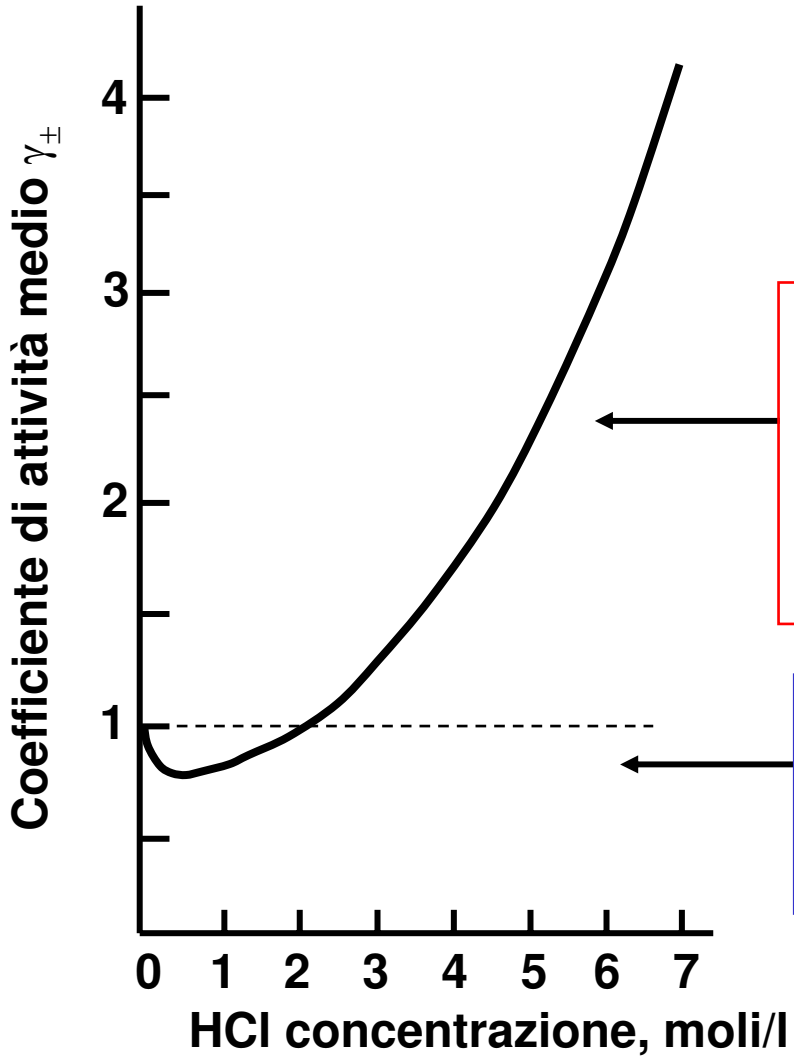
Processo	HF	HCl	HBr	HI
$HX_{(aq)} = HX_{(g)}$	23.9	-4.2	-4.2	-4.2
$HX_{(g)} = H_{(g)} + X_{(g)}$	535.1	404.5	339.1	272.2
$H_{(g)} = H^+_{(g)} + e^-$	1320.2	1320.2	1320.2	1320.2
$X_{(g)} + e^- = X^-_{(g)}$	-347.5	-366.8	-345.4	-315.3
$H^+_{(g)} + X^-_{(g)} = H^+_{/aq)} + X^-_{(aq)}$	-1513.6	-1393.4	-1363.7	-1330.2
$HX_{(aq)} = H^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$	18.1	-39.7	-54.8	-57.3
pK_a (= ΔG ⁒ 5.71)	3.2	-7.0	-9.5	-10.,0

Valori in *kJ mol*$^{-1}$

Effetto Aggiunta HX a Tampone Acetato 0.1 M



Attività e Concentrazione in Soluzioni di HCl



L'effettiva concentrazione è superiore alla concentrazione analitica, a seguito della cattura dell'acqua nella sfera di idratazione dello ione e della repulsione elettrostatica tra ioni

L'effettiva concentrazione è inferiore alla concentrazione analitica, a seguito della formazione di coppie ioniche.

pH in Funzione della Concentrazione di Acidi

Acido forte

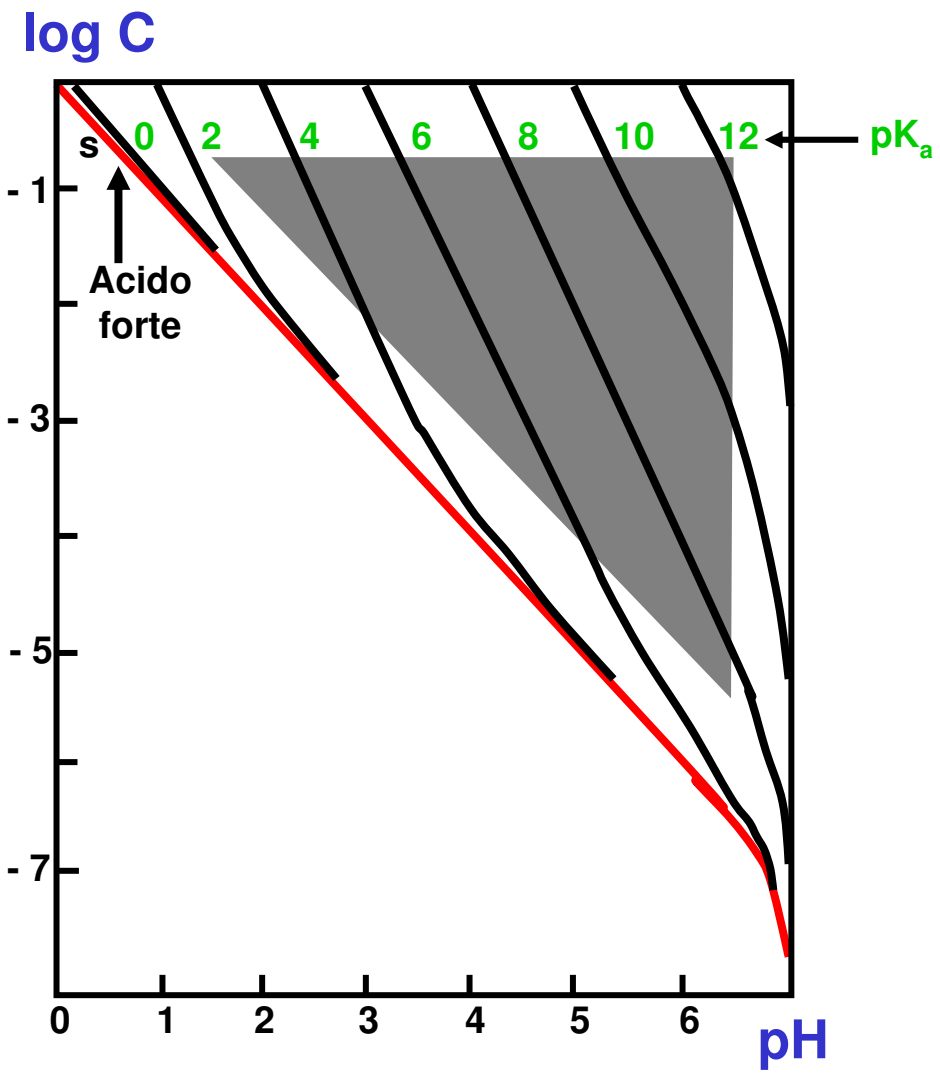
$$[H^+] = C_a$$

Acido medio forte

$$[H^+] = \sqrt{K_a (C_a - [H^+])}$$

Acido debole

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$$



POLITECNICO DI MILANO

Corso di Chimica (C +) D
CCS Ingegneria Chimica
A.A. 2006/2007 (I° Semestre)

Acidi / Basi Molli / Duri

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC “Giulio Natta”
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Interazioni Acido-Base nei Complessi

I complessi metallici possiedono un certo grado di covalenza nonostante che derivino da associazioni tra le cariche di segno opposto (cationi metallici e leganti anionici) e quindi apparentemente dominate dagli effetti di interazione elettrostatica (vedi nel seguito teoria del campo cristallino). Ciò è confermato da buone correlazioni termodinamiche tra dati di entalpia di formazione dei complessi e parametri tipici di leganti e ioni metallici.

Una reazione tra un acido di Lewis (accettore, A, elettrofilo) ed una base di Lewis (o donatore o legante, B:, nucleofilo) è esotermica perché forma un legame dativo (cioè forma un addotto o complesso B-A).

$$B: + A \leftrightarrow B:\rightarrow A \qquad \Delta H° < O$$

Ogni atomo di una base di Lewis dotato di una coppia cedibile di elettroni non condivisi (orbitale pieno a bassa energia) è un potenziale centro basico o nucleofilo della molecola.

Sono state condotte misure sistematiche in fase gas ed in soluzione dell'energetica di questi sistemi per evidenziare eventuali correlazioni.

Energetica delle Reazioni AB di Lewis

Esistono interazioni AB poco esotermiche, mentre altre lo sono molto :

$$I_2 + CH_3COOEt \rightleftarrows CH_3C(OEt)=O \rightarrow I_2 \qquad \Delta H = -11.4\ kJ/mol$$

$$SbCl_5 + (CH_3)_3N \rightleftarrows (CH_3)_3N \rightarrow SbCl_5 \qquad \Delta H = -272.4\ kJ/mol$$

L'entità dell'interazione non è linearmente dipendente dalle proprietà atomiche semplici (elettronegatività, dimensioni, polarizzabilità, ecc.) ma risente della coesistenza nell'addotto di legami elettrostatici e covalenti. Risulta che i ΔH sperimentali tra specie neutre correlano con una equazione a quattro parametri (due tipici della base, C_b e E_b , e due tipici dell'acido, C_a e E_a) (Drago e Vyland):

$$\Delta H\ (kJ/mol) = -4.18\ (C_aC_b + E_aE_b)$$

I due parametri dell'acido e della base misurano forze di tipo diverso:

- **E valutano le interazioni elettrostatiche (separazione di carica),**
- **C valutano le interazioni covalenti.**

I confronti sono omogenei solo all'interno di una singola classe. Lo iodio per convenzione è stato assunto avere E e C = 1.00.
Le predizioni sono accurate, con l'esclusione delle basi molto ingombrate.

Parametri C_A C_B in Acidi e Basi di Lewis

Acido	At. accet.	E_A	C_A	C/E
Iodio	I	1.00	1.00	1.00
Iodio monocloruro	I	2.41	1.56	0.65
Anidride solforosa	S	0.92	0.81	0.88
Boro trifluoruro	B	9.88	1.62	0.16
Acqua	H	1.64	0.57	0.35
Etanolo	H	3.88	0.45	0.12
Porfirinato Zinco (II)	Zn	5.15	0.62	0.12
Trimetilalluminio	Al	16.9	1.43	0.08
Clorotrimetilstannano	Sn	5.76	0.03	0.01
Base	At. donat.	E_B	C_B	C/E
Dimetil solfuro	S	0.343	7.46	38.4
Dietil etere	O	0.936	3.25	3.5
Acetone	O	0.937	2.33	2.5
trifenilfosfina	P	0.838	6.55	7.8
Piridina	N	1.17	6.40	5.5
Ammoniaca.	N	1.15	4.75	4.1
Benzene	C	0.28	0.59	2.1

E misura la forza dei legami elettro-statici.

C misura la forza dei legami cova-lenti.

I_2 forma legami per lo più covalenti, mentre composti contenenti metalli danno legami più ionici (C/E basso). Parallelamente i solfuri sono più polarizzabili degli ossidi ed hanno parametri $C_B >> E_B$.

Solventi Aprotici

Le proprietà acido-base di Lewis di alcune sostanze liquide (anche organiche) giustificano il loro impiego quali solventi di composti ionici o polari. Esse vengono distinte in :

solventi protici : dotati di atomi di idrogeno ionizzabili (H_2O)

solventi aprotici : non dotati di atomi di idrogeno ionizzabili

non polari : solventi debolmente solvatanti, idrofobi [(idrocarburi alifatici e aromatici, esano e benzene, alogenoderivati]

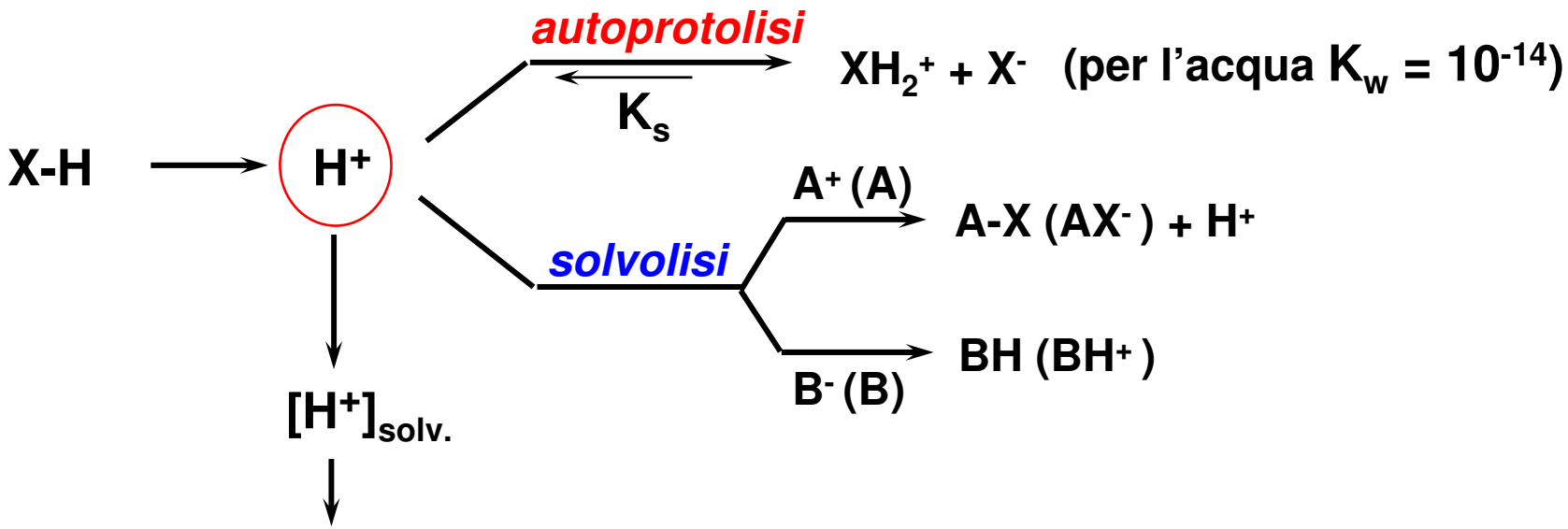
polari : fortemente solvatanti ma non ionizzanti (eteri, chetoni, nitrili, ammidi, polieteri, ecc.). Sono Basi di Lewis per la presenza di atomi di O e N, $SO_{2\,(l)}$. Possono indurre la ionizzazione di un composto polare.

autoionizzanti : solventi dotati di proprietà sia di acido che di base di Lewis. Possono autoionizzarsi o comportasi da anfoteri.

$$BrF_3 \rightleftarrows BrF_4^- + BrF_2^+$$

Solventi Protici

La presenza di atomi di idrogeno ionizzabili provoca in questi solventi il rilascio di ioni H^+ ; si originano così equilibri protici ed è misurabile il pH. Presentano fenomeni di solvolisi con acidi e basi neutre o cariche.



Nel solvente puro $[H^+]_{solv.} = [X^-]_{solv.} = \sqrt{K_s}$ in acqua $[H^+]_{id} = 10^{-7}$

Acidi e Basi Duri e Molli

Una analisi sistematica delle interazioni acido-base più forti, comprendente la formazione di complessi metallici, ha evidenziato che le associazioni più facili si realizzano per specie chimiche con proprietà simili in termini di :

- **capacità di modificare i propri elettroni adattandoli alle cariche elettriche del partner (polarizzabilità elevata, cariche disperse = acidi/basi molli (soft))**
- **capacità di localizzare la carica elettrica per bassa o alta elettronegatività (bassa polarizzabilità ed alta carica elettrica = acidi e basi duri (hard)).**

Talvolta tale suddivisione si indica anche con i termini : classe A e classe B. Le specie con proprietà intermedie sono dette "borderline".

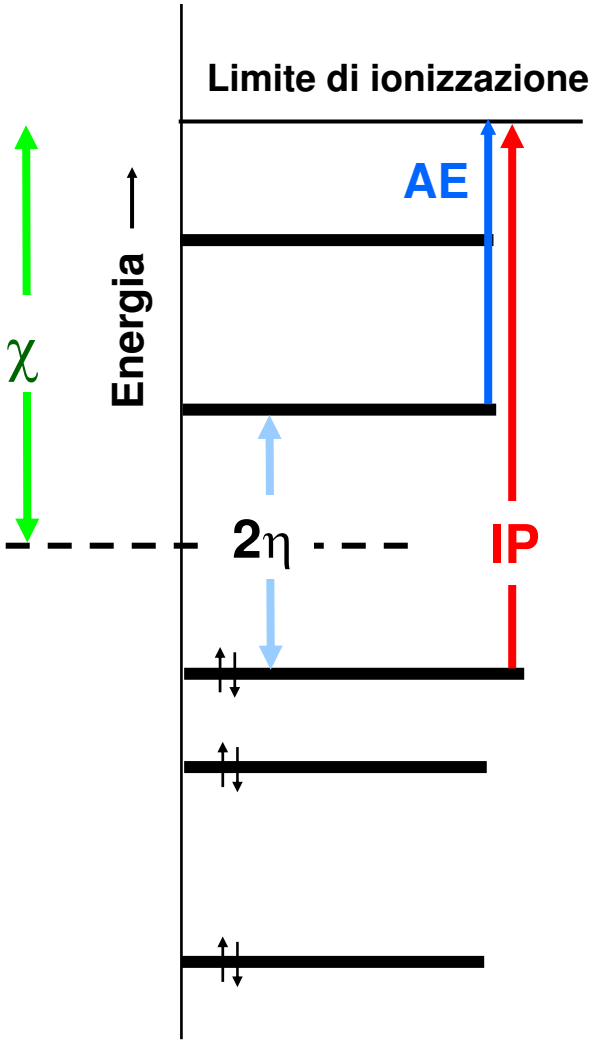
Acidi duri + Basi dure → Addotti molto stabili

Acidi molli + Basi molli → Addotti molto stabili

Alle reazioni tra "sali" di acidi e basi si applica il principio HSAB: gli acidi duri si combinano con le basi dure e gli acidi molli con quelle molli.

[acido duro (:base molle)] + [acido molle (:base dura)] ⟶
[acido duro (:base dura)] + [acido molle (:base molle)]

Durezza Assoluta di un Atomo

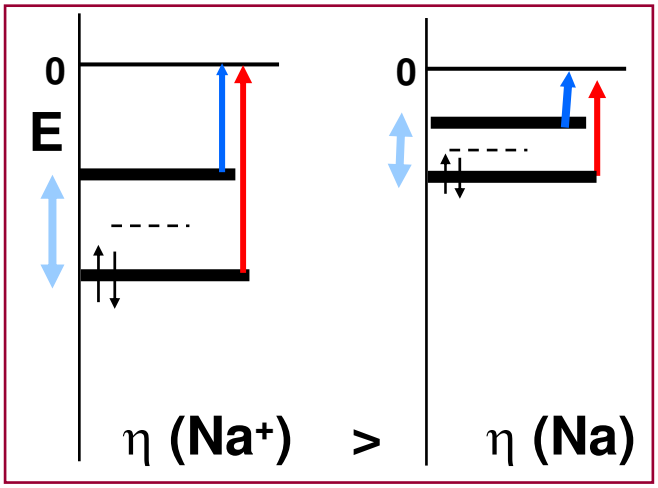


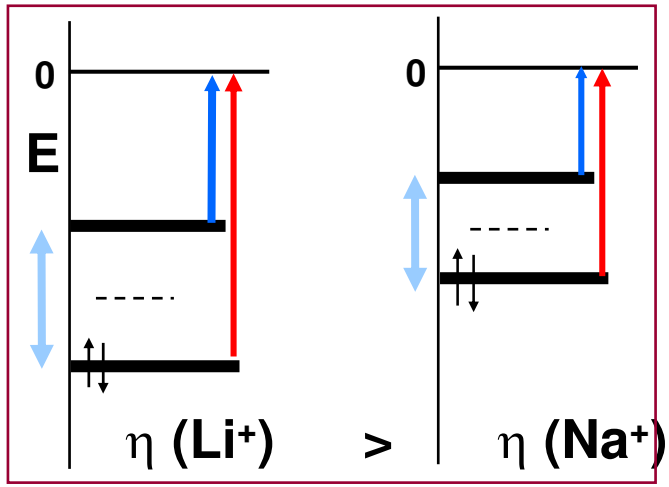
In termini di livelli energetici atomici, la durezza assoluta di un atomo è la metà della differenza tra il potenziale di ionizzazione e l'affinità elettronica. Essa misura la facilità di acquisto (all'orbitale vuoto a più bassa energia LUMO) o la perdita di elettroni (dall'orbitale pieno a più alta energia).

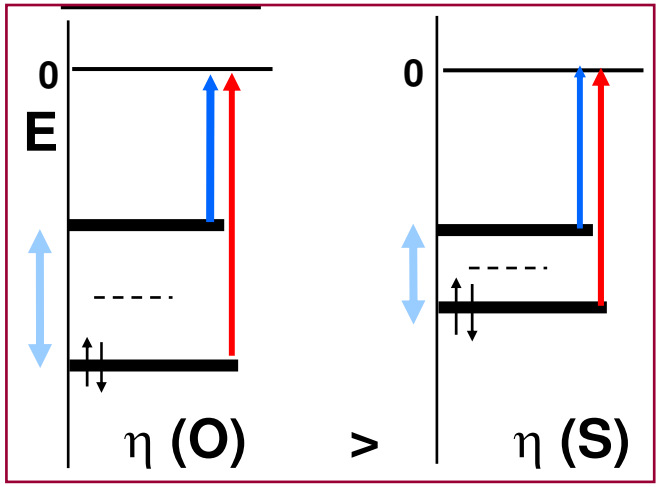
$$\eta = \frac{IP - AE}{2}$$

IP = Potenziale i ionizzazione
AE = Affinità elettronica
χ = Elettronegatività assoluta
η = Durezza assoluta

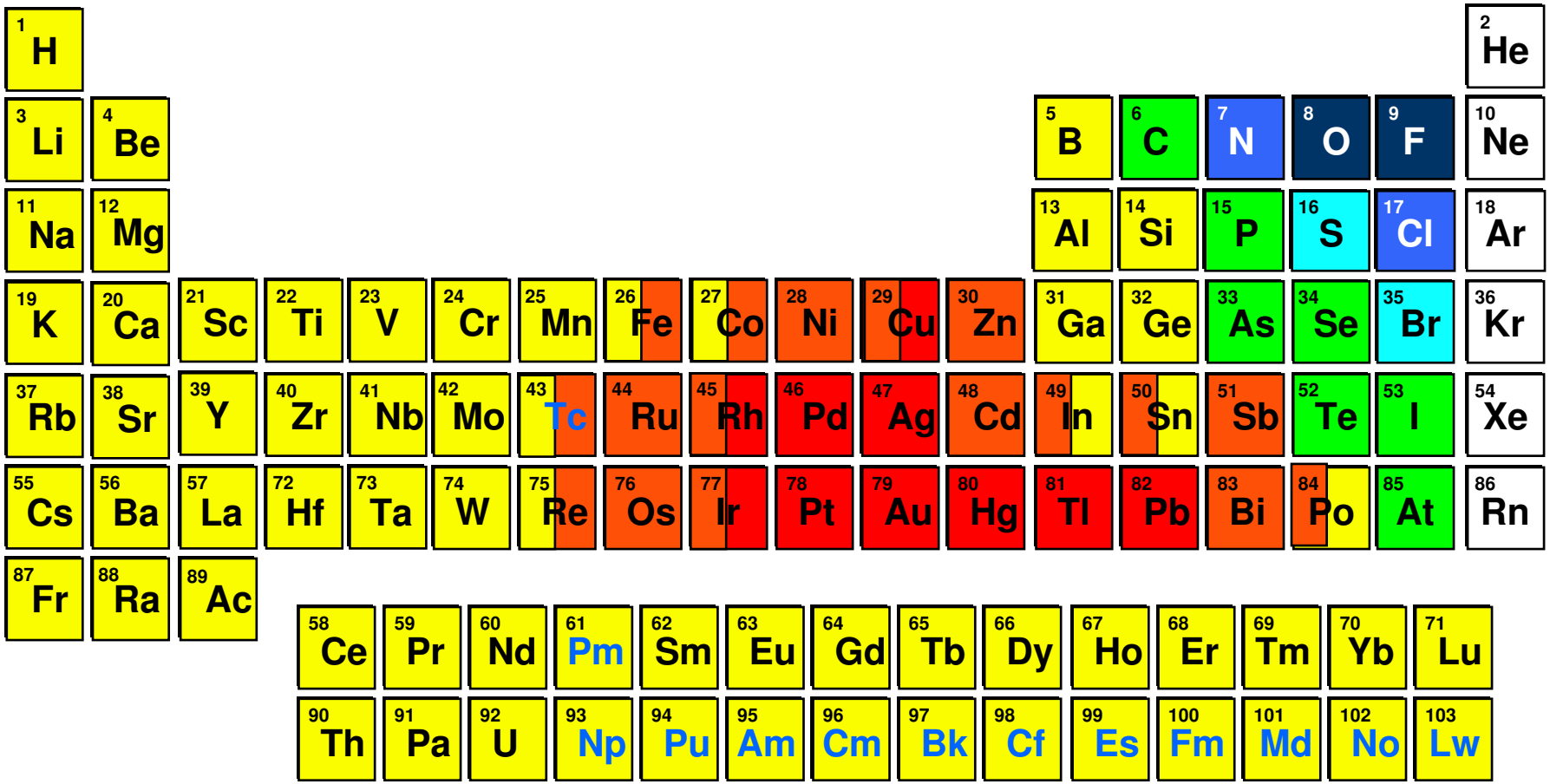
Confronti di Durezza di Atomi e Ioni







Elementi: Classificazione Acidi/basi Molli e Duri



A. duri A. intermedi A. molli

B. dure B. intermedie B. molli B. più molli

Ioni Metallici Acidi Molli e Duri (classe B e A)

IONI METALLICI ACIDI SOFT (Classe B) Sono *ioni di metalli pesanti* chimicamente molto simili pur appartenendo a gruppi diversi della tabella periodica. Hanno cloruri insolubili (I gruppo dell'analisi qualitativa). In natura si trovano allo stato elementare (*E*° alto) o come cloruri, bromuri, ioduri, solfuri, seleniuri, arseniuri, etc. Non si trovano come ossidi, fluoruri o come sali di vari ossoanioni. In organismi viventi si fissano a zolfo e selenio in proteine ed enzimi, ma non all'ossigeno e azoto. Hanno alta χ (da 1.9 a 2.6 *metalli elettronegativi*) e dimensioni (> 90 *pm*) ma bassa carica (+1 o +2).

IONI METALLICI ACIDI HARD (Classe A) Ai due soli atomi hard, O e F, si trovano associati gran parte degli ioni metallici della tabella periodica. Questi acidi duri hanno bassa χ (da 0.7 a 1.6, *metalli elettropositivi*) e, spesso (ma non sempre), raggio cationico piccolo (< 90 pm) ed alte cariche (+3 o maggiori). Le variabili carica e dimensione talvolta prevalgono sull'elettronegatività . Così, nonostante l'alta elettronegatività, si classificano come un acidi hard: H^+ per le dimensioni ridottissime (0.01 *pm*) e B^{3+} o C^{4+} per l'effetto combinato delle piccole dimensioni ed alta carica.

In generale le proprietà hard di un elemento crescono all'aumentare del numero di ossidazione e quelle soft al diminuire del numero di ossidazione.

Leganti Basici Molli e Duri (o di classe B e A)

LEGANTI BASICI SOFT (Classe B)

Secondo il principio HSAB, il gruppo di leganti che gli ioni metallici molli tendono ad associare si indicano con il termine di leganti basici molli o di classe B. I seguenti atomi donatori sono caratteristici delle basi soft: C, P, As, S, Te, Br, I (anche H in H^-). Sono atomi di non-metalli elettronegativi (χ = 2.1 – 2.96) i cui anioni hanno dimensioni notevoli (r. an. > 170 *pm*).

LEGANTI BASICI HARD (Classe A)

Ossigeno e fluoro emergono tra gli atomi datori di tipo duro. Essi posseggono un'alta elettronegatività (3.5 e 4.0) e sono i più piccoli atomi non-metallici (raggi anionici di circa 120 *pm*).
Sebbene sembri un gruppo di atomi ristretto, i relativi leganti sono molto diffusi, In particolare, l'Ossigeno si trova in una infinità di leganti dagli ossoanioni, quali il solfato, il carbonato, il silicato, ecc., agli anioni di acidi organici come l'acetato, a diverse classi di molecole organiche quali alcoli, eteri, chetoni, ammidi, solfossidi, spesso in più unità per una stessa molecola (leganti polidentati quali eteri corona, EDTA, ecc.).

Proprietà di Acidi e Basi Molli e Duri

Proprietà	Acidi Hard	Basi Hard	Acidi Soft	Base Soft
Elettronegatività	0.7-1.6	3.4-4.0	1.9-2.5	2.1-3.0
Raggio Ionico	Piccolo	Piccolo	Grande	Grande
Carica Ionica	Alta	--	Bassa	--

I parametri E e C di Drago, recuperati dalla fase gas, trattano in modo diverso ma equivalente lo stesso fenomeno. La forza di un acido (base) duro è definita tramite E e quella di un acido (base) molle tramite C.

Così il rapporto C/E è più alto per Se che per S e O in relazione alla diminuita proprietà di base molle ed aumento delle proprietà di base dura.

Le correlazioni non risultano complete perché il principio HSAB è valutato in soluzione (in particolare in solventi protici) e tiene perciò conto delle solvatazioni che i parametri E e C non valutano. Perciò questi ultimi si applicano bene solo a solventi apolari.

Origine delle Reazioni HSAB

Le reazioni HSAB sono dovute alla formazione del prodotto stabile ionico HA:HB

Elettronegatività secondo Pauling :

ΔH (E-X) = 1/2 [ΔH (X-X) + ΔH (E-E) + k (carica par. pos.) x (carica par. neg.)

ipotesi : Carica par. pos. = - Carica par. neg. = k' [χ_p(X) - χ_p(E)]

se $-k \times k' = 96.5$ *kJ/mol*; ΔH (E-X) = 1/2 [ΔH (X-X) + ΔH (E-E)] + 96.5 [χ_p(X) - χ_p(E)]^2

Per una generica reazione HSAB in fase gas si avrà :

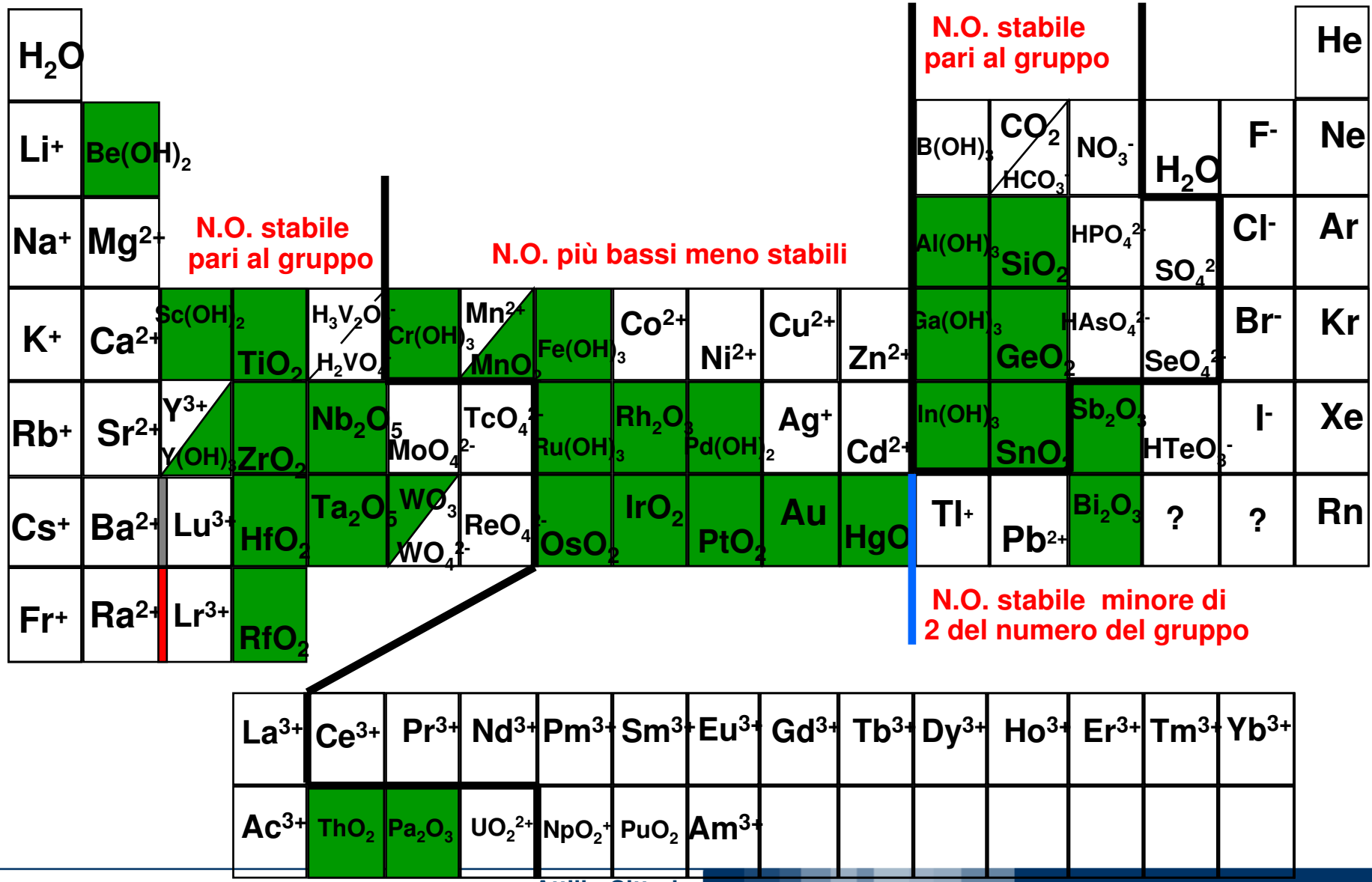
$$HA{:}SB + SA{:}HB \rightarrow HA{:}HB + SA{:}SB$$

$$\Delta H = 96.5 \times \Delta\chi$$

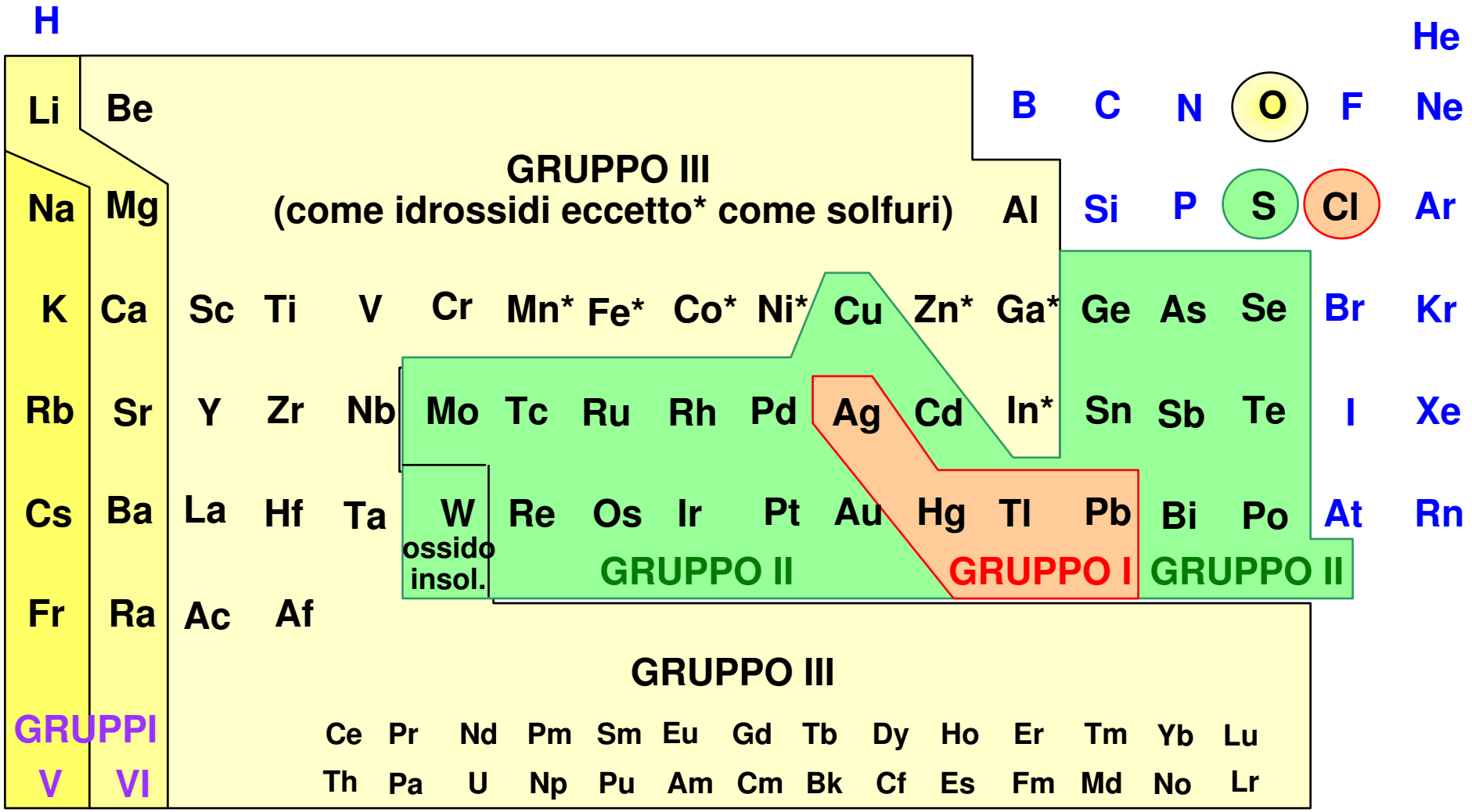
$$\Delta\chi = ([\chi_p(HA) - \chi_p(SB)]^2 + [\chi_p(SA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(HA) - \chi_p(HB)]^2 - [\chi_p(SA) - \chi_p(SB)]^2)$$

Es. : per atomi con χ_p(HA) = 1.6; χ_p(HB) = 3.4; χ_p(SA) = χ_p(SB) = 2.5
l'esotermicità sarà $\Delta H = 96.5$ (+0.81 + 0.81 – 3.24 - 0) = -156 *kJ/mol*

Forme degli Elementi in Acqua a pH tra 5.5 e 7



Schema dell'Analisi Qualitativa dei Cationi



CLASSIFICAZIONE DEI METALLI (in Base alla Struttura Elettronica)

I. Ioni metallici "tipo" gas nobili

Li	Be	B	
Na	Mg	Al	
K	Ca	Sc	Zr
Rb	Sr	Y	Hf
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th

II. Ioni metallici con orbitali *d* od *f* incompleti

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	
Terre rare e attinidi							

III. Ioni metallici con orbitali *d* completi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Cationi *Ossofili* e *Tiofili* (Duri e Molli)

Li	Be*	B*		
Na	Mg	Al*		
K	Ca	Sc		Zr*
Rb	Sr	Y		Hf*
Cs	Ba	La, Ce, Lu		Th

*Fluoruri insolubili o fluoro complessi poco dissociati.
Elementi con scarsa tendenza a complessarsi con I^- e Cl^-.
Forte tendenza a legarsi ad O.

Ti*	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb*	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta*	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Proprietà intermedie

Terre rare e attinidi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Elementi con maggior tendenza a legarsi con con S che non con O.
In acqua formano solfuri poco solubili o tiocomplessi anionici.

Metalli Complessanti dell'*Ammoniaca*

Li	Be	B		
Na	Mg	Al		
K	Ca	Sc	Zr	
Rb	Sr	Y	Hf	
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th	

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)	
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)	

Terre rare e attinidi

Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As	
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po

Metalli che formano complessi stabili con l'ammoniaca.

Metalli che formano complessi poco stabili con l'ammoniaca

Metalli che Formano *Ciano-* e *Iodo-* Complessi

Li	Be	B						
Na	Mg	Al						
K	Ca	Sc	Zr					
Rb	Sr	Y	Hf					
Cs	Ba	La, Ce, Lu	Th					
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu(II)	
Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag(II)		
Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au(III)		
Terre rare e attinidi								
Cu(I)	Zn	Ga	Ge	As				
Ag(I)	Cd	In	Sn	Sb	Te			
Au(I)	Hg	Tl(III)	Pb	Bi	Po			

Metalli che formano complessi stabili con CN^- e I^-. Gli stessi, escluso Zn, formano complessi più stabili con I^- che non con F^-.

Metalli che formano complessi poco stabili con CN^-.

POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

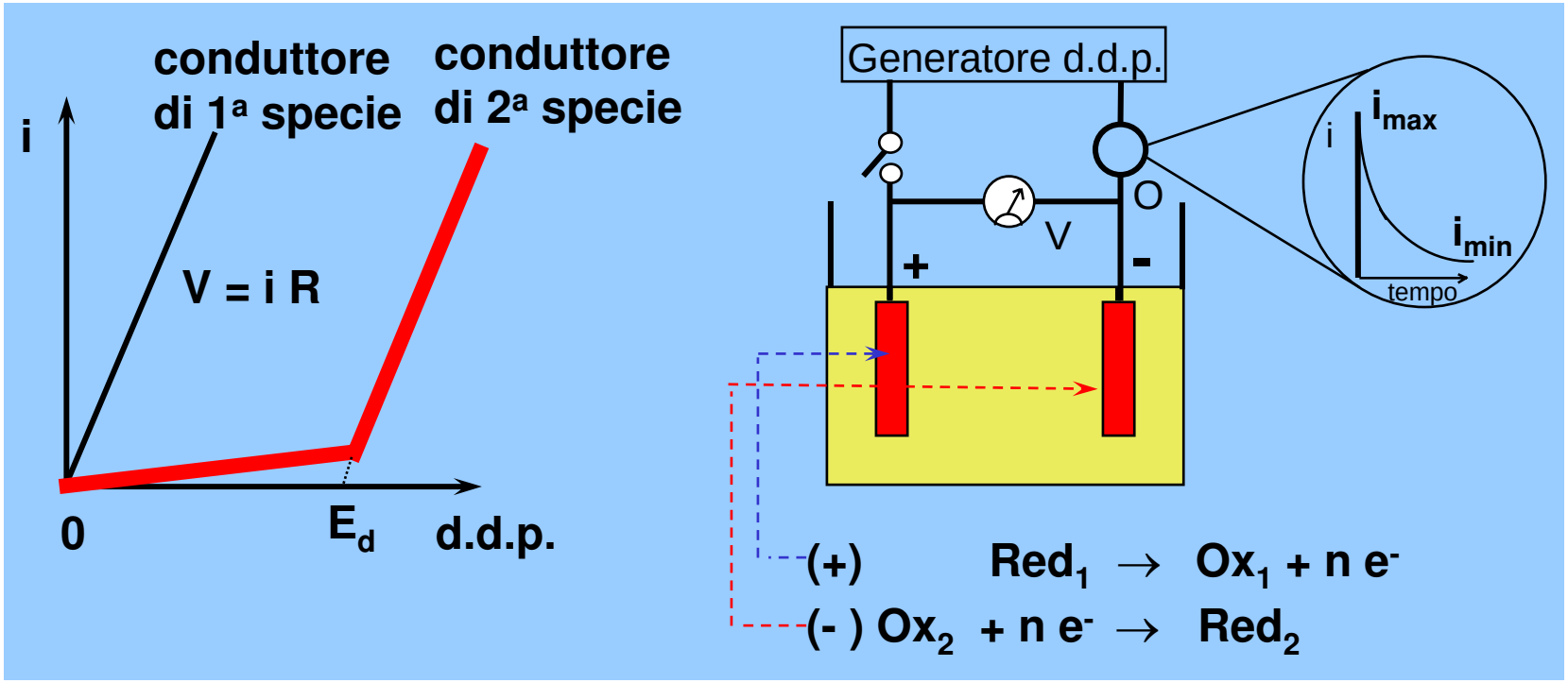
"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Elettrochimica: Processi Elettrolitici

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Processi Elettrolitici

Elettrolisi : l'insieme dei fenomeni che avvengono in una soluzione elettrolitica o in un elettrolita fuso al passaggio della corrente elettrica. Il risultato finale è sempre la **trasformazione di energia elettrica in energia chimica (polarizzazione elettrodica).**

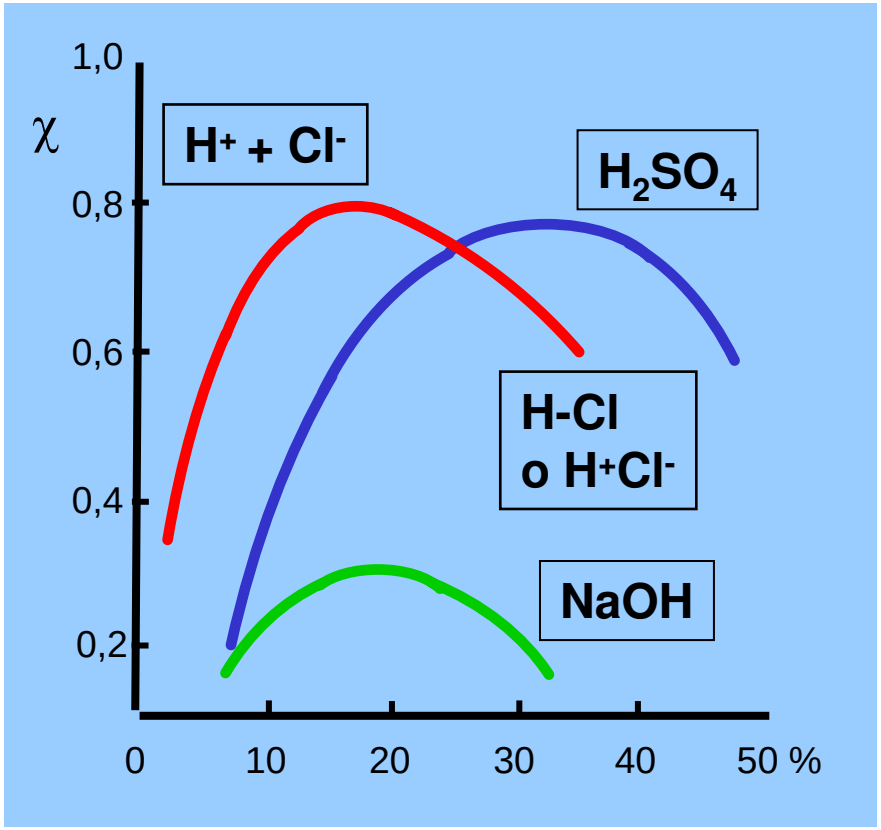


Conducibilità: Dipendenza dalla Concentrazione

La conducibilità specifica di soluzioni di elettroliti forti aumenta con la concentrazione dell'elettrolita fino ad un valore massimo, tipico dell'elettrolita, quindi diminuisce.

A *basse concentrazioni* la dipendenza lineare indica che gli ioni non interagiscono tra loro. Il numero dei portatori di carica aumenta.

Ad *alte concentrazioni* gli ioni sono associati in coppie ioniche e/o composti covalenti. Aumenta il numero delle specie associate non conduttrici.



Conduttanza Equivalente

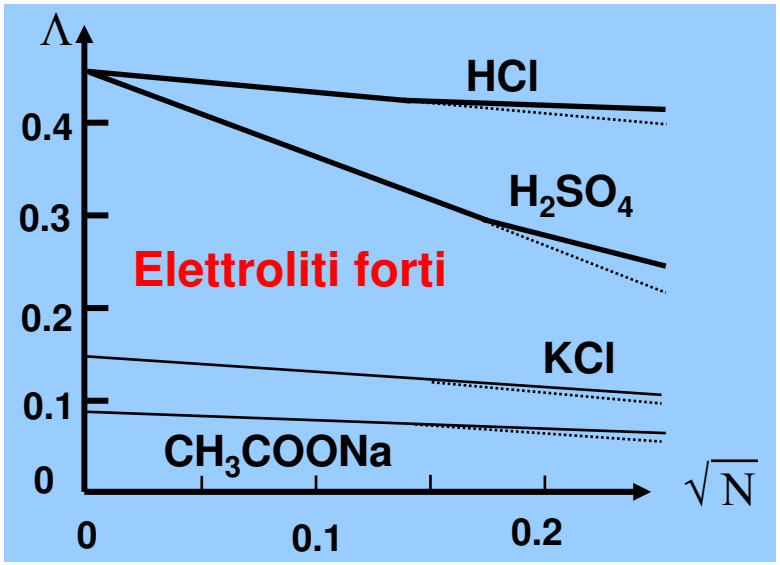
Per conduttanza equivalente (Λ) si intende la conduttanza di una cella di distanza 1 cm tra gli elettrodi piani in grado di contenere una soluzione di 1 equivalente dell'elettrolita. Il volume di una soluzione contenente N (eq./L) è 10^3/N litri. Una cella di tale volume sarà equivalente a 10^3 /N celle di 1 cm di lato di conducibilità specifica χ .

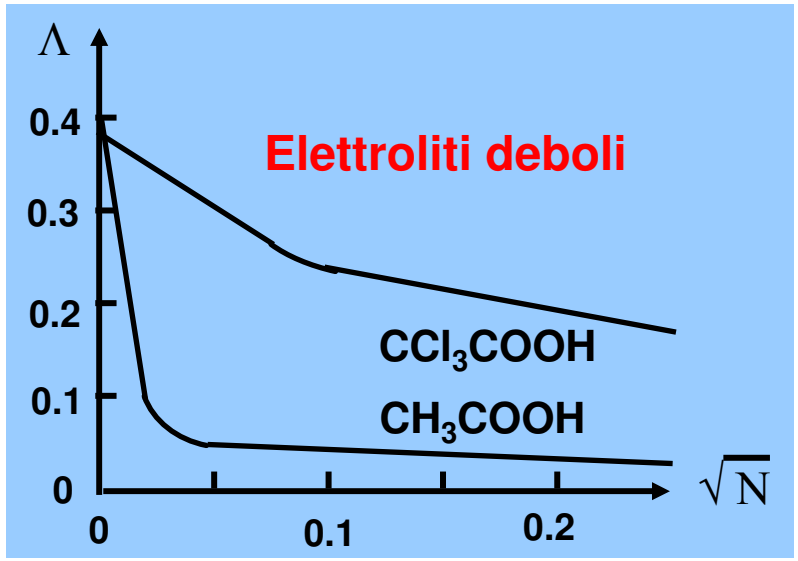
$$\Lambda = \frac{10^{-3}}{N}\ \chi$$

La conducibilità equivalente è dedotta da quella specifica (di fatto le misure dirette sono impossibili).

$$\Lambda = \Lambda^\circ - k\sqrt{N}$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda^\circ} = \alpha$$





Conduttanza Equivalente di Ioni a Diluizione Infinita ($ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot eqiv^{-1}$)

Cationi				Anioni	
Ione	λ°_+ ($ohm^{-1}\ cm^2$)	Ione	λ°_+ ($ohm^{-1}\ cm^2$)	Ione	λ°_- ($ohm^{-1}\ cm^2$)
H^+	349.85	½ Pb^{2+}	70.0	OH^-	197.60
K^+	73.50	½ Ca^{2+}	59.5	CN^-	82.9
NH_4^+	73.40	½ Mg^{2+}	53.1	Br^-	78.17
Ag^+	61.92	½ Fe^{2+}	53.0	Cl^-	76.35
Na^+	50.15	1/3 Fe^{3+}	68.0	F^-	55.4
Li^+	38.64	1/3 Cr^{3+}	67.0	½ SO_4^{2-}	80.0

- Gli ioni OH^- e, soprattutto gli ioni H^+, hanno una mobilità superiore a quella degli altri ioni e le soluzioni di acidi e basi forti presentano una conducibilità specifica superiore a quella di sali di pari concentrazione.
- Cationi ed anioni voluminosi conducono meglio (minor solvatazione)
- Cationi di metalli di transizione hanno λ°_+ indipendenti dalla carica.

Attività e Coefficiente di Attività

Il potenziale chimico di una specie differisce se la soluzione è ideale o reale. Nel primo caso non è importante il tipo di soluto, mentre nel secondo sono importanti la natura delle specie e le loro interazioni.

$\mu_{A(ideale)} = \mu^\circ_A + RT \ln \chi_A$ **Relazione simile per soluzioni reali :**

$\mu_{A(reale)} = \mu^\circ_A + RT \ln \underbrace{\chi_A \cdot \gamma_A}_{\text{attività}} = \mu^\circ_A + RT \ln a_A$

$\mu_{A(reale)} - \mu_{A(ideale)} = RT \ln \underbrace{\gamma_A}_{\text{coefficiente di attività}}$

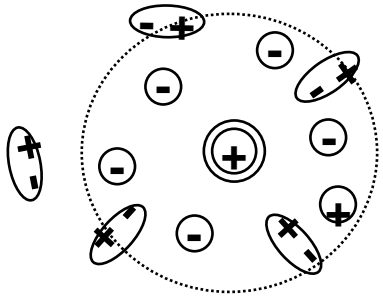
per specie ioniche → f_{A+}

per specie molecolari → γ_A

Poiché non è determinabile il potenziale chimico di elettroliti A_xB_y (μ_{AB}) perché non si può valutare quello dei singoli ioni (μ_{A+} , μ_{B-}), ad ogni specie ionica si attribuisce un potenziale chimico medio $\mu_\pm = \mu_{AB}/2$. Valgono le relazioni: $m_\pm = m(\nu_+^{\nu+} \cdot \nu_-^{\nu-})^{1/\nu}$; $f_\pm = (f_+^{\nu+} \cdot f_-^{\nu-})^{1/\nu}$; $a_\pm = (a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-})^{1/\nu}$

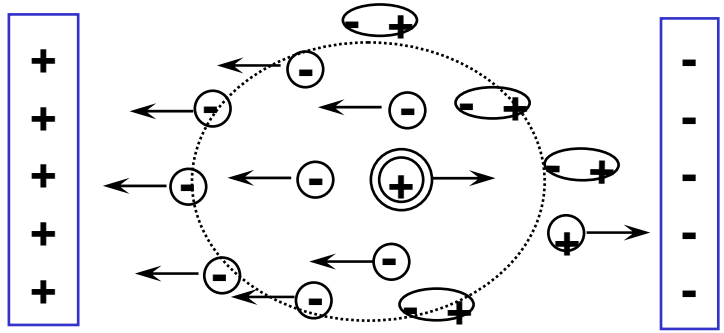
Coefficienti di Attività Media e Forza Ionica

Ione in soluzione in assenza di campo elettrico



nube ionica

Ione in soluzione in presenza di campo elettrico



migrazione rallentata per interazioni di carica

Legge di Debye-Hückel per il calcolo dei coefficienti di attività ($f_{\pm}$) in soluzioni diluite (< 0.01 M) :

$$\log f_{\pm} = -0.51 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{\mu}$$

z_+ : numeri delle cariche dei cationi

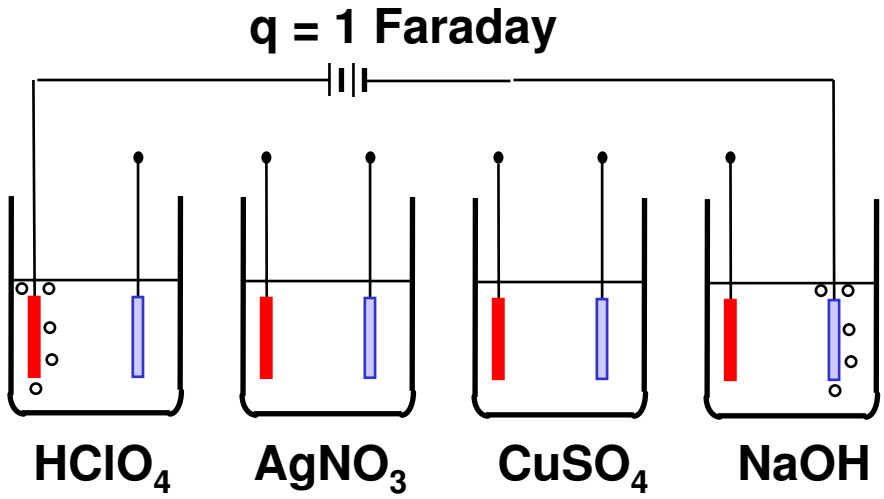
z_- : numeri delle cariche degli anioni

μ : forza ionica della soluzione $\longrightarrow$ $\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i$

Legge di Faraday dell'Elettrolisi

Le reazioni agli elettrodi nei processi di elettrolisi devono rispettare, come tutte le reazioni chimiche, i bilanci di massa. Esiste perciò una relazione quantitativa precisa tra le moli di elettroni (carica elettrica) e le moli di ossidanti e riducenti coinvolte nei processi elettrodici primari. Tali relazioni vanno sotto il nome di Leggi di Faraday e si possono riassumere in :

Una mole di elettroni scarica all'elettrodo un equivalente di specie



1) $2\ H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (1.008 g)

2) $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ (107.9 g)

3) $Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$ (31.77 g)

4) $4\ OH^- \rightarrow O_2 + 4e + 2\ H_2O$ (8.00 g)

Leggi di Faraday dell'Elettrolisi (2)

Per una reazione di trasferimento di carica: $Ox + ne^- \rightarrow Red$

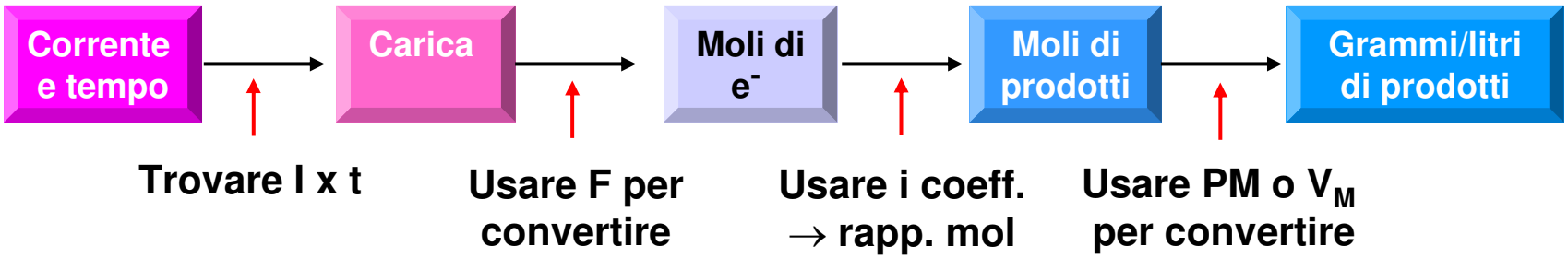
$$r \,/\, \text{mol m}^{-2}\,\text{s}^{-1} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF}$$

$$N \,/\, \text{mol m}^{-2} = \int_0^t \frac{I}{nFA} = \frac{Q}{nFA}$$

r = velocità specifica di reazione
I = corrente
A = area dell'elettrodo
j = densità di corrente = I / A
F = costante di Faraday = $N\, e^-$

N = quantità specifica di sostanza
t = tempo
Q = carica passata
n = numero di cariche della reazione

Carica (C) = corrente (in Ampere) × tempo (in s)



Esempio di Applicazione delle Leggi di Faraday

Problema: Stabilire per quanto tempo deve essere fatta passare una corrente di 0.1 Ampere per ricoprire un oggetto metallico di area 40 cm^2 con una strato di Argento di 10 μm.

***Piano*:**

1. Trovare la massa di Ag richiesto
2. Trovare le moli di Ag (n)
3. Trovare la quantità di carica *q* richiesta
4. Calcolare t

1. massa di Ag = volume x densità
   = 10×10^{-6} m x 40×10^{-4} m^2 x 10.5×10^3 kg/m^3 = 4.2×10^{-4} kg Ag
2. moli Ag = massa / PM = 4.2×10^{-4} kg / 0.108 kg/mol
   = 3.9×10^{-3} moli Ag
3. carica (q) = nF = 3.9×10^{-3} moli (96500 C/mol) = 375 C
4. tempo (t) = q / i = 0.375 C / 0.1 C/s = 3.750 s

Esempio (2)

Una corrente di 30.0 A viene fatta passare attraverso una soluzione acquosa di NaCl per 1.00 h. Quanti grammi di NaOH si producono?

Reazione Cloro-soda :

$$2\ NaCl(aq) + 2\ H_2O\ (l) \rightarrow H_2(g) + 2\ NaOH(aq) + Cl_2(g)$$

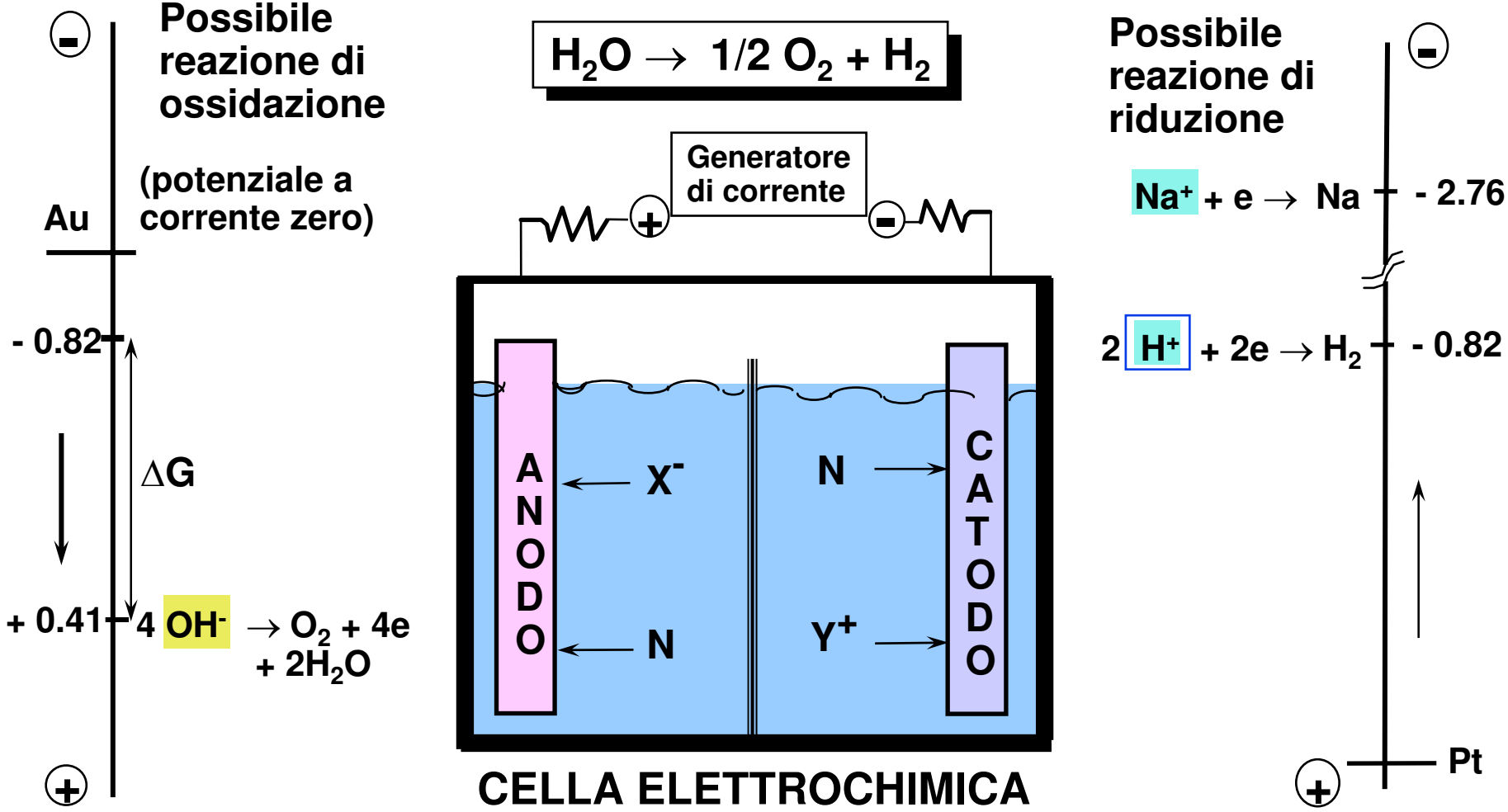
***Risoluzione*:**

$$(30.0\,A)(1.00\,hr.)\left(\frac{60\,min.}{hr.}\right)\left(\frac{60\,sec.}{min.}\right) = 1.08\times10^5\,C$$

$$1.08\times10^5\,C\times\left(\frac{mol\ e^-}{96485\,coul.}\right)\times\left(\frac{2\,mol\,NaOH}{2\,mol\,e^-}\right)\times\left(\frac{40.0\,g}{mol}\right)$$

$$= 44.8\,g\,NaOH$$

Elettrolisi di Soluzioni di NaOH 1 M

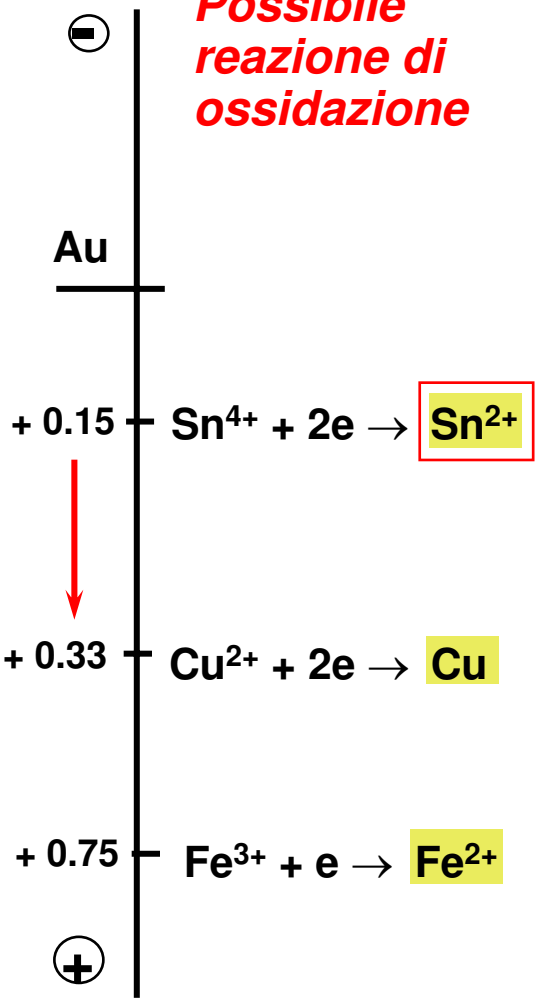


V_2 - V_1 = <u>forza controelettromotrice</u> (reazione con il minor ΔG)

Previsione delle Reazioni agli Elettrodi

ANODO

Possibile reazione di ossidazione



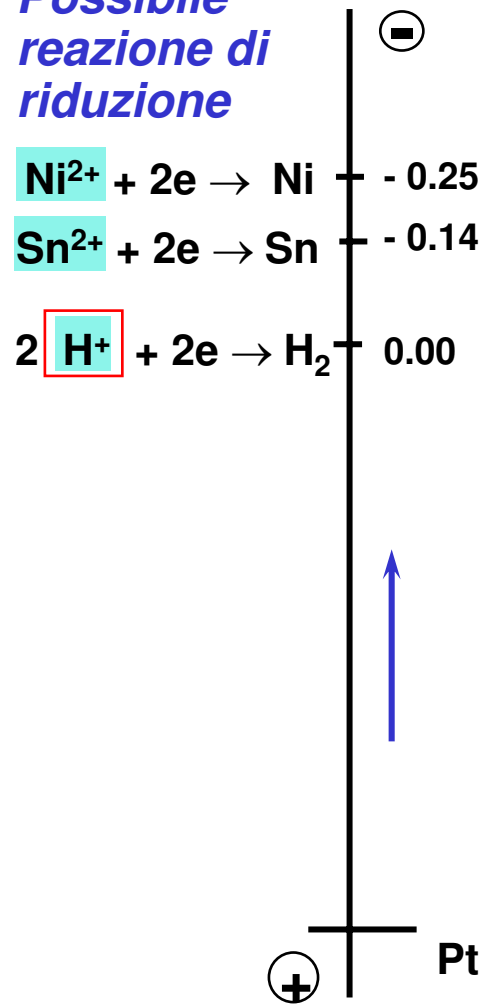
L'anodo ha la funzione di ossidante ed **ossida prima il riducente più energico** (E minore)

Il **catodo** ha la funzione di riducente e **riduce prima l'ossidante più energico** (E maggiore)

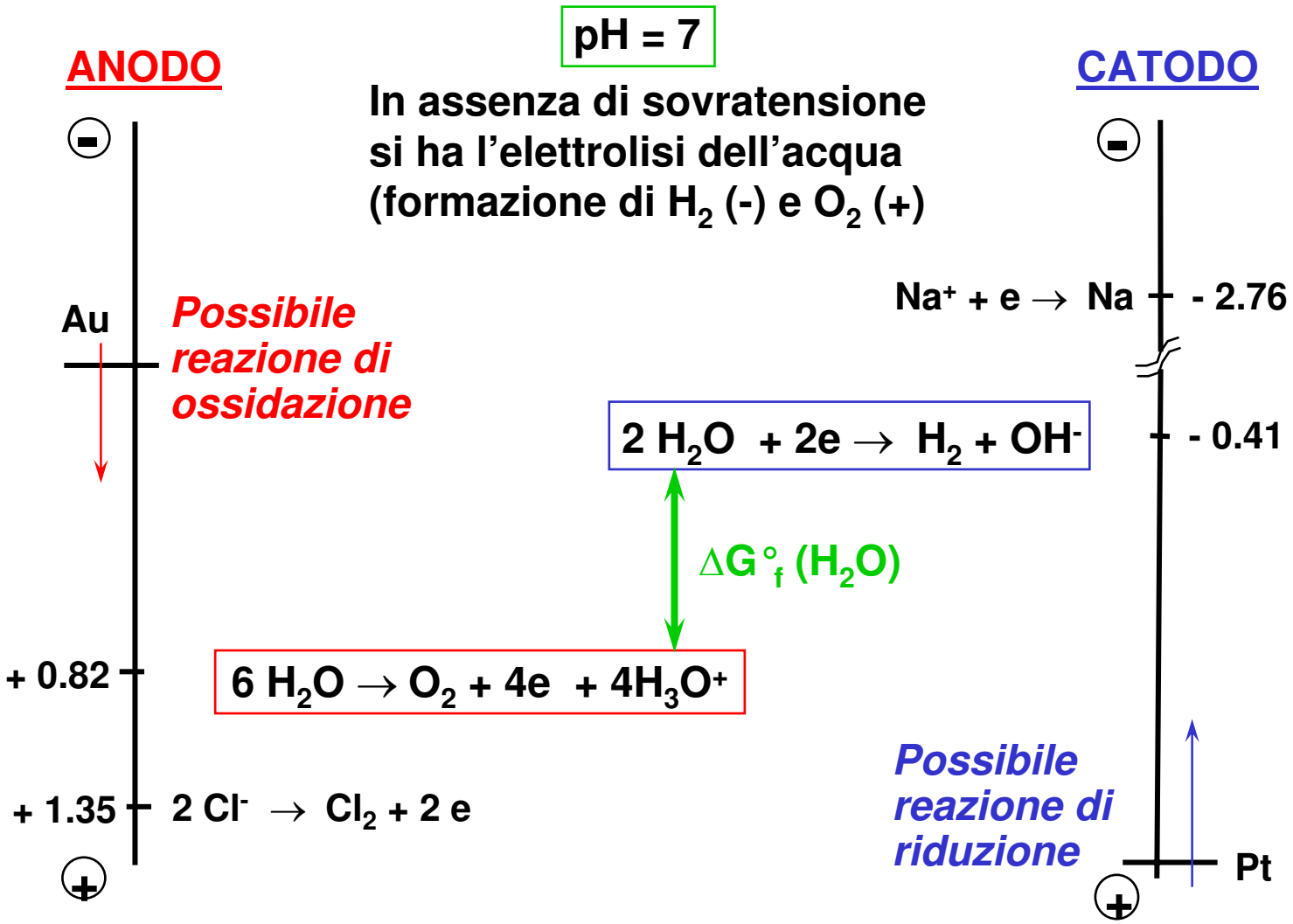
Una volta che le specie ossidanti e riducenti più forti sono scomparse iniziano ad ossidarsi e ridursi quelle immediatamente successive in E.

CATODO

Possibile reazione di riduzione



Elettrolisi di NaCl senza Sovratensione



Caduta Ohmica e Sovratensione

Per realizzare un processo elettrolitico bisogna fornire una differenza di potenziale superiore alla forza controelettromotrice:

1) La soluzione elettrolitica offre resistenza al passaggio della corrente. Esiste una caduta ohmica ($V = R \cdot i$) proporzionale alla corrente circolante (Effetto Joule - riscaldamento della soluzione)

2) La cinetica dei processi elettrodici come ogni reazione chimica prevede una Energia di attivazione. Inoltre, a seguito della reazione eterogenea sull'elettrodo si abbassa la concentrazione delle specie ox. e red. Questi fatti impongono un incremento nel potenziale, detto sovratensione (sovratensione di attivazione e sovratensione di concentrazione, rispettivamente).

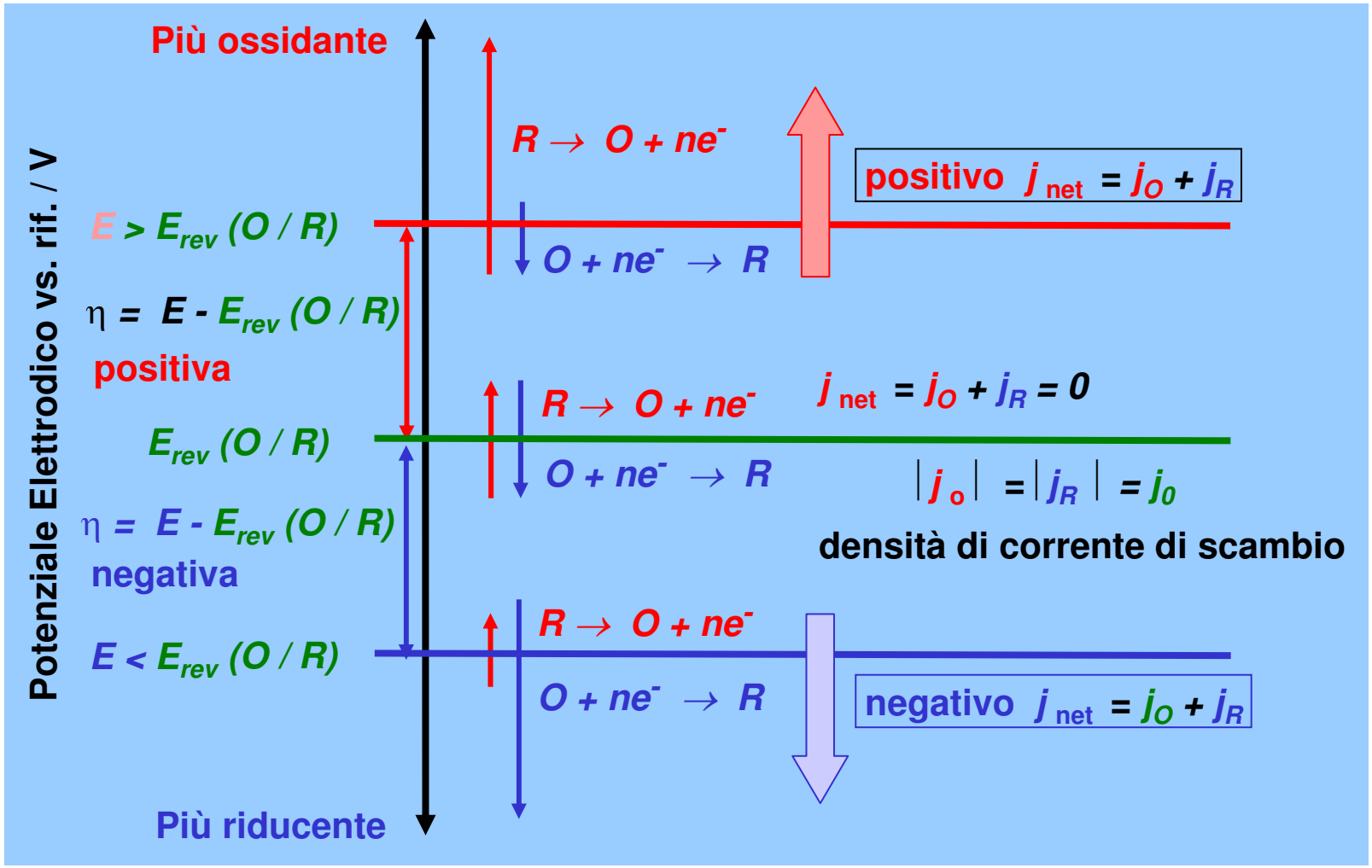
$$\Delta E = \Delta E_{term.} + i \cdot R + \eta$$

forza contro-elettromotrice

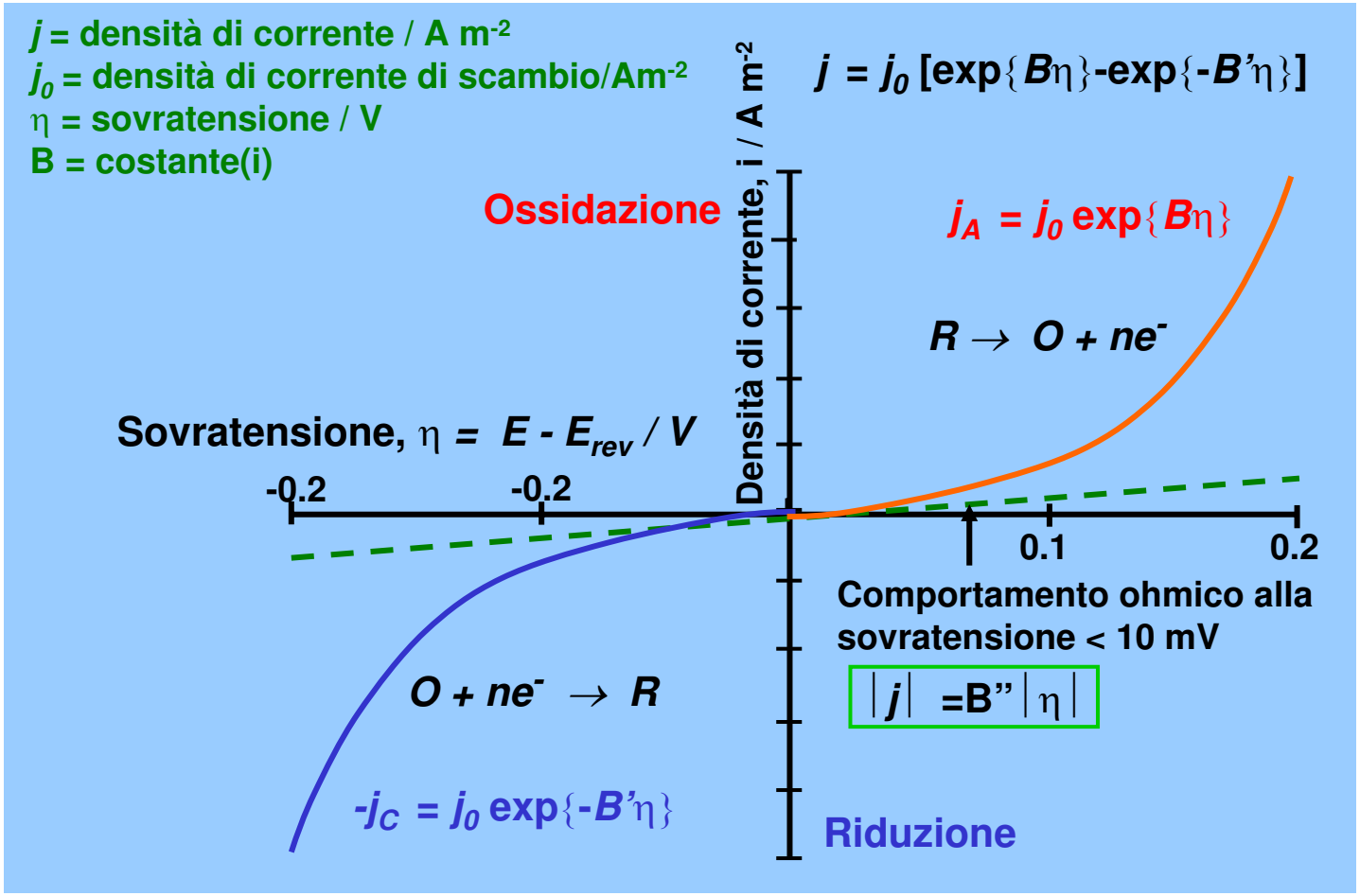
caduta ohmica

Sovratensione

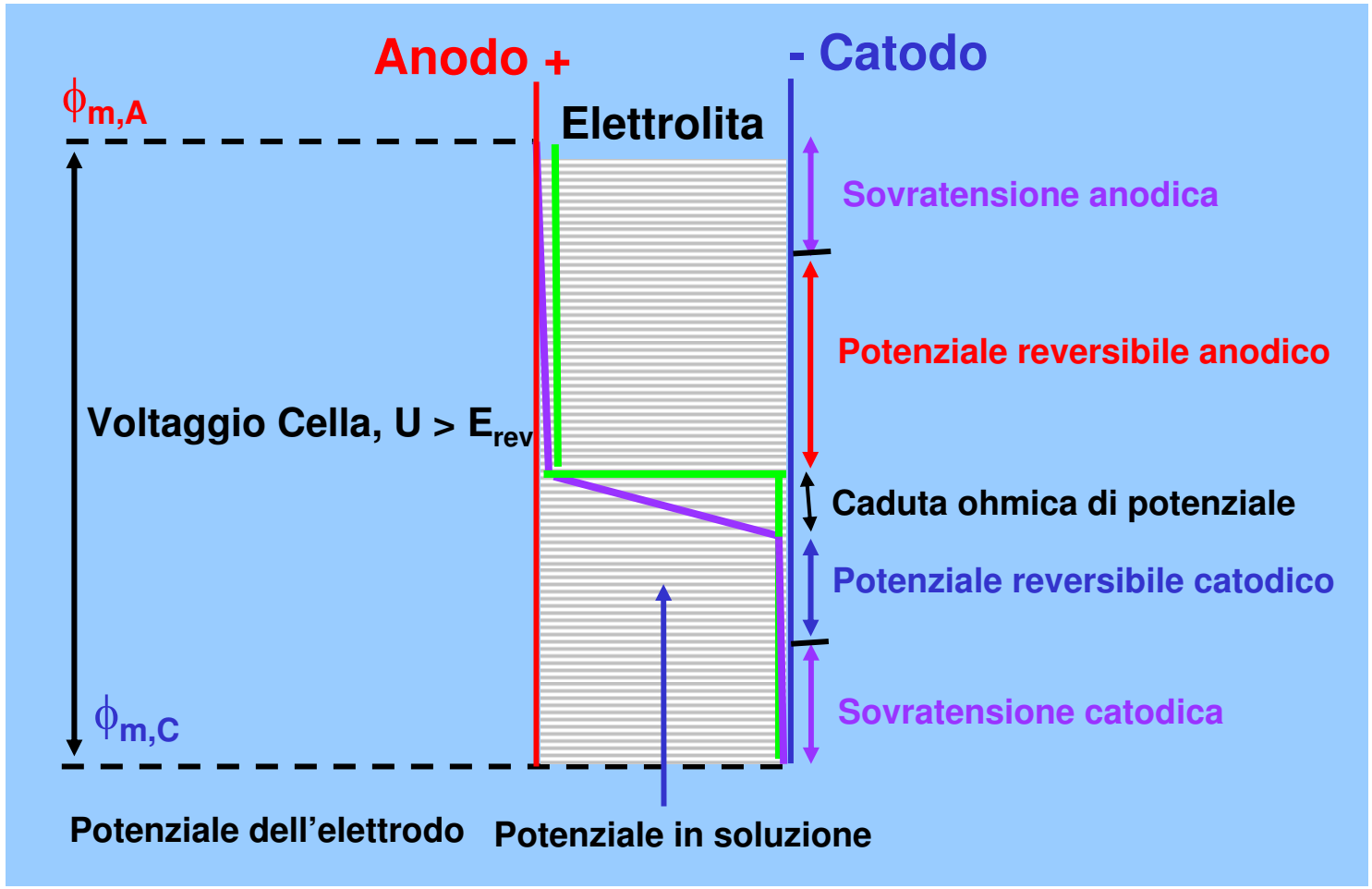
Convenzioni sui Segni per Sovratensione (η) e Densità di Corrente (*j*)



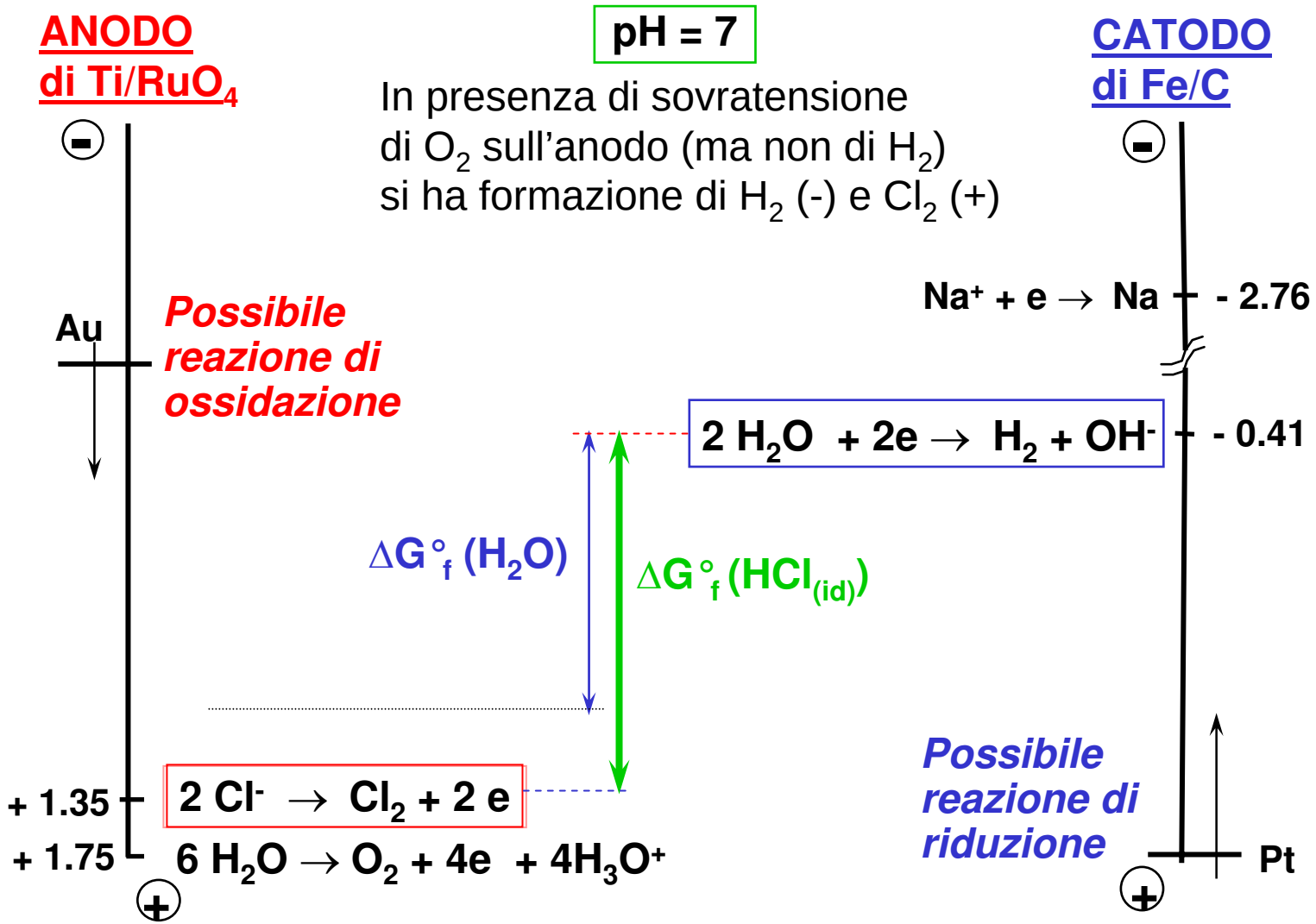
Equazione Butler-Volmer per la reazione: Ox + ne^- ⇄ Red



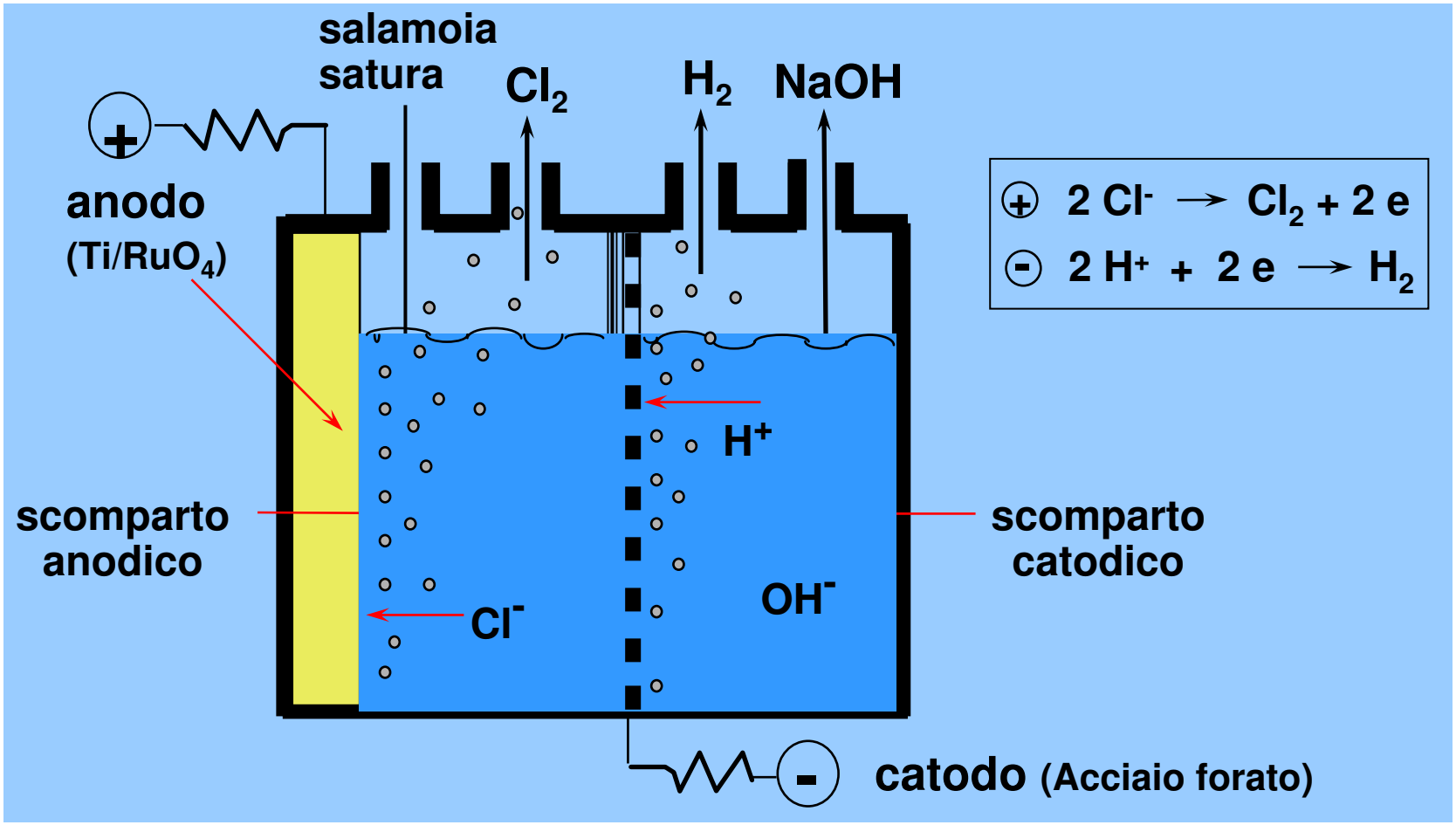
Distribuzione del Potenziale in Celle Elettrolitiche e Reversibili



Elettrolisi di NaCl con Sovratensione

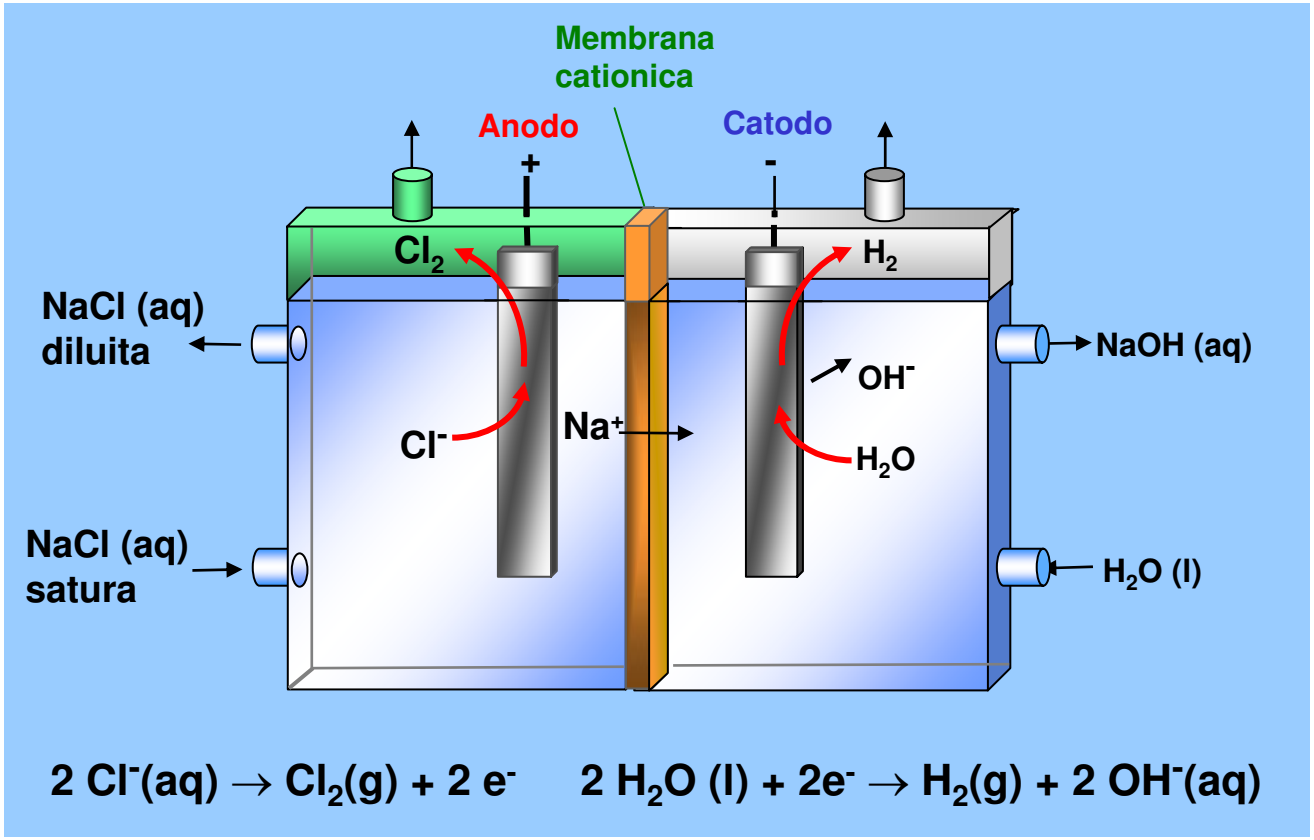


Elettrolisi NaCl (Celle a Diaframma)



Celle Cloro-Soda

$$2NaCl(aq) + 2H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + 2NaOH(aq) + Cl_2(g) \qquad E°_{cella} = -2.19\ V$$



Celle Cloro-Soda

Reattore elettrochimico a membrana permeabile ai cationi :

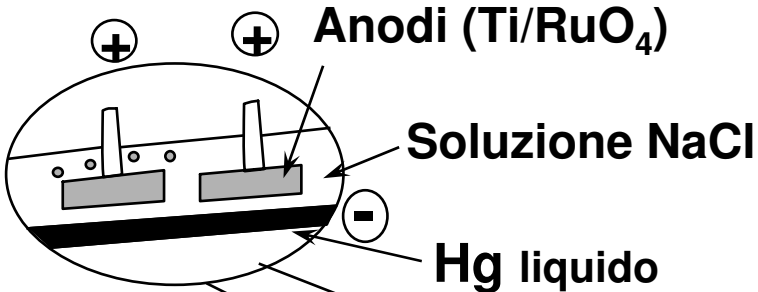
3-5 kA m^{-2} , *ca.* 3 V, 90 °C, 3000 kWh (ton Cl_2)$^{-1}$

***Ti* / *RuO_2* / 6 kmol *NaCl* m^{-3}, pH 2 - 3 / membrana / 30 % *NaOH* / *Ni* catalizzato**

Anodo (*Ti* / *RuO_2*)**:**	$2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2\ e^-$
Membrana:	Na^+ (*anolita*) $\rightarrow$ Na^+ (*catolita*)
Catodo (*Ni* catalizzato)**:**	$2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ OH^- + H_2$

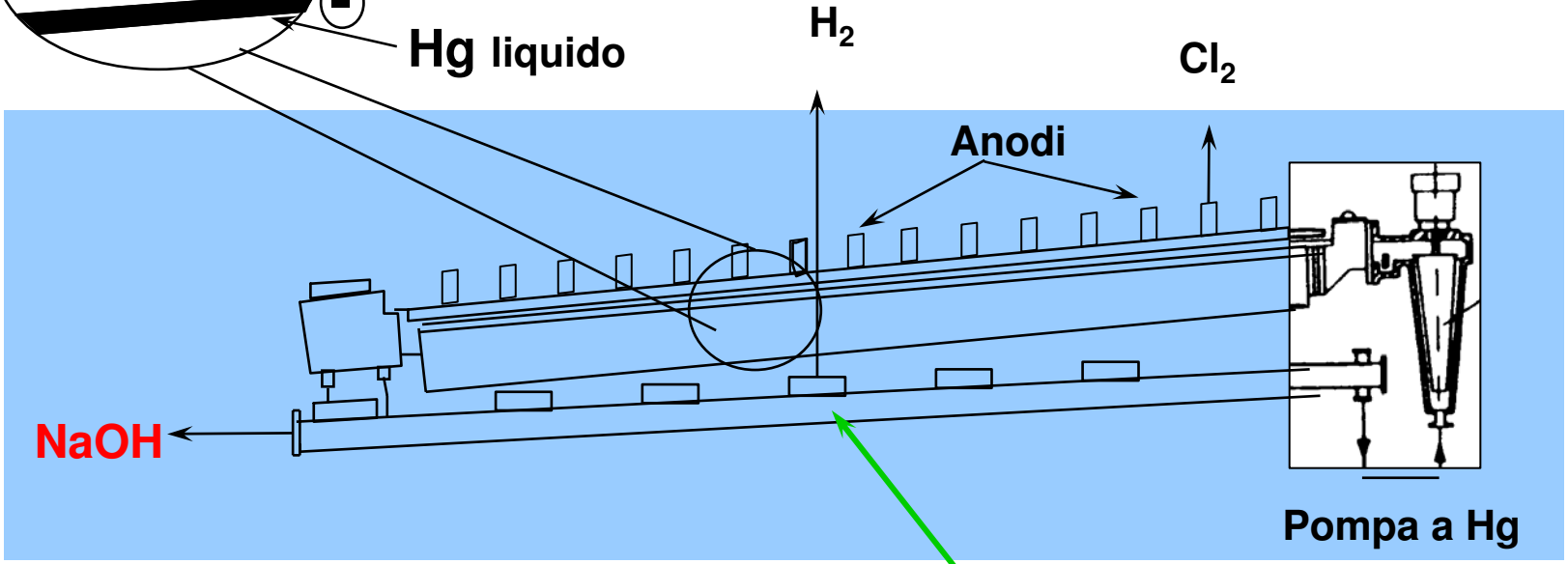
La membrana permette il flusso ionico ma non il flusso di massa, per cui consente di mantenere un'ampia differenza di pH tra l'anolita e il catolita, prevenendo che il cloro venga ridotto al catodo e che si verifichi la reazione esplosiva tra Cl_2 e H_2.

Elettrolisi NaCl (Celle a Mercurio)



⊕ $2\,Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\,e$

⊖ $Na^+ + e \rightleftarrows Na/Hg$



Disamalgamatore: Pila ad AMALGAMA

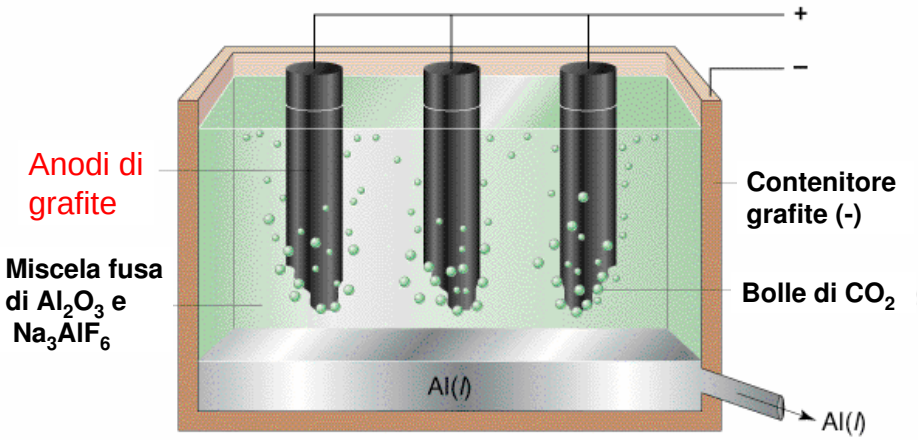
$Na/Hg + H_2O \rightleftarrows NaOH + 1/2\,H_2 + Hg$

Produzione Alluminio (Processo Hall-Heroult)

- Elettrolisi di una miscela fusa di Al_2O_3 e Na_3AlF_6 (criolite) a 1000℃. La Criolite è il solvente.

$$Al_2O_3 \rightarrow 2\,Al + 3/2\,O_2 \qquad \Delta G° = 1255\ kJ/mol$$

$$Al_2O_3 + 3/2\,C \rightarrow 2\,Al + 3/2\,CO_2 \qquad \Delta G° = 625\ kJ/mol$$



$$Na_3AlF_6 \rightarrow 3\,Na^+ + AlF_6^{3-}$$

$$Al_2O_3 + 4AlF_6^{3-} \rightarrow 3Al_2OF_6^{3-} + 6\,F^-$$

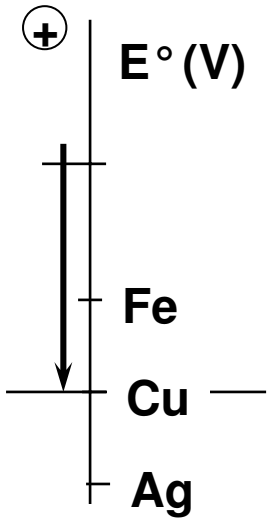
$$Al_2O_3 + AlF_6^{3-} \rightarrow 3\,AlOF_2^-$$

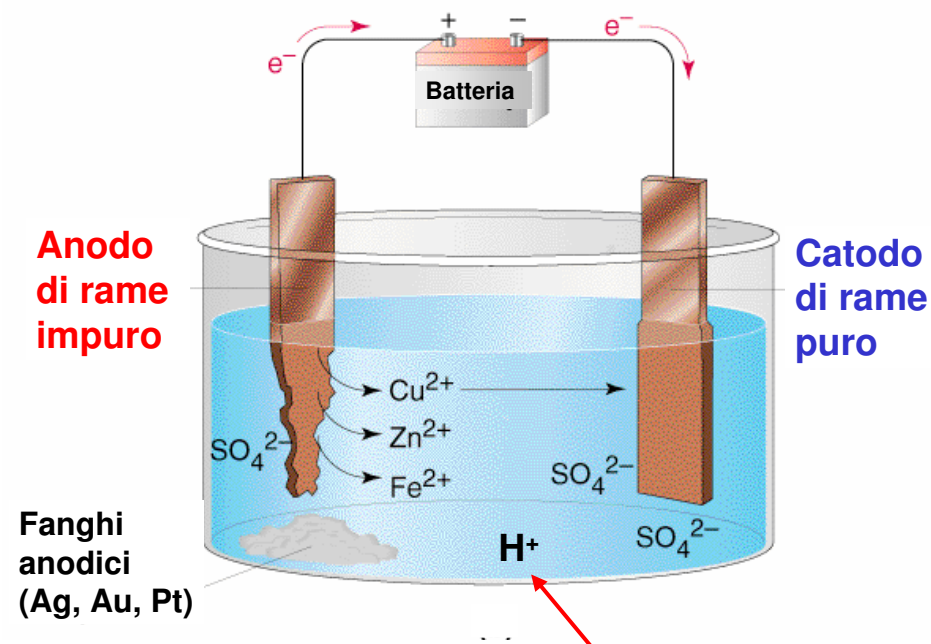
$$\ominus \quad 4\,AlF_6^{3-} + 12\,e \rightarrow 4\,Al + 6\,F^-$$

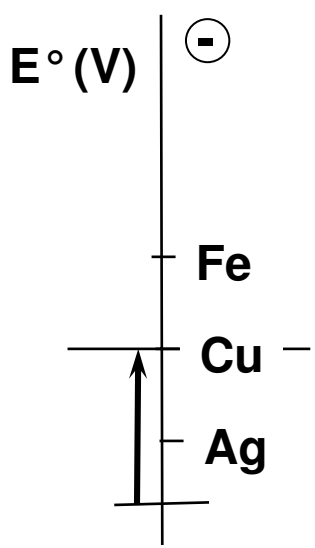
$$\oplus \quad 6\,AlOF_2^- + 3\,C + 24\,F^- \rightarrow 3\,CO_2 + 6\,AlF_6^{3-} + 12\,e$$

Raffinazione del Rame

Il rame impuro proveniente da processi termici dei minerali dei giacimenti è convertito a rame puro per elettrolisi di soluzioni di $CuSO_4$.







(+) $Ag \not\rightarrow$ $E° = + 0.80$ V

(+) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$ $E° = + 0.33$ V

(+) $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ $E° = - 0.40$ V

H^+ 1) previene l'idrolisi di Cu^{2+}
2) aumenta la conducibilità

(-) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ $E° = + 0.33$ V

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ $E° = - 0.40$ V

Elettrodeposizione di Metalli (da Soluzioni Acquose)

Il passaggio di elettricità in soluzioni di sali di molti metalli di transizione permette il deposito dei relativi metalli su un adatto catodo (elettrodeposizione).

$$M^{n+}_{(id)} + n\,e \rightarrow M_{(s)}$$

Il solvente acqua interferisce (scaricando idrogeno) se i metalli hanno potenziali redox troppo bassi (< 1 V).

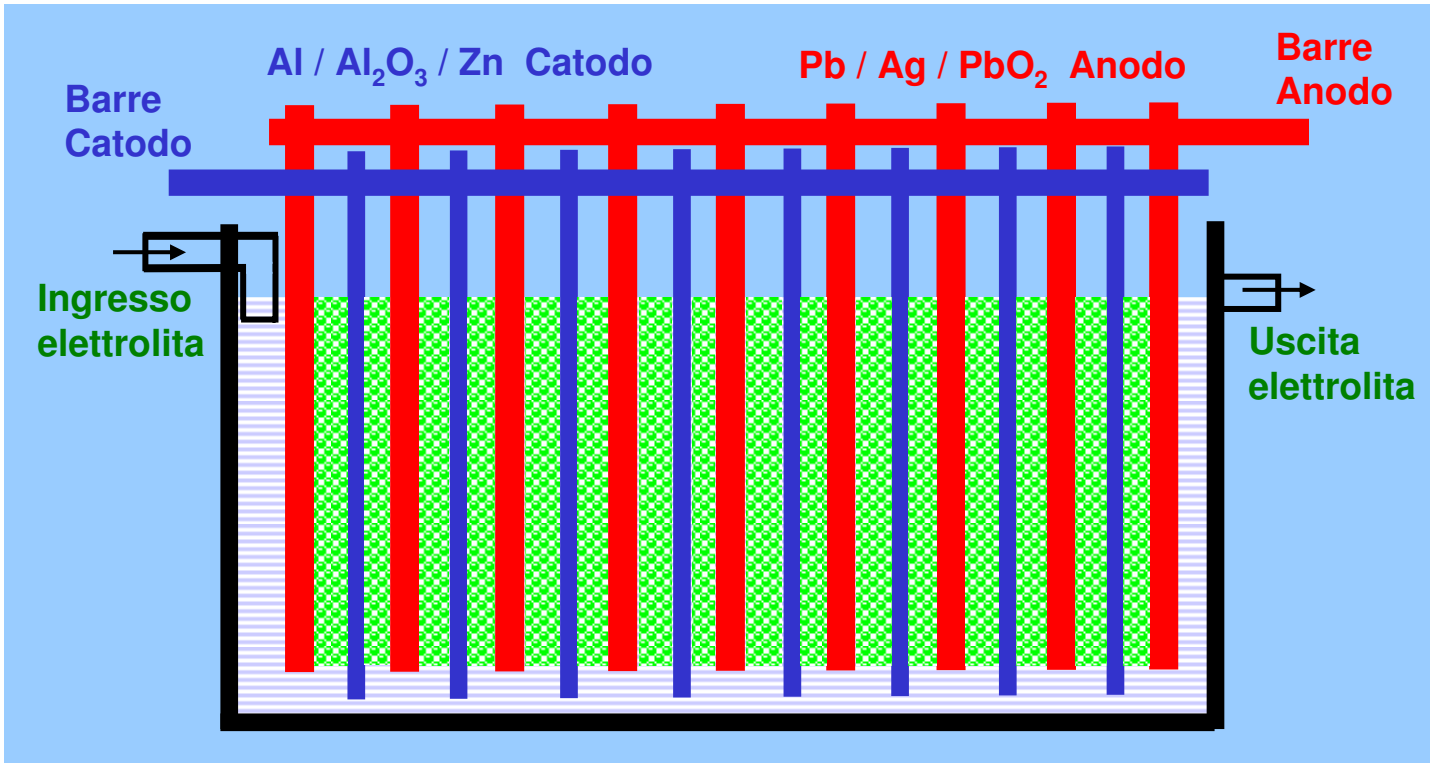
Elettrolisi di nitrati di metalli su catodo di mercurio

H																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Af														

depositati quantit. — separati quantit. — parziale separazione

Schema di Cella di Elettrodeposizione dello Zinco

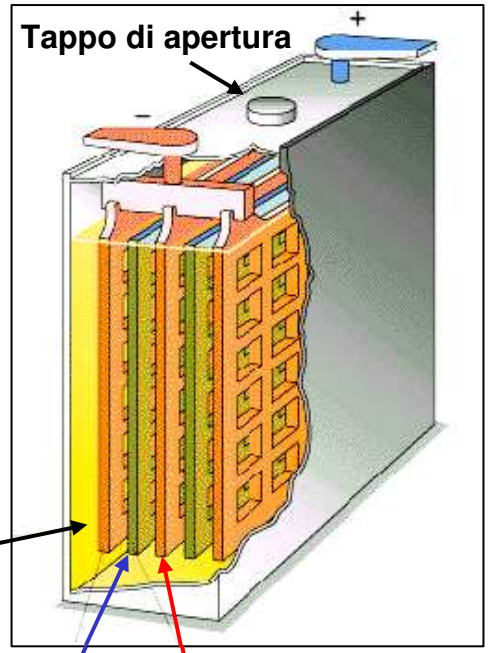
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ 3.3 V, 500 A m^{-2} $2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4e^-$



Elettrolita 1.5 M H_2SO_4 + 1 M $ZnSO_4$

Celle Secondarie o Batterie

Piastre positive (griglie di Pb/Sb riempite con Pb spugnoso)
Catodo (+)



Soluzione di H_2SO_4 al 38%.

Piastre negative (griglie di Pb riempite con PbO_2)
Anodo (-)

Deposito di $PbSO_4$ microcristallino

$$PbSO_{4(s)} \rightleftarrows Pb^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_{ps} = 1.6 \cdot 10^{-8}$$

Anodo (-) $\quad Pb_{(s)} + SO_4^{2-} \rightleftarrows PbSO_{4(s)} + 2\,e^-$ $\quad E° = 0.296V$

Catodo (+) $\quad PbO_{2(s)} + SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O$ $\quad E° = 1.628V$

Globale $\quad Pb_{(s)} + PbO_{2(s)} + 2\,H_2SO_{4\,(id)} \rightleftarrows PbSO_{4\,(s)} + 4\,H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta E = 1.924V$

PILA → ← **ACCUMULATORE**

Altri Accumulatori

Accumulatore Nichel/Cadmio, $\Delta E = 1.25$ V

Anodo: $Cd(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow Cd(OH)_2(s) + 2e^-$

Catodo: $NiO(OH)(s) + H_2O(l) + e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$

$NiO(OH)(s)$ viene supportato su Ni metallico

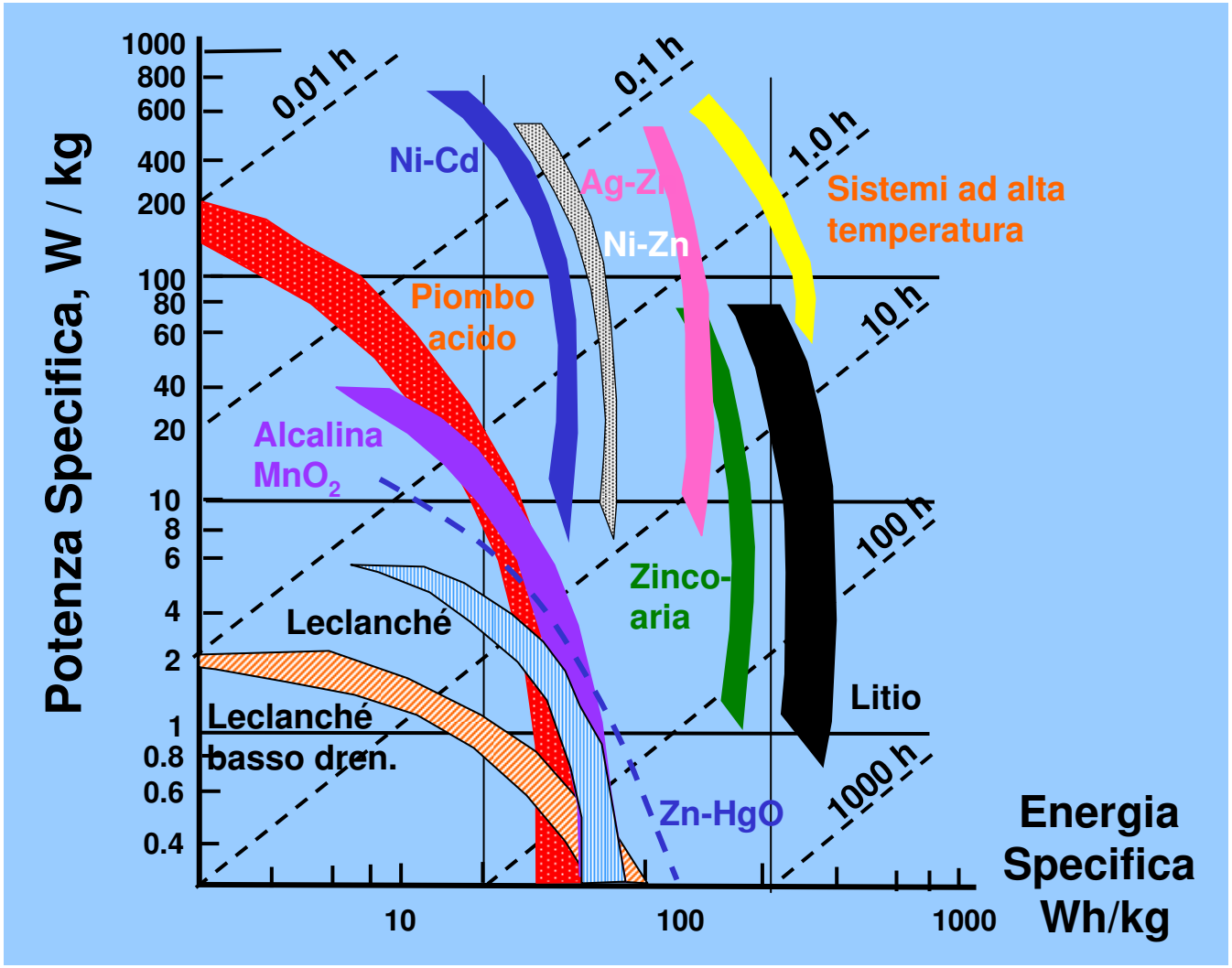
Batteria a idruro Ni-Me, $\Delta E = 1.25$ V

Anodo: $Me + xH_2O + xe^- \rightarrow MeH_x + xOH^-$

Catodo: $NiOOH(s) + H_2O(l) + e^- \rightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(aq)$

Batterie al Litio, $\Delta E = 3.0$ V

Prestazioni delle Batterie



Corrosione di Metalli

La Corrosione è un processo che porta **all'ossidazione di un metallo** da parte di un agente ossidante (con formazione di ioni del metallo).

$$M_{(s)} + Ox \rightarrow M^{n+} + Red$$

$Ox = H^+, H_2O, O_2 \ldots E_{ox/Red} > E_{M^{n+}/M}$

Agenti ossidanti comuni sono gli acidi (H^+) e l'O_2 e (per metalli molto elettropositivi) l'H_2O, ma in ambienti "chimici" molte sono le specie in grado di corrodere i metalli.

La **corrosione** da Ossigeno è particolarmente importante.

$$x\,M_{(s)} + y/2\,O_2 \rightarrow M_xO_y \qquad \Delta G°_f \text{ e } \Delta H°_f << 0 \text{ kJ/mol}$$

$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$	$E^0 = -0.45V$
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$	$E^0 = -0.76V$
$Al^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Al(s)$	$E^0 = -1.66V$
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$	$E^0 = -2.37V$
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	$E^0 = 1.23V$

$\Delta G° < 0$

Passivazione - Anodizzazione

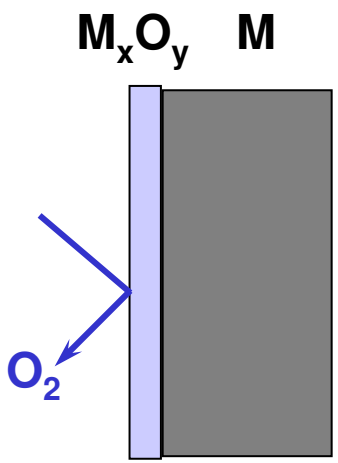
L'ossidazione di un metallo è un processo eterogeneo (esotermico e spontaneo) e porta alla formazione di ossidi a partire dalla superficie a contatto con latmosfera gassosa, dove è presente l'ossigeno.

L'ossidazione superficiale (pochi Å) di un metallo è in realtà un ottimo metodo di protezione del metallo se lo strato di ossido è compatto e/o poco solubile (passivazione), prevenendo la diffusione dell'ossigeno.

In alcuni casi si favorisce la formazione di tali ossidi con ossidazioni elettrochimiche per garantire una barriera protettiva profonda (Al anodizzato).

I metalli che formano ossidi poco compatti sono facilmente corrosi.

Gli ossidi sono aggrediti da acidi con formazione di ioni, con perdita dello strato di passivazione.



Corrosione Galvanica del Ferro

L'ossidazione del Ferro da parte dell'ossigeno è molto spontanea e forma ossidi poco compatti poco protettivi verso la corrosione.

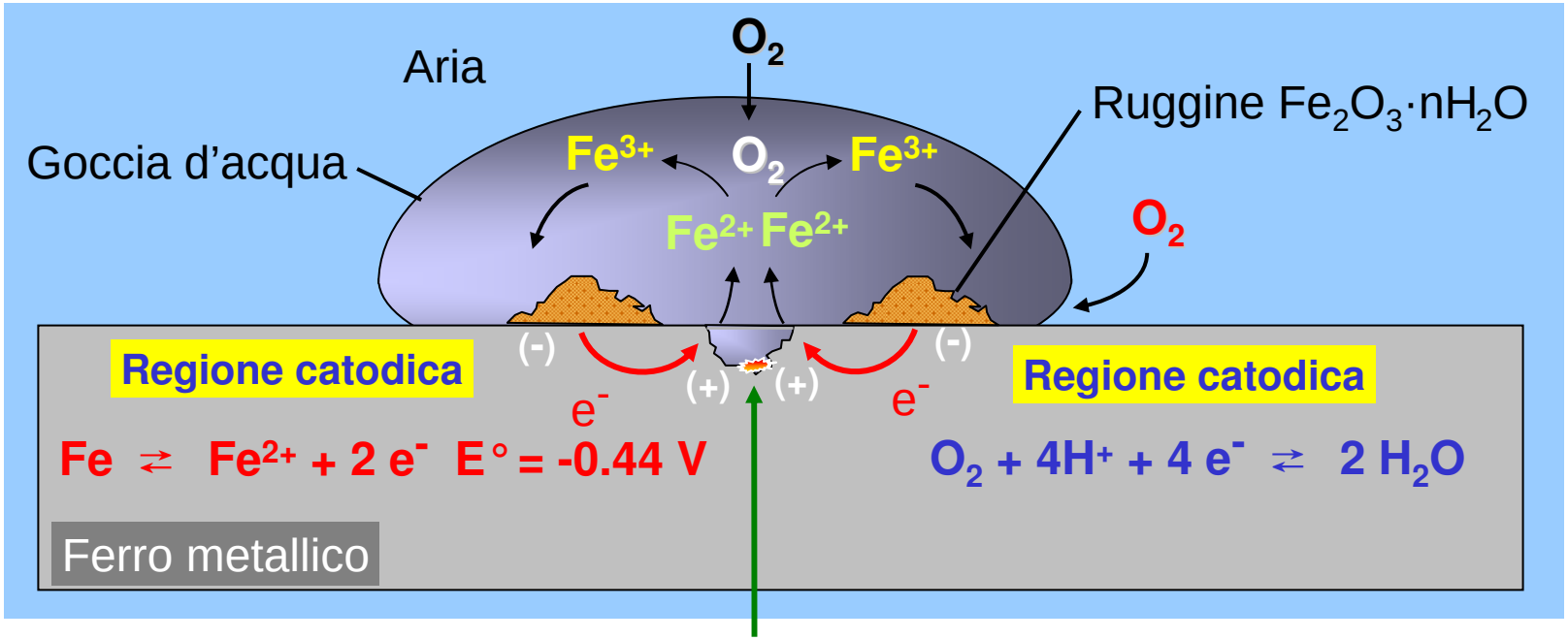
$$2\,Fe_{(s)} + 3/2\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \qquad \Delta G^\circ_f = -177.4\ kJ/mol$$

Il Fe in polvere è infiammabile all'aria, ma in oggetti di dimensioni discrete il processo è lento. L'eterogeneità del sistema e le basse temperature lo rendono relativamente stabile nel tempo. In presenza di H_2O però la corrosione si accelera. Il fenomeno è attivato dalla presenza di metalli più nobili (impurezze di Cu, Sn) (corrosione galvanica) per creazione di una pila cortocircuitata.

$$2\,Fe_{(s)} + 3/2\,O_2 + nH_2O \rightarrow Fe_2O_3{\cdot}nH_2O\ (xCO_2)$$

Reazione generica di corrosione del Fe

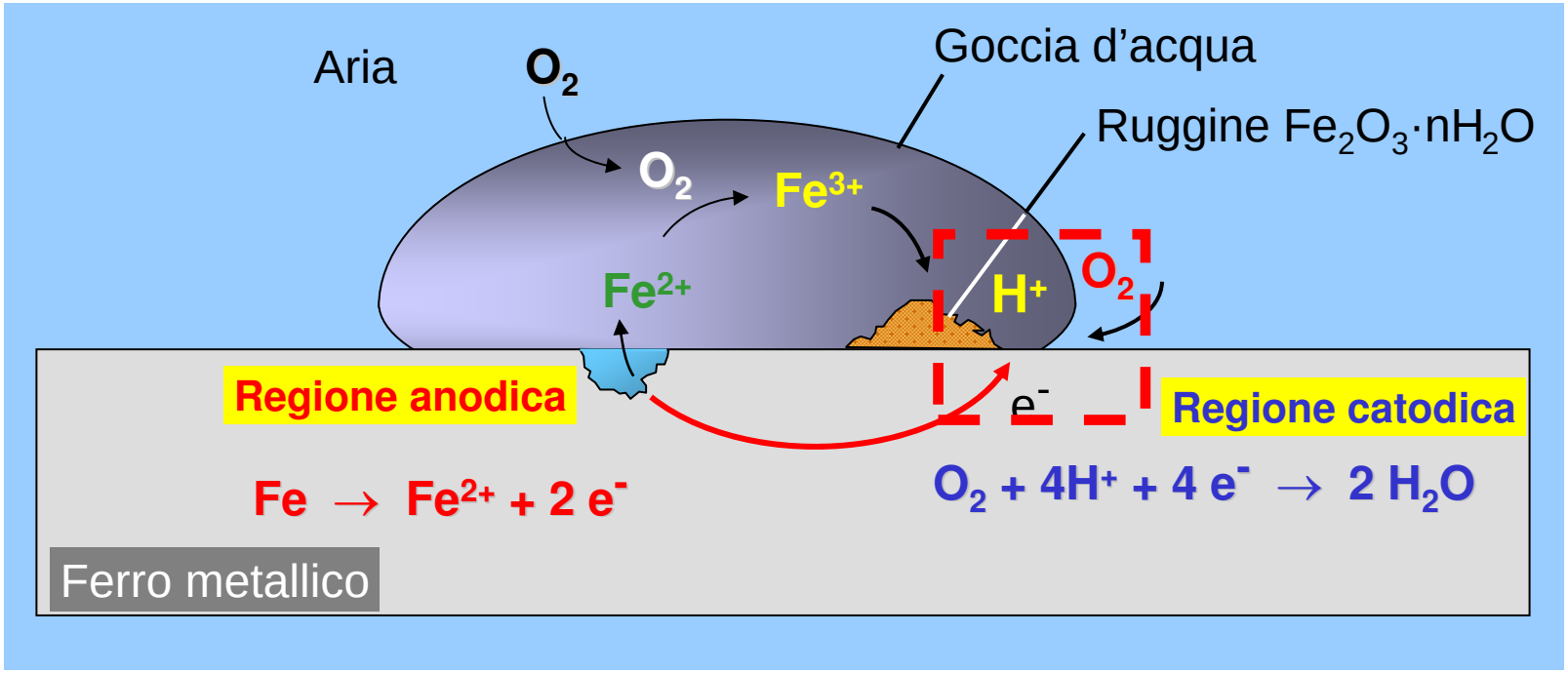
Corrosione Galvanica (Impurezze Nobili)



$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

$$2Fe^{3+}(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) + 6H^+(aq)$$

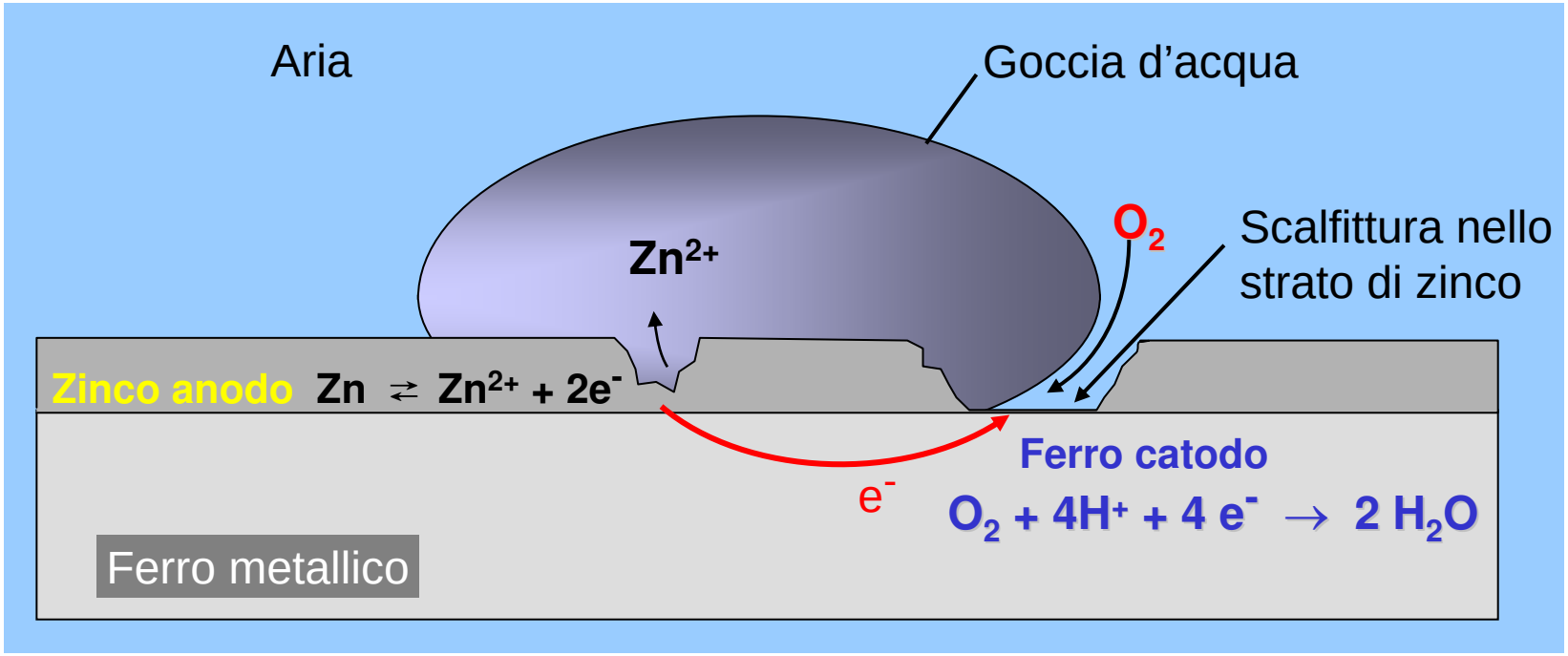
Corrosione per Aerazione Differenziale



$$4Fe^{2+}(aq) + O_2(g) + 4H^+(aq) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(l)$$

$$2Fe^{3+}(aq) + 4H_2O(l) \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O(s) + 6H^+(aq)$$

Corrosione/Protezione (Zinco su Ferro)



Lo strato protettivo di Zinco depositato sulla superficie del ferro una volta intaccato in superficie e messo a nudo il ferro si corrode preferenzialmente rispetto a quest'ultimo essendo a potenziale redox inferiore (E°= -0.77 V (Zn) vs. E°= - 0.44 V (Fe)).

Protezioni contro la Corrosione

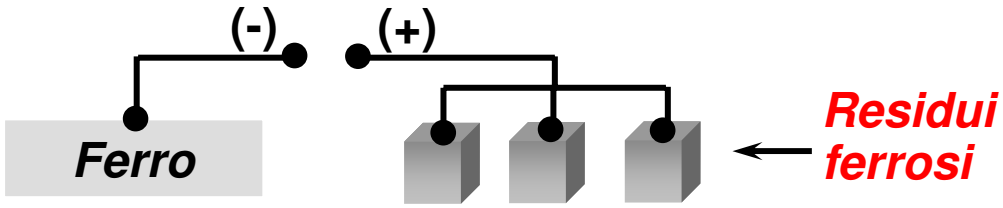
Per proteggere il ferro e gli altri metalli dalla corrosione si opera sulla superficie del metallo con le seguenti modalità :

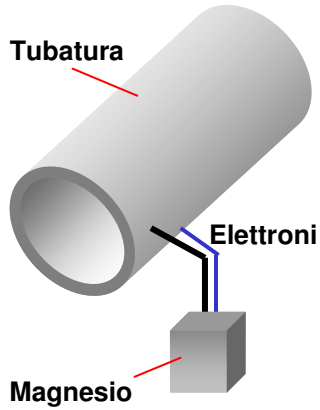
1) ricoperture metalliche
   - **con metalli meno nobili che si passivano (zincature)**
   - **con metalli più nobili (ramatura, stagnatura, argentatura). Se il metallo sottostante è a contatto con l'aria la corrosione si accelera.**

2) ricoperture non metalliche (vernici, materie plastiche, smalti, minio

3) inibitori di corrosione (sostanze varie che si adsorbono sulla superficie del metallo rallentandone la corrosione)

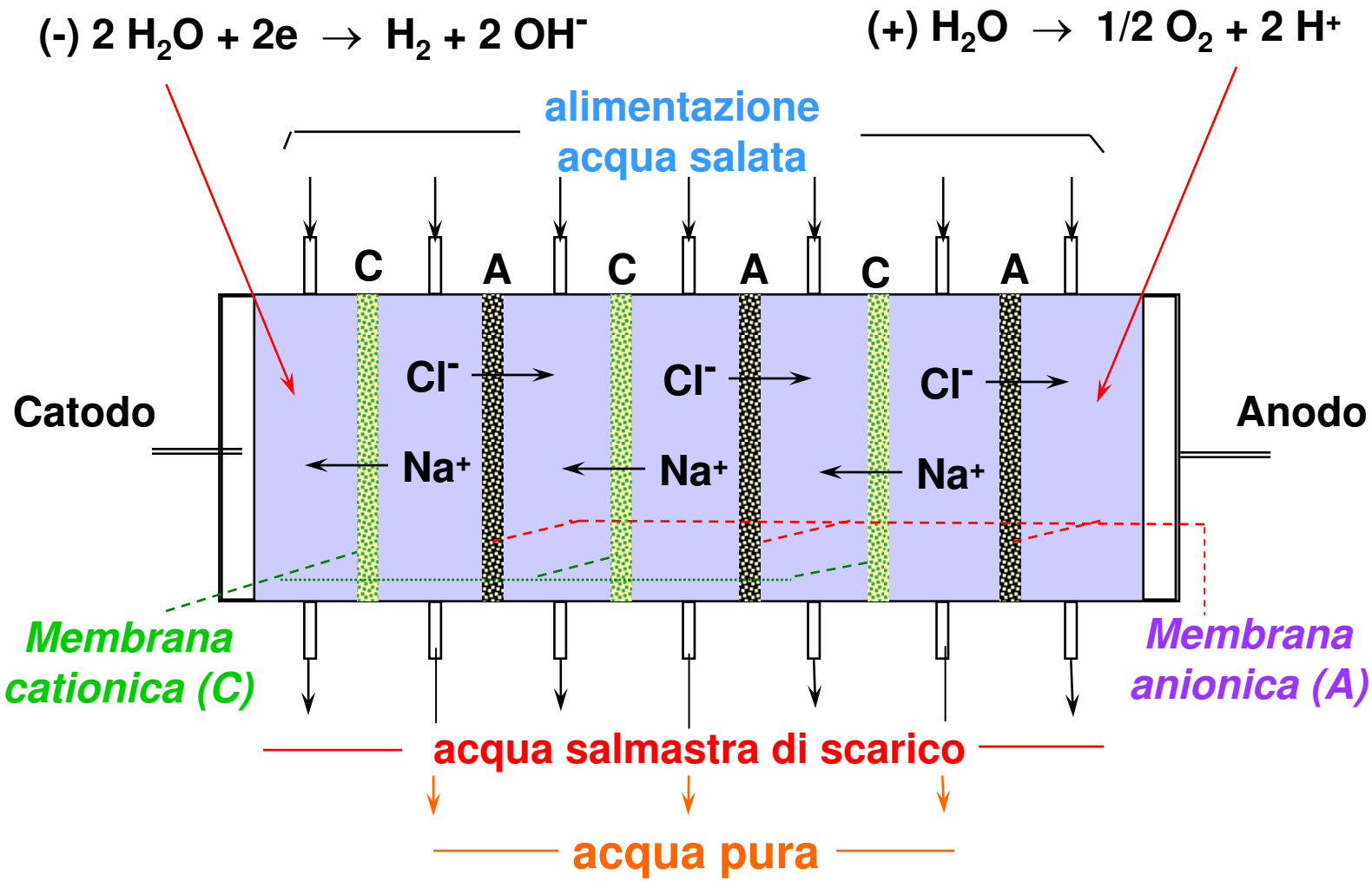
4) protezione catodica. (Stabilisce una d.d.p. tra il manufatto in metallo e dei blocchi metallici interrati vicino; con metalli meno nobili non si eroga d.d.p.).





5) protezione anodica. (Si mantiene la struttura metallica ad un adatto potenziale (di Flade) nella zona di passivazione del metallo.

Elettrodialisi



POLITECNICO DI MILANO

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI (Classe A13)

"Didattica e Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica"

Elettrochimica: Elettrodi e Pile

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
https://corsi.chem.polimi.it/citterio/

Argomenti

1. Reazioni Redox
   - Bilancio delle reazioni di ossidazione-riduzione, Disproporzione
2. Celle Elettrochimiche
   - Celle Galvaniche ed Elettrolitiche
   - Leggi di Faraday
3. Variazione di Energia Libera, Potenziali Elettrodici e Voltaggio di Cella
   - Potenziali Elettrodici - stabilità dell'acqua
   - Equazione di Nernst - attività, stati standard, effetti di concentrazione
4. Processi Elettrolitici Industriali
   - Produzione Cloro-soda
   - Elettrodeposizione di metalli -*Al, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ag, Au,* ecc.
5. Batterie e Celle a Combustibile
   - Batterie Primarie - Pila Leclanché
   - Batterie Secondarie - Al Piombo, Nichel-Cadmio, Celle a combustibile
6. Corrosione e sua Prevenzione
   - Passivazione - Galvanizzazione

Tipi di Processi

- energizzati elettricamente (Faradaici indotti)

  Energia Elettrica $\xrightarrow{\text{Celle Elettrolitiche}}$ **Energia Chimica**

- che producono energia elettrica (Faradaici non-indotti)

  Energia Chimica $\xrightarrow{\text{Celle Galvaniche}}$ **Energia Elettrica**

- redox accoppiati:
  - **Processi a trasferimento elettronico omogeneo; p.es. Fe^{2+} + O_2**
  - **Processi eterogenei 'a potenziale misto' - p.es. corrosione**
- indotti da campi elettrici (non-Faradaici) :
  - p.es **processi di deposizione e separazione elettroforetica**

Reazioni Elettrochimiche

- **trasferimento elettronico (ET) con reagenti e prodotti solubili**:
  $Fe^{+3} + e^- \rightleftarrows Fe^{+2}$
- **deposizione catodica di metalli:** $Zn^{+2} + 2e^- \rightleftarrows Zn$
- **dissoluzione anodica:** $Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e^-$
- **formazione di ossido (composto metallico):**
  $2\,Al + 3\,H_2O \rightleftarrows Al_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$
- **svolgimento di gas**: $2\,Cl^- \rightleftarrows Cl_2 + 2\,e^-$
- **trasformazione di superficie**:
  $PbO_2 + 3\,H^+ + HSO_4^- + 2\,e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,H_2O$
- **riduzione di gas in elettrodi a diffusione di gas**:
  $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftarrows 2\,H_2O$
- **ET organico con relativa chimica**:
  $2CH_2{=}CHCN + 2H_2O + 2e^- \rightleftarrows (CH_2CH_2CN)_2 + 2OH^-$

Processi Elettrochimici Industriali

Elettrolisi - processi indotti elettricamente

- produzione cloro-soda *(c*a. 40 M ton./anno)
- elettrolisi di sali fusi per la produzione di *Al (c*a. 20 M ton./anno)
- elettrodeposizione / elettroraffinazione di metalli *(Zn, Cu, Ni, Au, Ag,* ecc.)
- elettrosintesi dell'adiponitrile per dimerizzazione riduttiva dell'acrilonitrile

Celle Galvaniche - processi indotti chimicamente

- Reattori per la produzione di energia elettrica
  - **batterie**
  - **celle a combustibile**
- reazioni elettrochimiche accoppiate spontanee 'cortocircuitate'
  - **corrosione**
  - **reazioni di cementazione / spostamento**

Processi non-faradaici indotti da campi elettrici

- **deposizione elettroforetica di pigmenti, elettroforesi capillare**

Consumi di Energia Elettrica in Processi Elettrochimici

(ca. 5 % del consumo totale mondiale di energia elettrica)

Prodotto(i)	U, Volt Cella / V	SEEC = *nF*U/3.6MΦ / kWh ton^{-1}	Scala* / ton yr^{-1}	Impiego di Potenza / GW	riduz. 0.1 V equivale a: / MW
Cl_2 + NaOH	*ca.* 3	*ca.* 2800	45.3·10^6	14.5	482
Al	*ca.* 4.6	*ca.* 15000	22.2·10^6	38	826
Zn (+ O_2)	*ca.* 3.3	*ca.* 3300	7.8·10^6	2.9	89
Cu (+ O_2)	*ca.* 2.5	*ca.* 2500	0.2(11.9·10^6)	0.68	27

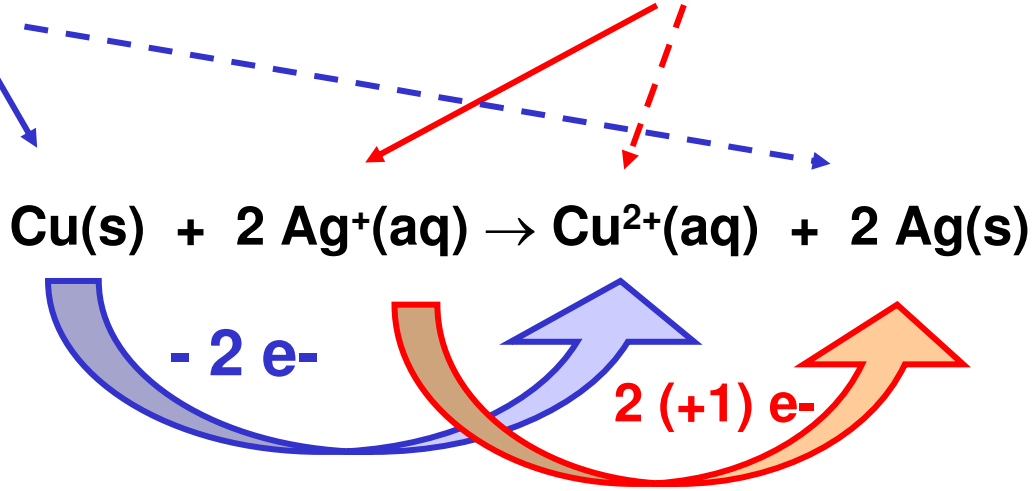
1.5·10^9 Nm^3 *O_2 / anno*

* *Fonte: J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3924-3947.

Reazioni di Trasferimento Elettronico

Perdono elettroni
Riducenti (o forma ridotta)

Acquistano elettroni
Ossidanti (o forma ossidata)



Perdita di Elettroni = OSSIDAZIONE

Guadagno di Elettroni = RIDUZIONE

Le reazioni di trasferimento elettronico sono spesso (ma non sempre) veloci e in questi casi gli equilibri redox si instaurano rapidamente.

Bilanciamento delle Reazioni Redox

Una coppia di specie che sono correlate tra loro, una forma *(Red)* essendo la specie ridotta (i.e., stato di ossidazione inferiore) dell'altra *(Ox)*, è detta coppia redox, e viene indicata con la notazione *(Ox/Red)*:

$$Red \rightleftarrows Ox + ne^- \quad (1)$$

L'equazione (1) è detta semi-reazione redox e implica specie con diversi N_{ox}

L'accoppiamento di due semi-reazioni redox porta ad una reazione redox:

Ossidazione del rame metallico: $Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$ (2)

Riduzione degli ioni argento(I): $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag$ (3)

Reazione Redox Netta: $2Ag^+ + Cu \rightleftarrows 2Ag + Cu^{+2}$ (4)

In una reazione redox sia la carica che le masse si bilanciano.

Elettrochimica e Reazioni Redox

Gli elettroni non esistono liberi in soluzione acquosa. Perciò un ossidante acquista elettroni solo in presenza di una specie riducente a cui sottrarli. Una reazione redox é un sistema in cui la forma ossidata della prima coppia (Ox_1/Red_1) reagisce con la forma ridotta della seconda coppia (Ox_2/Red_2).

$$a\,Ox_1 + n'\,e^- \rightleftarrows d\,Red_1 \qquad K_1$$

$$b\,Red_2 - n\,e^- \rightleftarrows c\,Ox_2 \qquad K_2$$

Coppia di Semi-reazioni di ossido-riduzione

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 \rightleftarrows c\,Ox_2 + d\,Red_1$$

$$K_e = \frac{K_1}{K_2}$$

Reazione redox

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 \rightleftarrows c\,Ox_2 + d\,Red_1$$

$- n\,e^-$

$+ n'\,e^-$

$$K_e = \frac{[Ox_2]^c\,[Red_1]^d}{[Ox_1]^a\,[Red_2]^b}$$

Particolari Classi di Reazioni Redox

- **Semireazioni redox** : $MnO_4^- + 5e + 8\ H_3O^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$
  (coppia ox-red)
- **Reazioni elettrodiche**: anodo: $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$
  catodo: $2\ H_3O^+ + 2e \rightarrow 2\ H_2O + H_2\uparrow$
- **Reazioni di combustione**: (ossigeno come comburente)
  $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow 2\ H_2O + CO_2$
- **Corrosione** (ossidazione profonda di metalli con ossidanti (O_2))
  $4\ Fe + 3\ O_2 + 2n\ H_2O \rightarrow 2\ Fe_2O_3 \cdot nH_2O(s)\downarrow$
- **Passivazione** (protezione di metallo per ossidazione superficiale)
  $2\ Cr(s) + 3/2\ O_2(g) \rightarrow Cr_2O_3\ (s)$
- **Reazioni di polimerizzazione redox**

Disproporzione

Avviene quando una singola sostanza è instabile sia verso l'ossidazione che la riduzione.

Per esempio, la reazione complessiva:

$$2H_2O_2 \rightleftarrows 2H_2O + O_2(g)$$

è la somma di: $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightleftarrows 2H_2O$

e di $2H_2O_2 \rightleftarrows O_2(g) + 2\,H^+ + 2e^-$

Il clorato di Sodio, la sorgente di ClO_2 usata nella sbianca della carta, viene prodotto elettrolizzando (0-20℃) soluzioni acquose di cloruro di sodio in un reattore elettrochimico indiviso passando dall'ipoclorito:

Anodo: $2Cl \rightleftarrows Cl_2 + 2e^-$

Catodo: $2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_2 + 2OH^-$

Soluzione (Neutra): $Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows HOCl + Cl^- + H^+$

$HOCl \rightleftarrows {}^-OCl + H^+$

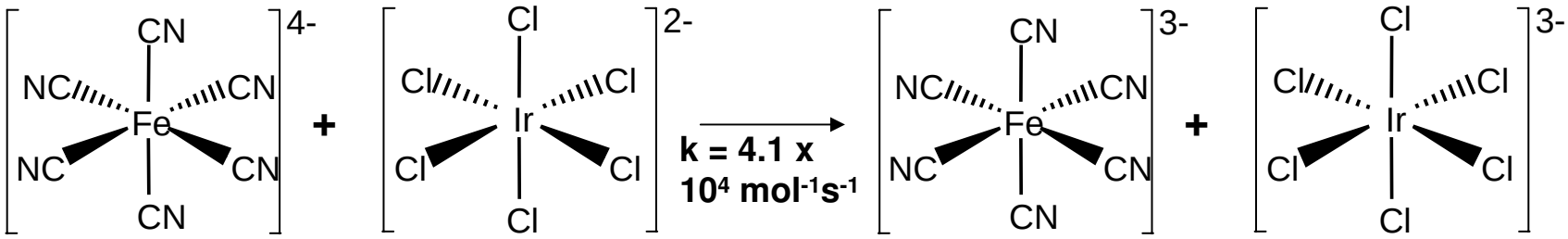
Reattore Chimico, 80℃: $2HOCl + {}^-OCl \rightleftarrows 2ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$

Due meccanismi di reazione

- "**Inner sphere**"
  - Richiede la formazione di specie bimetalliche interconnesse
  - sfocia nello stesso tempo in un trasferimento di legante
- "**Outer sphere**"
  - Non coinvolge leganti a ponte
  - trasferimento diretto di elettroni tra i centri metallici

Meccanismi di Reazione “Outer Sphere”

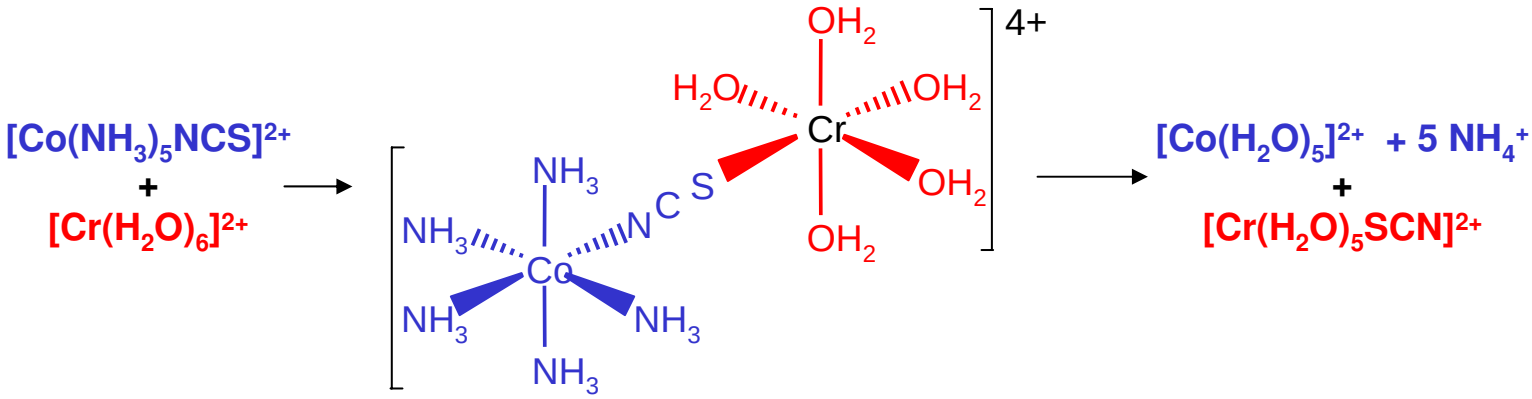
- Si identificano rapidamente quando non si verifica nessun trasferimento di leganti tra le specie
- Si individuano ancora più facilmente quando i complessi sono inerti nelle sostituzioni di legante
- Vale l’approssimazione di Born Oppenheimer
  - Gli elettroni si muovono più velocemente dei nuclei
  - La riorganizzazione dei complessi si può considerare in una fase separata dal trasferimento elettronico
- Sono interpretati mediante l’Equazione di Marcus



Reazioni "Inner Sphere"

- Richiedono la presenza di leganti a ponte
  - Leganti con coppie elettroniche multiple da donare

- La velocità del trasferimento elettronico dipende dal legante presente



Effetto Cinetico del Cambio di Legante

La riduzione del esamminocobalto(3+) da parte dell'esaquocromo(2+) avviene lentamente (k = 10-3 M-1sec-1) con meccanismo "outer sphere".

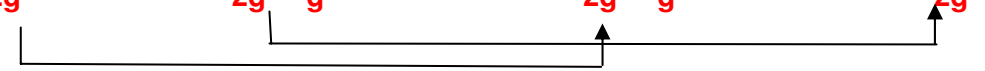
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \overset{H^+}{\rightleftarrows} [Co(H_2O)_6]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

t_{2g}^6 $t_{2g}^3 e_g^1$ $t_{2g}^5 e_g^2$ t_{2g}^3

Ma, se un legante ammoniaca sul Co(III) viene sostituito con un Cl^-, la reazione ("inner sphere") si accelera molto (k = 6 x 105 M-1 sec-1).

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \overset{H^+}{\rightleftarrows} [Co(H_2O)_5Cl]^{3+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 5NH_4^+$$

t_{2g}^6 $t_{2g}^3 e_g^1$ $t_{2g}^5 e_g^2$ t_{2g}^3



Fasi delle Reazioni “Inner Sphere”

- Formazione del Complesso a ponte

$$M^{II}L_6 + XM^{III}L_5' \rightarrow L_5M^{II}\text{-}XM^{III}L_5' + L$$

- Trasferimento Elettronico

$$L_5M^{II}\text{-}XM^{III}L_5' \rightarrow L_5M^{III}\text{-}XM^{II}L_5'$$

- Decomposizione nei Prodotti Finali

$$L_5M^{III}\text{-}XM^{II}L_5' \rightarrow \text{prodotti } L_5M^{III}\text{-}X + M^{II}L_5'$$

Stadio Determinante la Velocità (“rds”)

- Normalmente lo stadio del trasferimento elettronico
- Però anche la formazione del complesso a ponte può limitare la velocità
- Nei casi in cui il trasferimento elettronico è “rds”
  - Una buona coniugazione può fornire una vie preferenziale per il trasferimento
- Studiate tramite la costruzione di sistemi a leganti a ponte come modelli

Definizioni

1. ***Anodo*** - un conduttore di elettroni (metallo o semiconduttore) sul quale avviene l'ossidazione, p.es. uno stato ridotto *Red* (Cl^-) inietta elettroni all'interfaccia anodo/elettrolita in un anodo e si ossida allo stato *Ox* (Cl_2).

   Per es. anodo, $2\ Cl^-(aq) \rightleftarrows Cl_2(g) + 2\ e\text{-}$ (anodo, *Ti /RuO$_4$)*

2. ***Catodo*** - un conduttore di elettroni su cui avviene l'ossidazione, p.es. uno stato ossidato *Ox* (Zn^{2+}) viene convertito in uno stato ridotto *Red* (Zn) da parte degli elettroni iniettati dal un catodo all'interfaccia catodo/elettrolita.

   Per es. catodo, $Zn^{2+}(aq) + 2\ e^- \rightleftarrows Zn(s)$

3. ***Cella Elettrolitica*** - un reattore, composto al minimo da un anodo, un catodo ed un elettrolita che conduce ioni, in cui l'*energia elettrica viene convertita in energia chimica* da parte di corrente elettrica applicata.

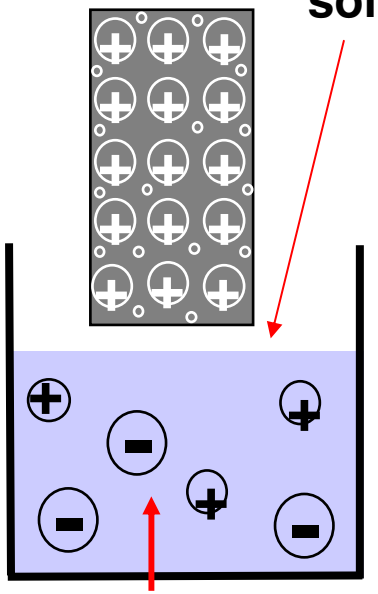
   Per es. produzione di Cloro-soda (Cl_2 + *NaO*H)

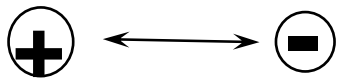
4. ***Cella Galvanica*** - un reattore, composto al minimo da un anodo, un catodo e un elettrolita che conduce ioni, in cui l'*energia chimica viene convertita in energia elettrica* e questa fluisce in un circuito esterno.

   Per es. Batterie - primarie e secondarie (ricaricabili)

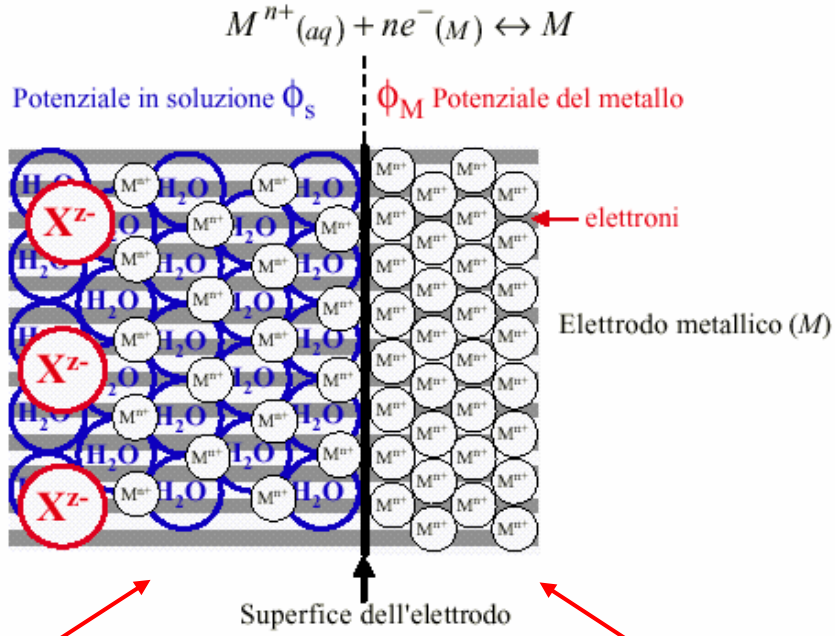
Elettrodi

(Sistemi bifasici costituiti da conduttori di prima e seconda specie [DE])





Differenza di potenziale all'interfase



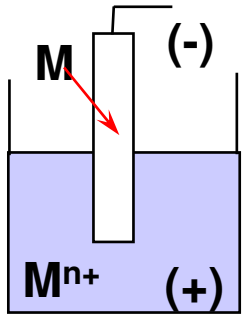
Eccesso di ioni positivi accumulati nel conduttore di 2ª specie.

Eccesso di elettroni accumulati nella banda di conduzione di M.

Tipologie di Elettrodi

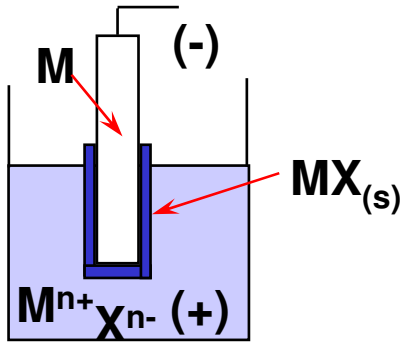
Elettrodi di 1ª specie :

a) metallo



Elettrodi di 2ª specie :

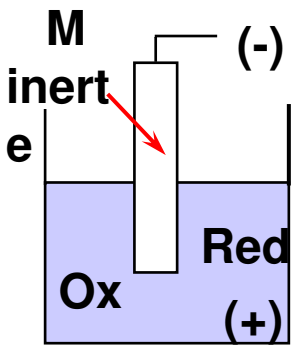
a) metallo + sale del metallo insolubile



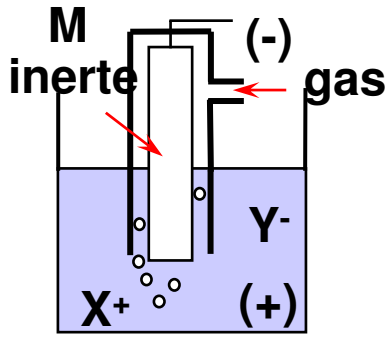
sale poco solubile depositato sul conduttore

Elettrodi Ox-red

(a metallo inerte)

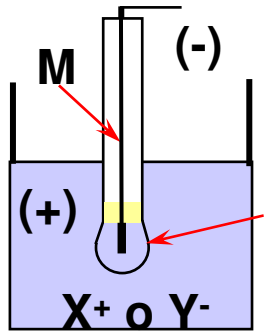


Elettrodi a gas



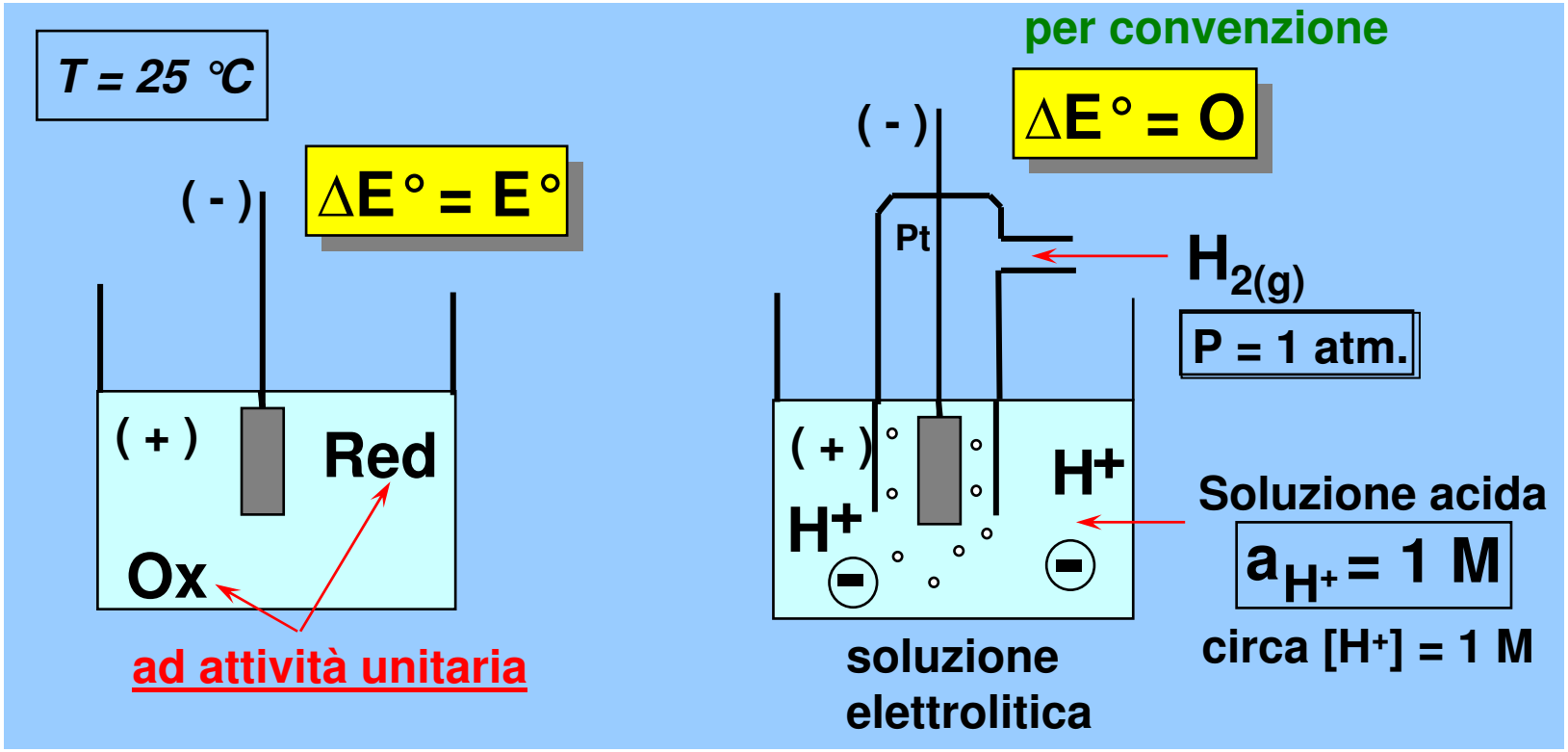
Elettrodi a membrana

(ionesensibili)



membrana o vetro permeabile agli ioni

Elettrodi Standard e Elettrodo a Idrogeno



Semreazione redox :

$Ox + n\,e^- \rightleftarrows Red$

Semireazione redox :

$2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows H_{2\,(g)}$

A T, P costanti : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = (U + PV) - T\Delta S$

Dalla 1ª legge: $\Delta U = q + L = q + L_{elet.} - P\Delta V$

$$\Delta G = q + L_{elet.} - T\Delta S$$

Per condizioni reversibili : $q = q_{rev.} = T\Delta S$

e

$$\Delta G = L_{elec., rev.}$$

Ciò corrisponde al lavoro massimo che si può ottenere da una cella galvanica che opera reversibilmente. Quando passano reversibilmente (cioè una corrente infinitamente piccola) *n* moli di elettroni (nF / C mol^{-1}) nel circuito esterno connesso alla cella galvanica con un voltaggio di cella reversibile E_{rev} *si avrà:*

$$\Delta G = L_{elec., rev.} = -nF\ \Delta E_{rev}$$

Potenziali Elettrodici

I potenziali elettrodici sono grandezze *intensive*, ed infatti, essi sono il quoziente di due grandezze *estensive*: ΔG e F.
Questa equazione permette di determinare direttamente le variazioni di energia libera ($\Delta G°$) e perciò le energie libere di formazione da misure di potenziali di celle reversibili. In alternativa, si può calcolare $\Delta G°$ *per* una particolare reazione dalle energie libere standard di formazione $\Delta G°_f$ delle varie specie coinvolte, con gli appropriati fattori stechiometrici, e deducendo quindi i potenziali:

$$E° / V = - \frac{\Delta G° \ (J \ mol^{-1})}{96485 \ n}$$

Per reazioni spontanee e lavoro elettrico fatto *dalla* cella galvanica:

$$\Delta E_{rev} > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G < 0$$

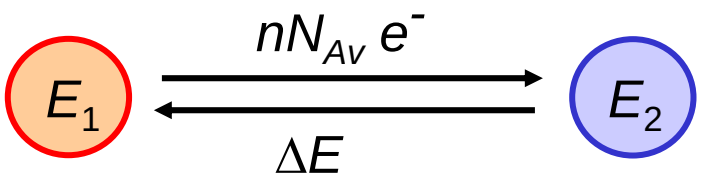
Per reazioni anti-spontanee e lavoro elettrico fatto *sulla* cella elettrolitica:

$$\Delta E_{rev} < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G > 0$$

Per condizioni irreversibili, quando fluisce corrente, si otterrà meno lavoro, a seguito delle perdite di potenziale nelle resistenze.

Lavoro Elettrico, Carica e Differenze in Potenziali

Se si prende in esame il lavoro elettrico fatto nel muovere una mole di carica infinitamente lentamente tra 2 punti con potenziali E_1 e E_2 :



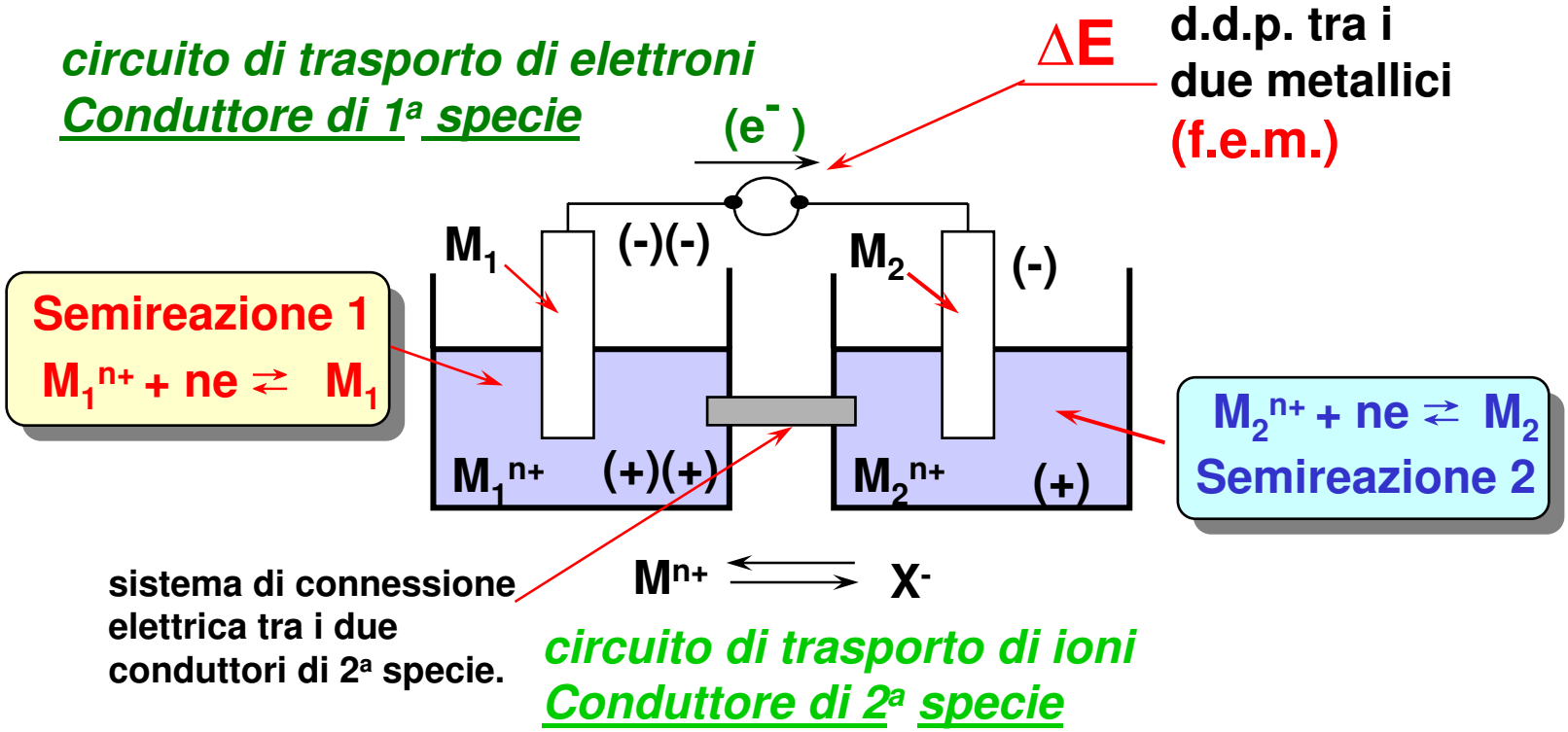
$$L_{elettrico} / \text{J mol}^{-1} = -(E_1 - E_2)\ (\text{V})\ nN_{Av}\ e^-\ (\text{A s mol}^{-1})$$

$$L_{elettrico} / \text{J mol}^{-1} = -\ \Delta E\ (\text{V})\ nF\ (\text{A s mol}^{-1})$$

Segno negativo - convenzione del lavoro fatto dal sistema - cella galvanica

Per celle elettrolitiche, ΔE è negativo, L_{elet} è positivo - lavoro fatto sul sistema

Accoppiamento di Elettrodi (PILE Chimiche)



Reazione redox complessiva	$M_1^{n+} + M_2 \rightleftarrows M_2^{n+} + M_1$

Potenziale di Cella

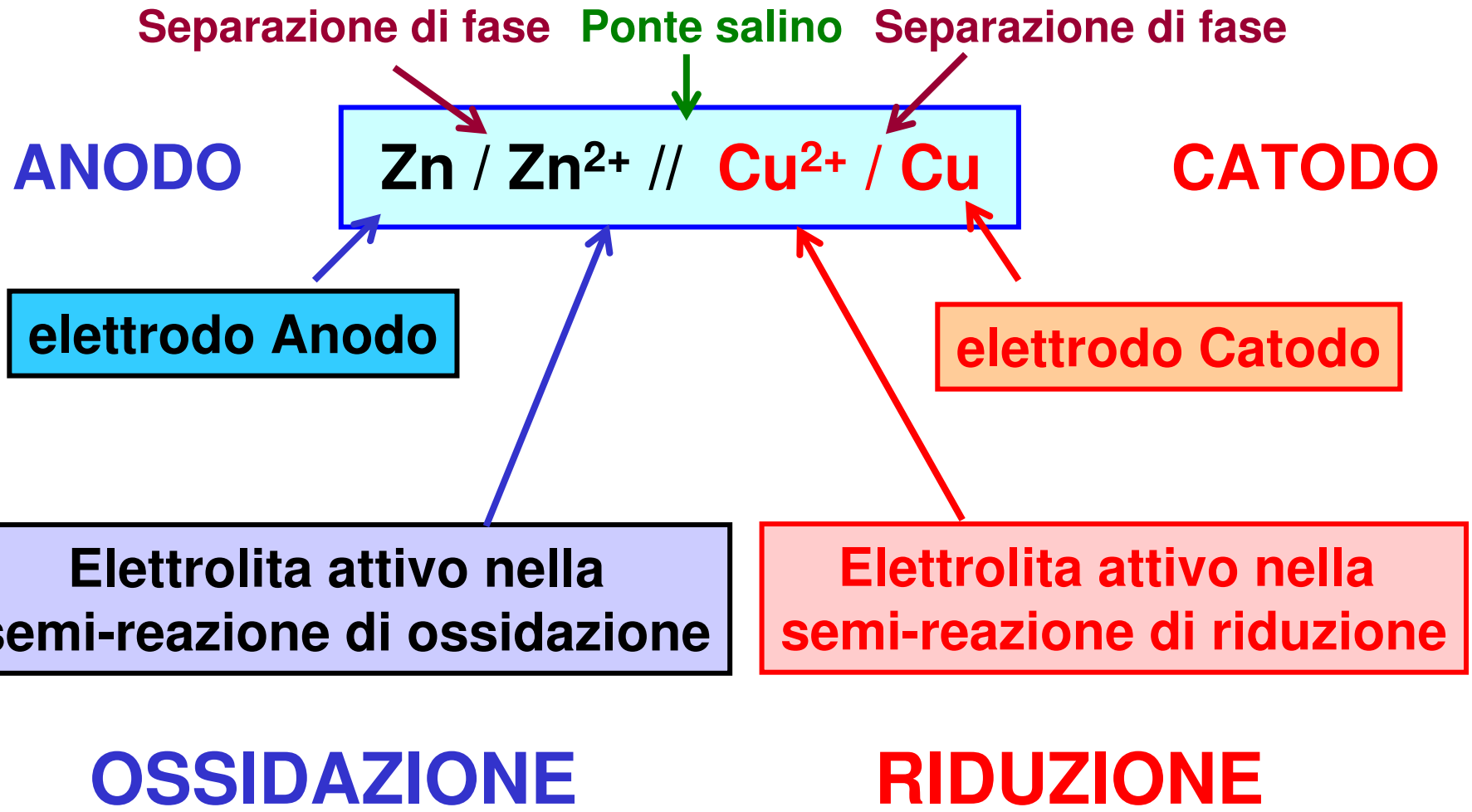
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
ANODO

$2e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$
CATODO

Gli elettroni sono "trascinati" dall'anodo al catodo dalla forza elettromotrice o **emf**.

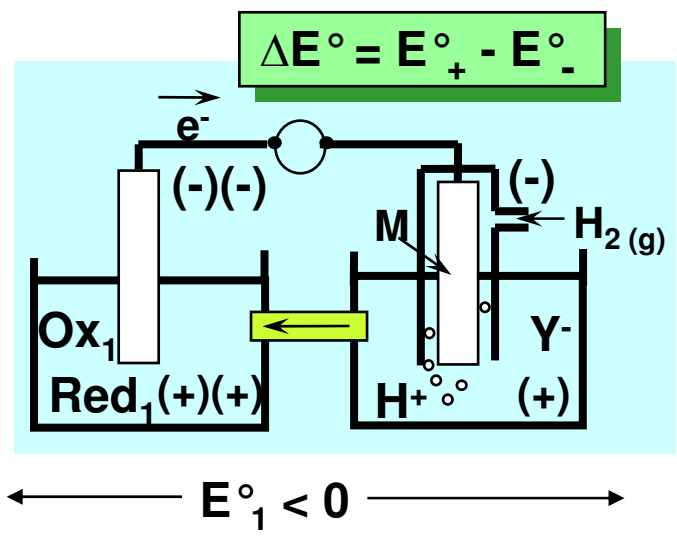
Per la cella Zn/Cu, ciò è indicato dal **voltaggio** di 1.10 V a 25°C e quando $[Zn^{2+}]$ e $[Cu^{2+}] = 1.0$ M.

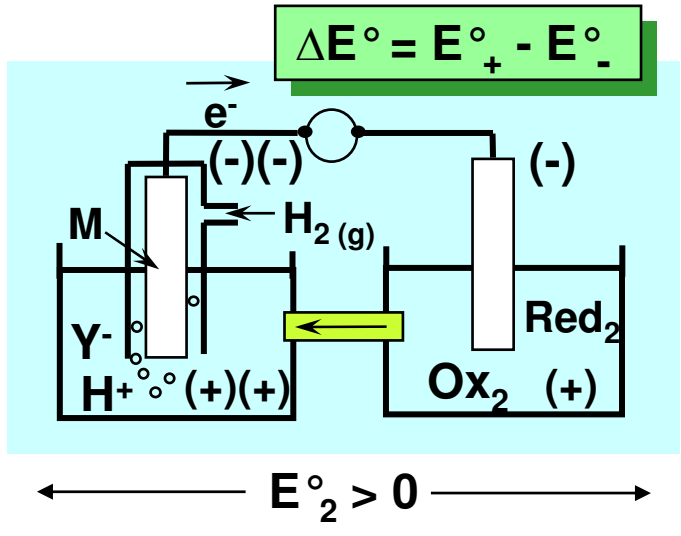
Notazione Standard delle Pile

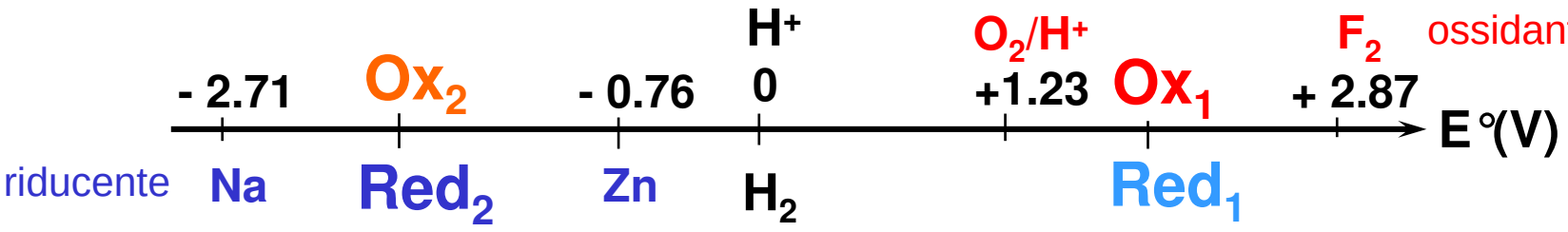


Potenziali Redox e Serie Elettrochimica

L'accoppiamento di un semielemento standard ad idrogeno (E° = 0) con un elettrodo standard di qualsiasi altra coppia redox fornisce una pila che permette una facile misura della d.d.p.. Tale valore è il potenziale redox standard di quella coppia [E°(ox/red)]. Si assume per convenzione come segno quello della polarità dell'elettrodo.





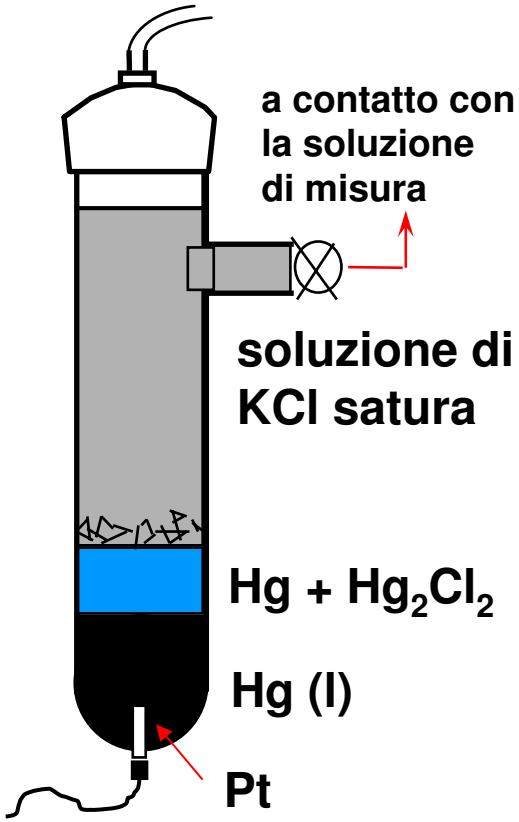


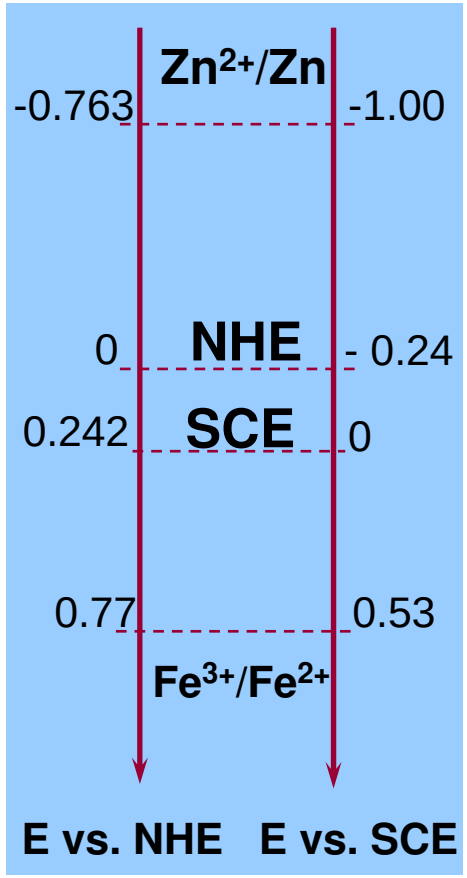
Serie Elettrochimica dei Potenziali (Relativi) di Riduzione $E_{Ox/Red}$ (SHE) / V

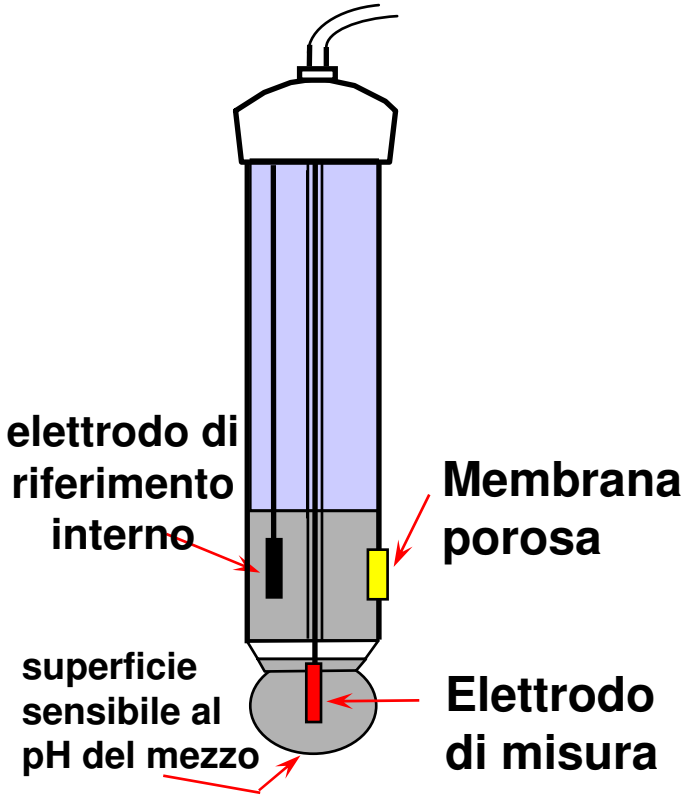
$\Delta G° / J\ mol^{-1} = -nFE° / C\ mol^{-1}\ V$

E^0 (SHE) /	V	Reazione: $O + ne^- = R$
E^0 $(PbO_2/PbSO_4)$	1.632	$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$
E^0 (Cl_2/Cl^-)	1.395	$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-$
E^0 (O_2/H_2O)	1.229	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
E^0 (Fe^{3+}/Fe^{2+})	0.775	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
E^0 (Cu^{2+}/Cu)	0.334	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
El. a calomelano (SCE)	0.245	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$(sat.)
Sempre più ossidanti verso H_2 ↑		
El. a Idrogeno (SHE)	**0**	$2H^+ + 2e^- = H_2(g)$
Sempre più riducenti verso H^+ ↓		
E^0 $(PbSO_4/Pb)$	-0.3	$PbSO_4 + H^+ + 2e^- = Pb + HSO_4^-$
E^0 (Fe^{2+}/Fe)	-0.474	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
E^0 (Zn^{2+}/Zn)	-0.763	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$
E^0 (Mn^{2+}/Mn)	-1.182	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$
E^0 (Al^{3+}/Al)	-1.676	$Al^{3+} + 3e^- = Al$
E^0 (Mg^{2+}/Mg)	-2.356	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$

Elettrodi di Riferimento e di Misura







Elettrodo a calomelano

SCE (Elettrodo di riferimento)

$$Hg_2Cl_{2(s)} + 2\ e^- \rightleftarrows 2\ Hg_{(l)} + 2\ Cl^-_{(id)}$$

Elettrodo a vetro

(per la misura del pH)

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftarrows H_{2(g)}$$

Calcolo del E^o_{cell}

Stabilire il potenziale di cella per la reazione di attacco dell'oro con acido nitrico e la costante di equilibrio della corrispondente reazione redox.

$$Au \rightleftarrows Au^{+3} + 3\,e^- \qquad E^o = -1.50\ V$$

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftarrows NO + 2\,H_2O \qquad E^o = 0.96\ V$$

$$Au_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} \rightleftarrows Au^{+3}_{(aq)} + NO_{(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad E^o_{cell} = -0.54\ V$$

$$\Delta G^o = -\,nFE^o_{cell} = -\,3\ mol\ (96500\ C\ mol^{-1})(-0.54\ J\ C^{-1})$$

$$= +156\,300\ J/mol\ Au$$

$$K_{eq} = \exp\left[\frac{-\Delta G^o}{RT}\right] = 4.0 \times 10^{-28} = \frac{[Au^{+3}]\,[NO]}{[NO_3^-]\,[H^+]^4}$$

$$[Au^{+3}] = 2.0 \times 10^{-14}\ M$$

Esempio di Utilità dell'Equazione:
$\Delta G^0 = -nFE^0$

1) $Cu^{2+} + 2e^- \underset{\text{ossidazione}}{\overset{\text{riduzione}}{\rightleftharpoons}} Cu$ $\qquad E^0_{Cu^{2+}/Cu}$

2) $2H^+ + 2e^- \underset{\text{ossidazione}}{\overset{\text{riduzione}}{\rightleftharpoons}} H_2$ $\qquad E^0_{H^+/H_2}$

1-2 $Cu^{2+} + H_2 \underset{\text{Ossidazione Cu}}{\overset{\text{riduzione } Cu^{2+}}{\rightleftharpoons}} 2H^+ + Cu$ $\qquad E^0$

$$\Delta G = \Delta G^0_{Cu^{2+}/Cu} - \Delta G^0_{H^+/H_2} = -2F\,(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{H^+/H_2}) = \Delta G^0{}_f\,(Cu^{2+})$$

$(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{H^+/H_2}) > 0$ $\quad \Delta G$ è negativo $\Rightarrow$ si prevede che gli ioni Cu^{2+} siano ridotti da H_2

In generale:

se $E_{Ox/Red} > 0$, si prevede che Ox sia ridotto a Red da H_2 *che si* ossida a H^+

se $E_{Ox/Red} < 0$, si prevede che Red sia ossidato a Ox da H^+ *che si* riduce a H_2

Determinazione della Costante di Equilibrio K_{eq} di Reazioni Redox dal $\Delta E°$

$$\Delta G^0 = -RT\ln K$$

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{RT}}$$

- Analizzare la reazione redox individuando le coppie
- Scrivere le semi-reazioni redox (vedi tabelle redox)
- Combinarle
- Stabilire il parametro n della reazione
- Valutare ΔE^0 per la reazione
- Determinazione K

Utilità dell'Equazione: $\Delta G = -nFE$ (2)

Reazione: Combustione dell'idrogeno - formazione dell'acqua

1) $O_2 + 4H^+ + 4e^- \underset{\text{ossidazione}}{\overset{\text{riduzione}}{\rightleftharpoons}} 2\,H_2O$ $\qquad E^0_{O_2/OH^-}$ (NHE) = 1.229 V

2) $4H^+ + 4e^- \underset{\text{ossidazione}}{\overset{\text{riduzione}}{\rightleftharpoons}} 2H_2$ $\qquad E^0_{H^+/H_2} = 0$ V

1-2: $O_2 + 2\,H_2 \underset{\text{Ossidazione } H_2O}{\overset{\text{riduzione } O_2}{\rightleftharpoons}} 2\,H_2O$; $\Delta G^0 = 2\times\Delta G^0_f\,(H_20)$ / J mol^{-1}

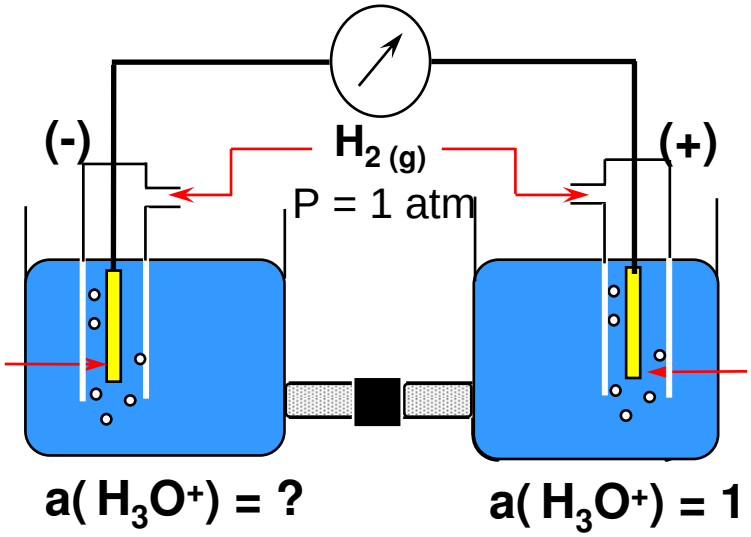
$$\Delta G^0 = -4F(E^0_{O_2/H_2O} - E^0_{H^+/H_2}) = 2\,\Delta G^0_f\,(H_2O) = 2\times(-237178\text{ J mol}^{-1})$$

$$\Delta G^0 = -RT\ln\frac{[O_2]\,[H_2]^2}{[H_2O]^2}$$

Determinazione Elettrochimica del pH

La reazione redox : $2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftarrows H_2$ può servire per misurare il pH di una soluzione in quanto il potenziare redox di un elettrodo basata su di essa è funzione del pH sulla base dell'equazione di Nernst.

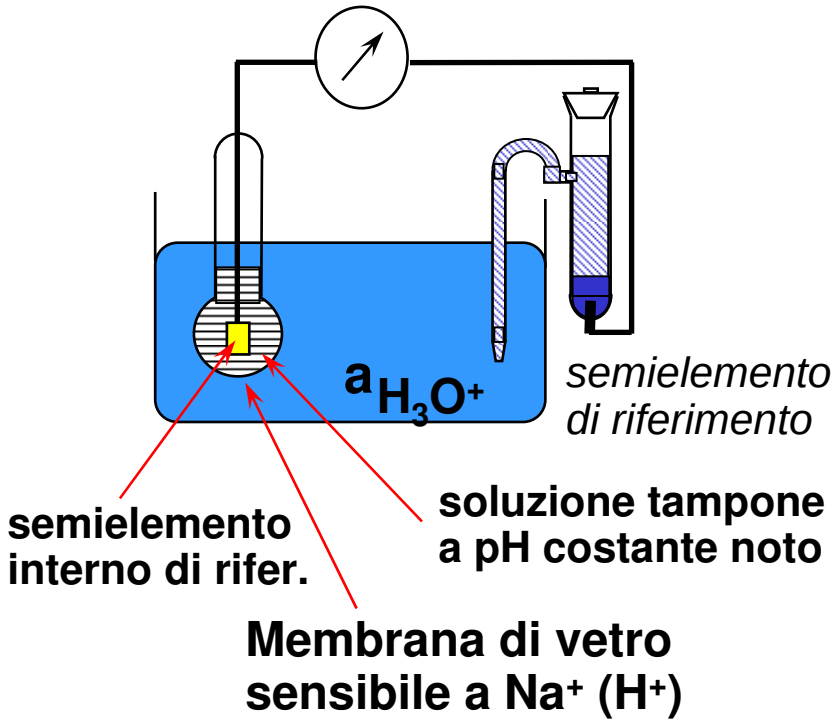
Misura con pila a concentrazione



$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + 0{,}059\ pH$$

$$\boxed{pH = (\Delta E / 0{,}059) + cost.}$$

Misura con elettrodo a vetro)



Determinazione Elettrochimica del pH (2)

Pt | H_2(1atm) H^+(? mol·l^{-1}) | | catodo Riferimento

$$E_{cella} = E_{H_2 \rightarrow H^+} + E_{rif}$$

$H_2(g) \rightarrow 2\ H^+(aq) + 2e^-$

$$E_{H_2 \rightarrow H^+} = E^0_{H_2 \rightarrow H^+} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

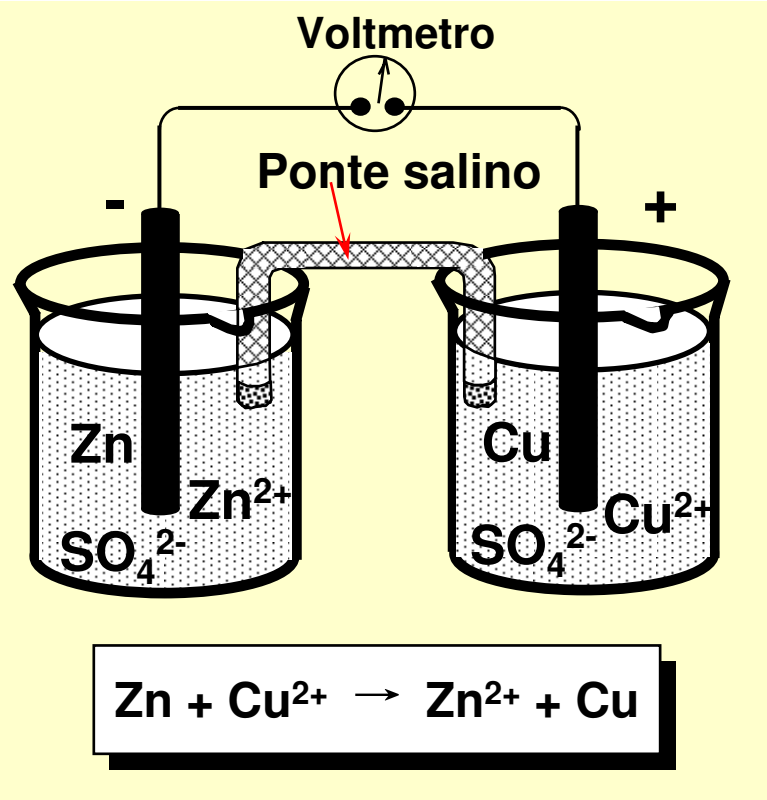
$$pH = \frac{E_{cella} - E_{rif}}{0.0592V}$$

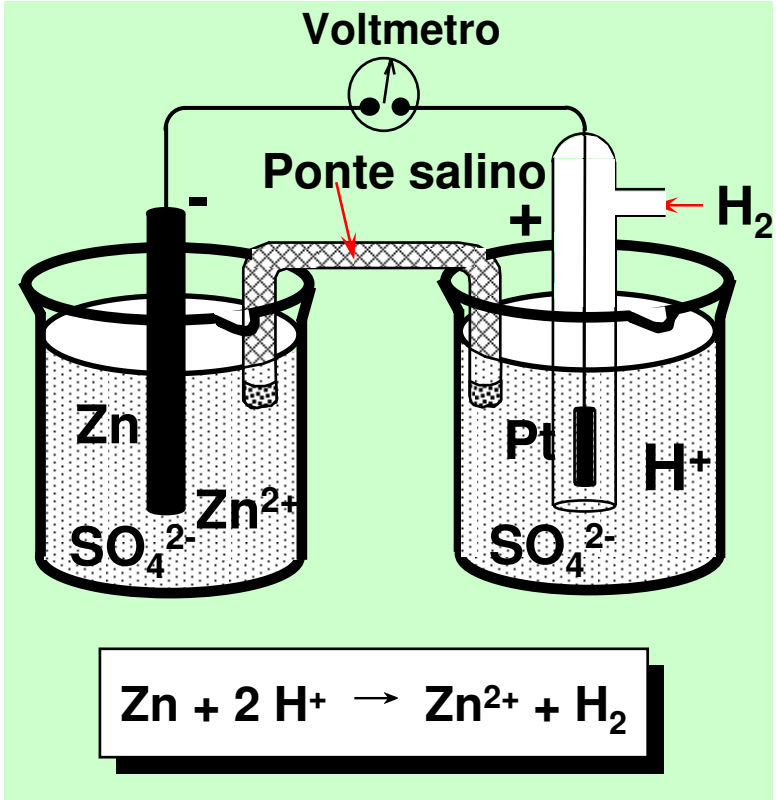
n = 2
$E^0 = 0$
P_H = 1 atm
-log[H^+] = pH

Pile e Reazioni Redox

Ad ogni reazione chimica redox è associabile una pila e viceversa.

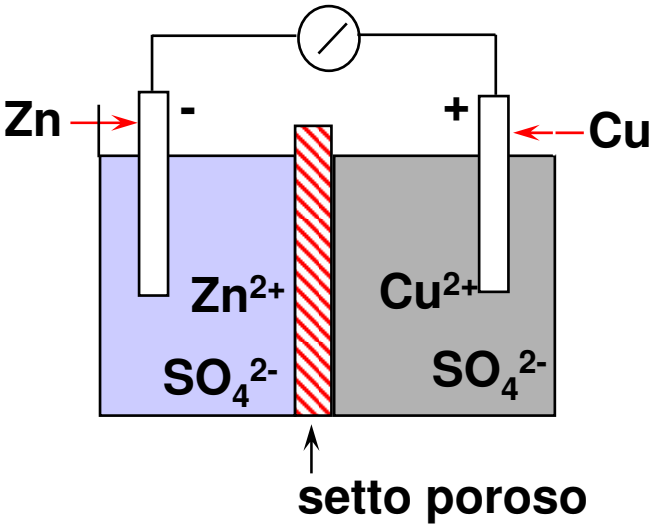
La giunzione elettrica tra i due semielementi si può realizzare mediante membrane, diaframmi o ponte salino (gel di materiale organico (agar) a soluzione salina concentrata).

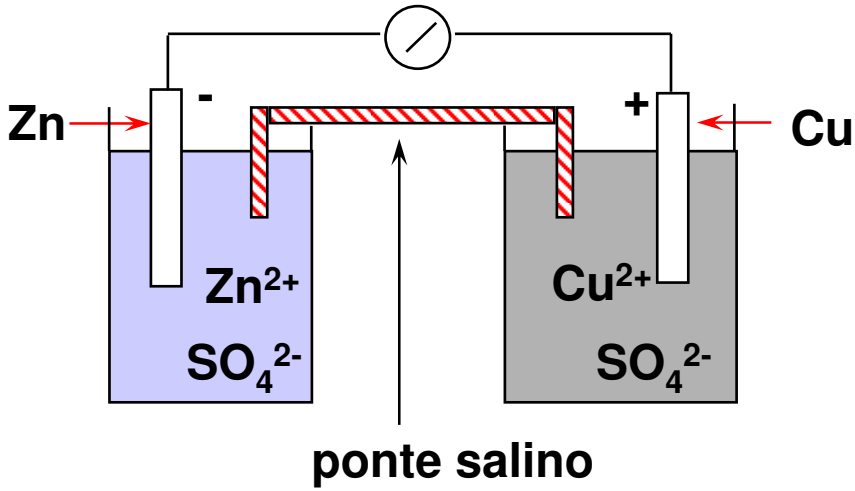


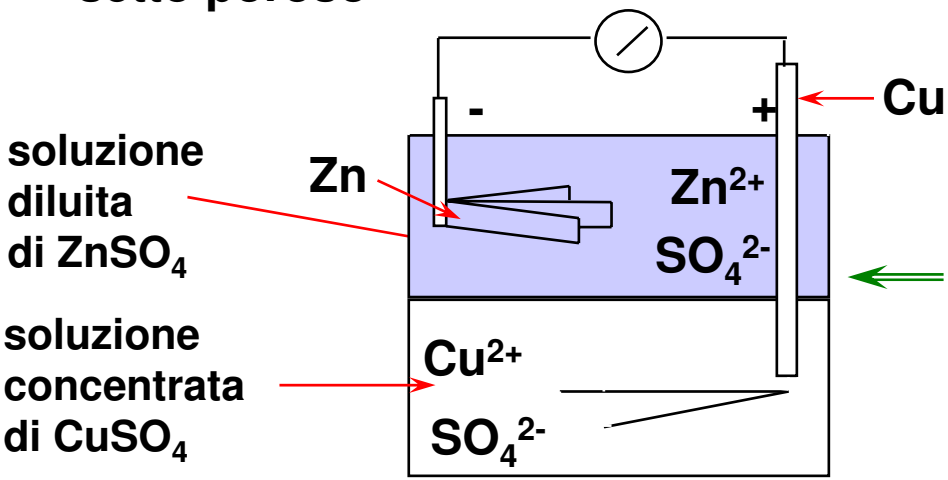


Cella (o pila) Daniell [Zinco/Rame]

Reazione redox su cui si basa : $Zn_{(s)} + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu_{(s)}$







soluzioni separate per gravità (diversa densità delle soluzioni non mescolate)

Esempi di Notazione Schematica di Pile

$M_1 \mid M_1^{n+} (a_1) \parallel M_2^{n+} (a_1) \mid M_2$	Pila di due elettrodi metallici con ioni del metallo a concentrazioni a_1 e a_2. La pila è standard ad attività unitarie degli ioni.
$M \mid H_2, H^+(a_1) \parallel H^+(a_2), H_2 \mid M$	Pila a concentrazione costituita da due elettrodi a metallo inerte (Pt) aventi ioni H^+ ad attività a_1 e a_2. La pila serve a fare misure elettrochimiche di pH.
$Fe \mid Fe^{2+} (a_1) \parallel OH^- (a_2), O_2 \mid M$	Pila chimica con un elettrodo di metallo e l'altro a metallo inerte e gas (ossigeno), è alla base del fenomeno della corrosione.

$Ag \mid AgCl_{(s)}, Cl^- (a_1) \parallel Fe^{2+}(a_2), Fe^{3+}(a_3) \mid Pt$

Pila chimica basata su di un elettrodo di seconda e uno di prima specie.

Potenziali Elettrodico e Legge di Nernst

Lavoro elettrico per spostare una carica "q" da una regione avente potenziale $E_{elett.}$ ad una avente potenziale diverso $E_{soluz.}$:

$$L_{utile\ el.} = q \cdot (E_{elett} - E_{soluz.}) = n \cdot e \cdot N \cdot (E_{elett} - E_{soluz.}) > o < O$$

L'energia libera del sistema carico è diversa dal corrispondente sistema neutro a causa del lavoro elettrico coinvolto e l'energia libera di formazione di una mole di ioni sarà diversa in una soluzione neutra che in presenza di un potenziale :

$$\Delta G'_{M^{n+}} = \Delta G_{M^{n+}} + F \cdot E_{soluz.} \qquad \text{dove } F = e \cdot N = \text{Faraday} = 96500\ C$$

Analogamente, il $\Delta G'_e$ di una mole di elettroni in un metallo neutro è diversa da quella di un conduttore soggetto a potenziale elettrico : $\Delta G'_e = \Delta G_e - F\, E_{elett.}$

E per la reazione di scambio elettronico: $M^{n+}_{(id)} + n\ e \rightleftarrows M_{(s)}$ all'equilibrio si ha :

$$\Delta G'_{M^{n+}} + n\, \Delta G'_e = (\Delta G_{M^{n+}} + n \cdot F \cdot E_{soluz.}) + n\,(\Delta G_e - F \cdot E_{elett.}) = \Delta G_{\text{Metallo neutro}}$$

$$\Delta G_{M^{n+}} = \Delta G^{\circ}_{M^{n+}} + nRT \ln a_{M^{n+}}$$

$$\Delta E = \frac{\Delta G^{\circ}_{M^{n+}} + n\, \Delta G_e}{n F} + \frac{R\,T}{n\,F} \ln a_{M^{n+}}$$

M = (metallo); $a_M = 1$

e se $[M^{n+}]$ bassa → **Legge di Nernst**

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \ln [M^{n+}]$$

Legge di Nernst e Potenziali non Standard

In condizioni non standard per una semireazione redox si potrà valutare la variazione di energia libera sulla base dell'attività delle specie Ox e Red in soluzione.

$$a\,Ox + n\,e \rightleftarrows b\,Red$$

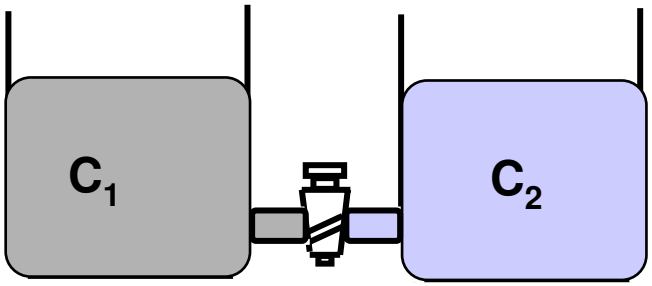
$$\Delta G_{Ox} = \Delta G^{\circ}_{Ox} + nRT \ln a_{Ox} \quad e \quad \Delta G_{Red} = \Delta G^{\circ}_{Red} + nRT \ln a_{Red}$$

Per cui introducendo nella relazione : $-nF\Delta E = \Delta G = L_{Utile}$

e assumendo che [Ox] e [Red] siano basse e si operi a 25 °C, si ricava la legge di Nernst per un elettrodo :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} \qquad E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Pile a Concentrazione



Mescolamento spontaneo di due soluzioni a diversa concentrazione

$$\Delta S = S_{fin.} - S_{in.} > 0$$

$$\Delta G = - T\Delta S < 0$$

compartimento di sinistra

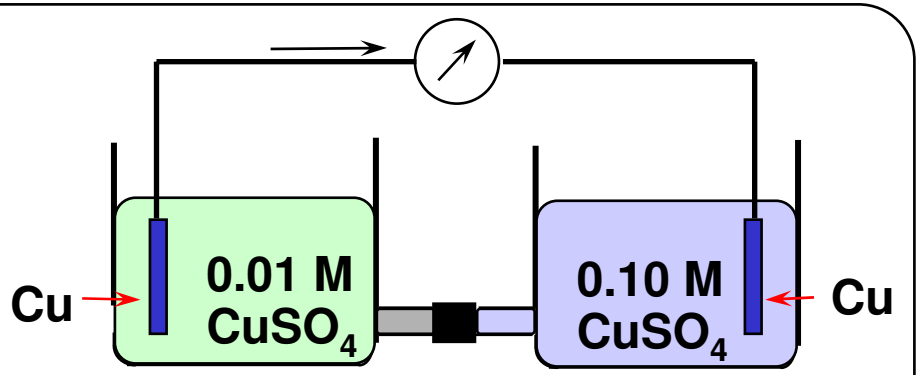
- $Cu\ (s) \rightarrow Cu^{2+}\ (0.01\ M) + 2\ e$

compartimento di destra

- $Cu^{2+}\ (0.10\ M) + 2\ e \rightarrow Cu\ (s)$

<u>trasformazione totale</u> :

- $Cu^{2+}\ (0.10\ M) \rightarrow Cu^{2+}\ (0.01\ M)$



Pile Commerciali

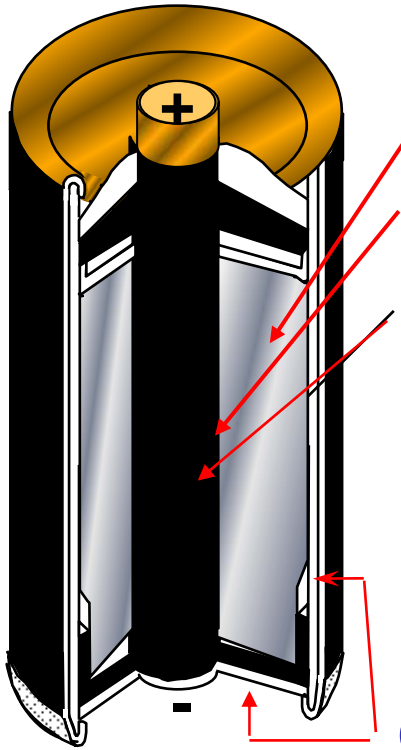
- **CELLE VOLTAICHE o GALVANICHE**
- **Reazioni spontanee**
  - reazione chimica → corrente elettrica
- **Reazioni reversibili**
  - veloci nell'erogare corrente
- **Basate su equilibri eterogenei**
  - ddp costante nel tempo fino a poco prima dell'esaurimento
- **Struttura robusta**
  - basate per lo più su metalli

Consumo di Pile/Batterie

Un’ampia quantità di batterie sono consumate annualmente

- Primaria (**alcalina** + poche al Li)
- Ricaricabili dal consumatore (**Nichel-Idruro metallico e Nichel-Cd**)
- OEM (Nichel-idruro metallico, **ioni-Litio** e Nichel-Cd)
- Specialità (Ag-Zn per orologi e soprattutto Li per fotocamere)
- Medicale (**Zn-aria** per auricolari e soprattutto Li per peace-maker)
- Militare (**Soprattutto Li**)
- Batterie di macchine (**acida al Piombo**)
- UPS (acida al Piombo)

Pila Leclanché (Pila a Secco)



Pasta di $NH_4Cl + ZnCl_2$ (elettrolita)

Pasta di MnO_2 + carbone

Barretta di grafite (Polo positivo, catodo)

catodo (+) $2MnO_{2(s)} + 2NH_4^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightleftarrows Mn_2O_{3(s)} + 2NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$

anodo (-) $Zn^{2+} + 2\,e^- \rightleftarrows Zn$

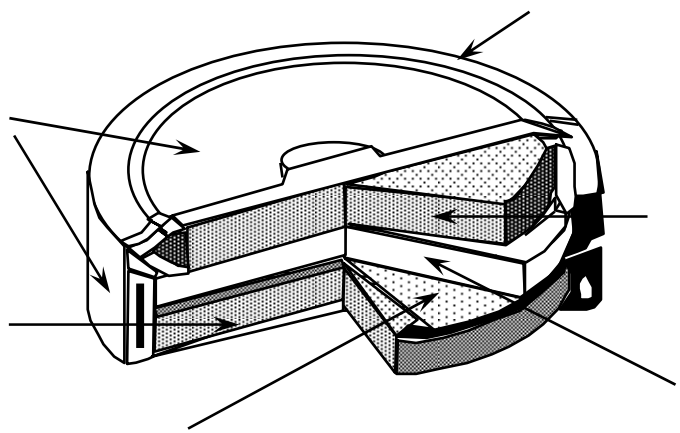
Contenitore in Zinco (Polo Negativo, anodo)

$\Delta E = 1.5$ V

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2\,NH_{3(aq)} + 2\,OH^-{}_{(aq)} \rightleftarrows [Zn(NH_3)_2]^{2+}{}_{(aq)} + 2\,OH^-{}_{(aq)}$$

Contiene Pb in varie parti e talvolta anche Hg!.

Pila a Bottone

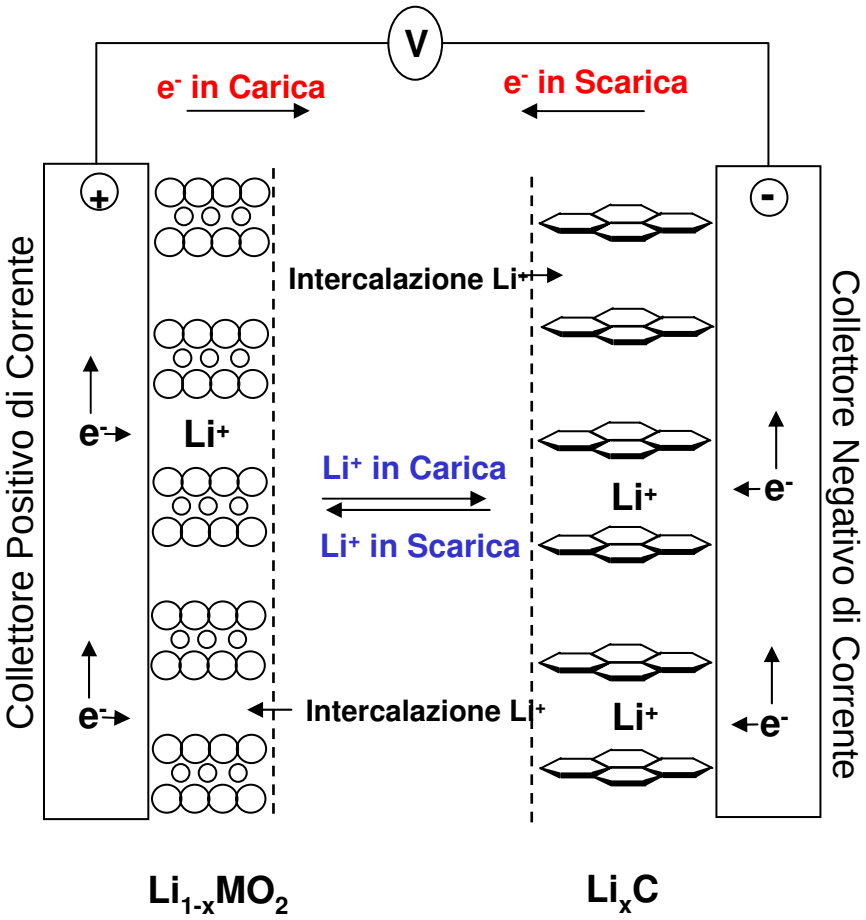


Anodo (-) $Zn_{(amalgama)} + 2\ OH^- \rightleftarrows ZnO_{(s)} + H_2O + 2\ e^-$

Catodo (+) $HgO_{(s)} + H_2O + 2\ e^- \rightleftarrows Hg_{(l)} + 2\ OH^-$

Globale $Zn_{(amalgama)} + HgO_{(s)} \rightleftarrows ZnO_{(s)} + Hg_{(l)}$ $\Delta E = 1.3\ V$

Batterie/Pile al Litio



Non ci sono sistemi ricaricabili basati sul Li metallico a seguito di problematiche di sicurezza.

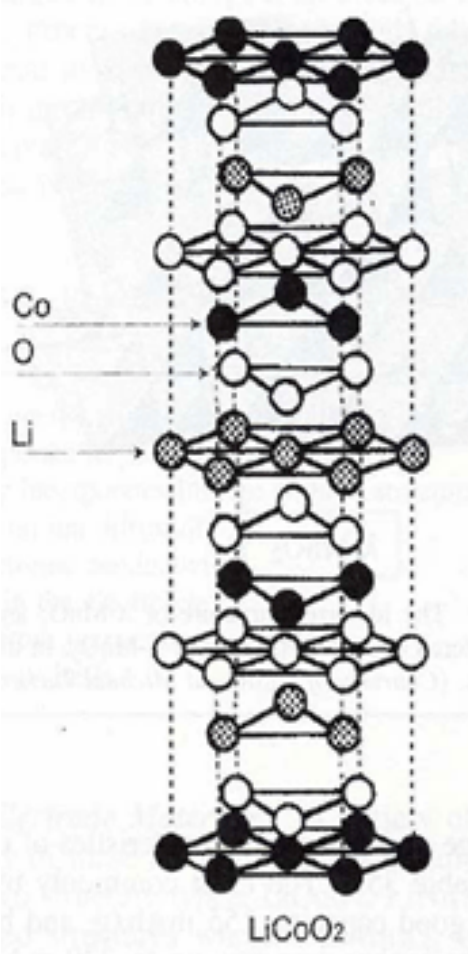
- Ioni-Li: la "batteria al Li senza Litio" – Nessun legame Li-Li.
- Gli ioni Lf viaggiano tra l'anodo e il catodo nella carica e scarica.
- Catodo (+): $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ e ossidi misti p.es. $LiCo_xNi_{1-x}O_2$.

  $\mathbf{LiMO_2 \rightleftarrows Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-}$
- Anodo: materiale carbonioso come graphite

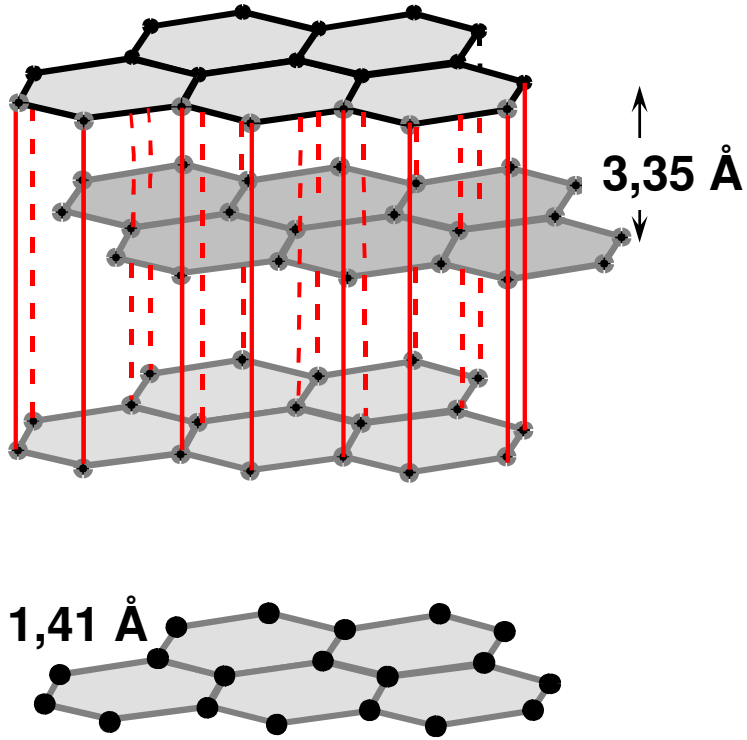
  $\mathbf{C + xLi^+ + xe^- \rightleftarrows Li_xC}$
- Unico sistema a 4 V.

  $\mathbf{LiMO_2 + C \rightleftarrows Li_xC + Li_{1-x}MO_2}$

Struttura del Catodo e Anodo nelle Batterie al Litio

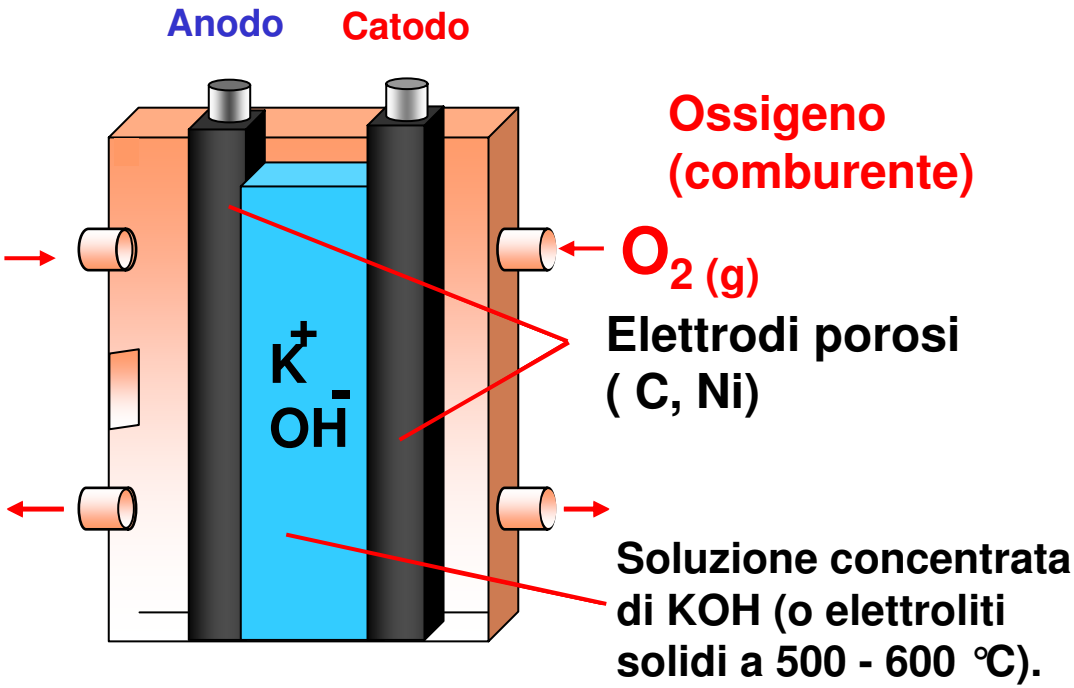


Struttura idealizzata di $LiCoO_2$



Struttura esagonale a strati della grafite ABA

Pile a Combustibile



(-) Anodo $2\,H_2O_{(l)} + 2\,e^- \rightleftarrows 2\,H_{2\,(g)} + 2\,OH^-_{(aq)}$

(+) Catodo $O_{2\,(g)} + 2\,H_2O_{(l)} + 4\,e^- \rightleftarrows 4\,OH^-_{(aq)}$

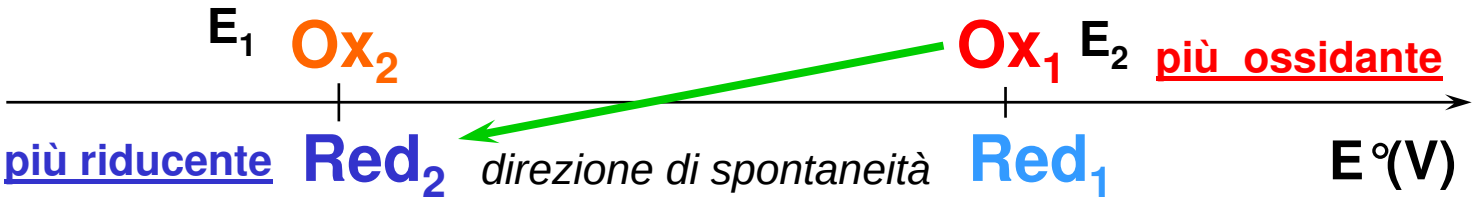
Globale $2\,H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftarrows 2\,H_2O_{(l)}$ $\Delta G° = 2(-237.16)$ kJ/mol

Previsioni di Reazioni Redox

Una reazione redox avviene se il ΔG è < 0. Cioè, in termini di potenziale redox, se esiste un ΔE ai capi della pila corrispondente

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 \rightleftarrows c\,Ox_2 + d\,Red_1$$

$$(-)\ E_2 = E^\circ_- + 0.059 \ln \frac{[Ox_2]^c}{[Red_2]^b} \qquad (+)\ E_1 = E^\circ_+ + 0.059 \ln \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^d}$$



L'ossidante più forte reagisce con il riducente più forte per dare le specie più deboli. Maggiore è il ΔE° più la costante K è elevata.
I potenziali redox variano durante la reazione perché variano le attività degli ioni, ma all'equilibrio $E_2 = E_1$, cioè $\Delta E = 0$. Quindi :

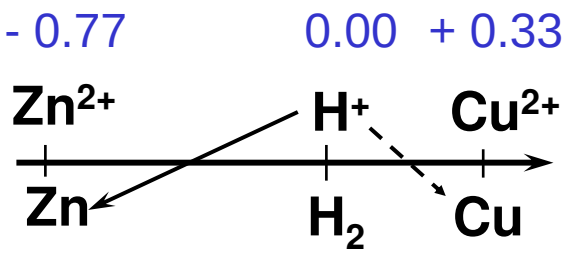
$$-nF\Delta E^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[Ox_2]^c\,[Red_1]^d}{[Red_2]^b\,[Ox_1]^a} \qquad \log K = \frac{n\,(E^\circ_+ - E^\circ_-)}{0.059}$$

Esempi di Previsione di Reazioni Redox

Attacco di un metallo da parte di una soluzione acquosa acida o di acidi (Corrosione acida)

$$Zn_{(s)} + 2\,H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + H_{2\,(gas)}$$

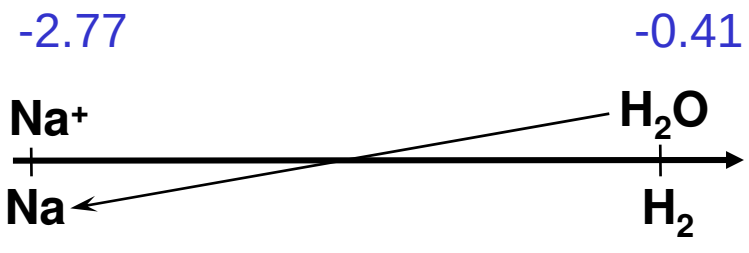
$$Cu_{(s)} + 2\,H^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + H_{2\,(gas)}$$



Attacco di un metallo da parte dell'acqua.

$$Na + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_{2\,(gas)}$$

$E = E° - 0.059\ pH$ (in H_2O pH = 7)
$= -0,41$ V



I metalli con E° < 0 sono corrosi dagli acidi a meno di fenomeni di passivazione, quelli con E°< -1 sono corrosi dall'acqua. Alcuni metalli sono corrosi in basi se formano complessi stabili

$$Al_{(s)} + OH^- + 3H_2O \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- + 3/2H_{2\,(gas)}$$

Diagrammi Redox Riassuntivi Utili

Le specie chimiche sono spesso soggette contemporaneamente a vari equilibri redox, acido-base, di complessazione e di precipitazione. Per semplificare le analisi e valutare le dipendenze dai vari parametri si ricorre a grafici che riportano le relazioni matematiche tra E (tramite la legge di Nernst) e le varie costanti di equilibrio acido-base, di complessazione, di precipitazione coinvolte.

Di questi molto utili per rapide previsioni di comportamento risultano :

- **Diagrammi potenziali-pH**
- **Diagrammi di aree di predominanza (di Pourbaix)**
- **Diagrammi volt-equivalenti (numero di ossidazione)**

Dipendenza del Potenziale dal pH

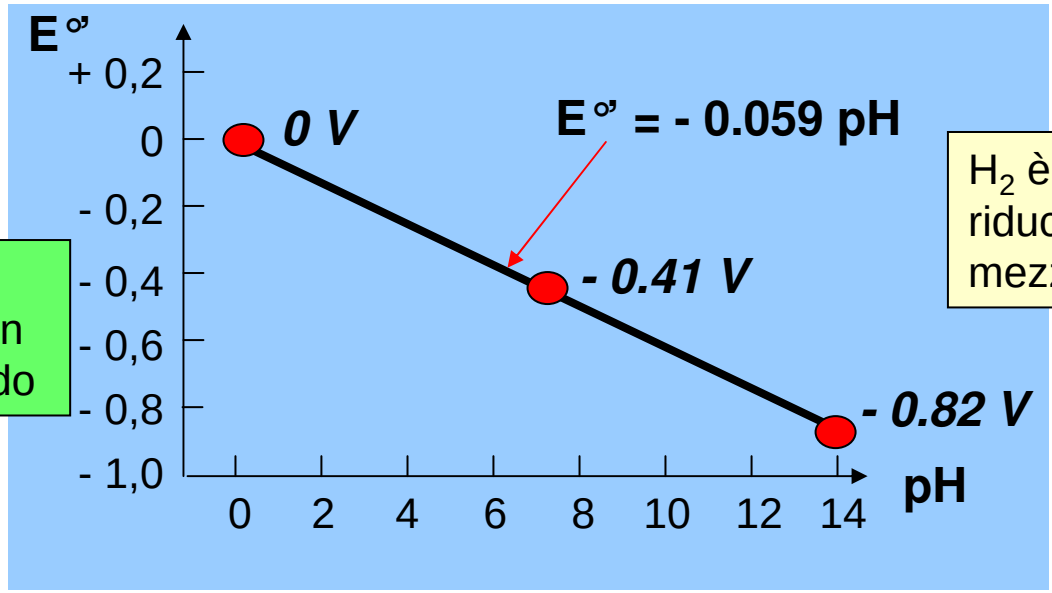
Reazioni dipendenti dal pH: coinvolgono un acido o una base

$$H_3O^+ + e \rightarrow 1/2\ H_2 + H_2O \qquad E^\circ = 0.000\ V \text{ (per convenzione)}$$

legge di Nernst:

$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[H^+]}{[H_2]^{1/2}} \Rightarrow E = E^\circ + 0.059 \log [H^+]$$

(P = 1 atm)



H^+ è più ossidante in mezzo acido

H_2 è più riducente in mezzo basico

Dipendenza del Potenziale dal pH (2)

Esempio 2: **Acido debole (Fe^{3+})**

[1] $Fe^{3+} + 1e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$

$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

[2] $Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+$

$$K_i = \frac{[H^+] \cdot [FeOH^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

All'aumentare del pH l'equilibrio 2 si sposta a destra con riduzione di $[Fe^{3+}]$. Il potenziale redox della coppia Fe^{3+}/Fe^{2+} [1] diminuisce

Ricavando $[Fe^{3+}]$ dalla K_i e sostituendo nella eq. di Nernst si ha :

$$E = E^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H^+]}{K_i \cdot [Fe^{2+}]} \quad \text{o anche} \quad E = E_1^\circ + 0.059 \cdot \log \frac{[FeOH^{2+}] \cdot [H^+]}{[Fe^{2+}]}$$

dove $E^\circ_1 = E^\circ + 0.059 pK_i$ **potenziale normale *globale* di reazione**

N. B. : l'ossidazione del Fe^{2+} implica un aumento dell'acidità

Diagrammi di Predominanza

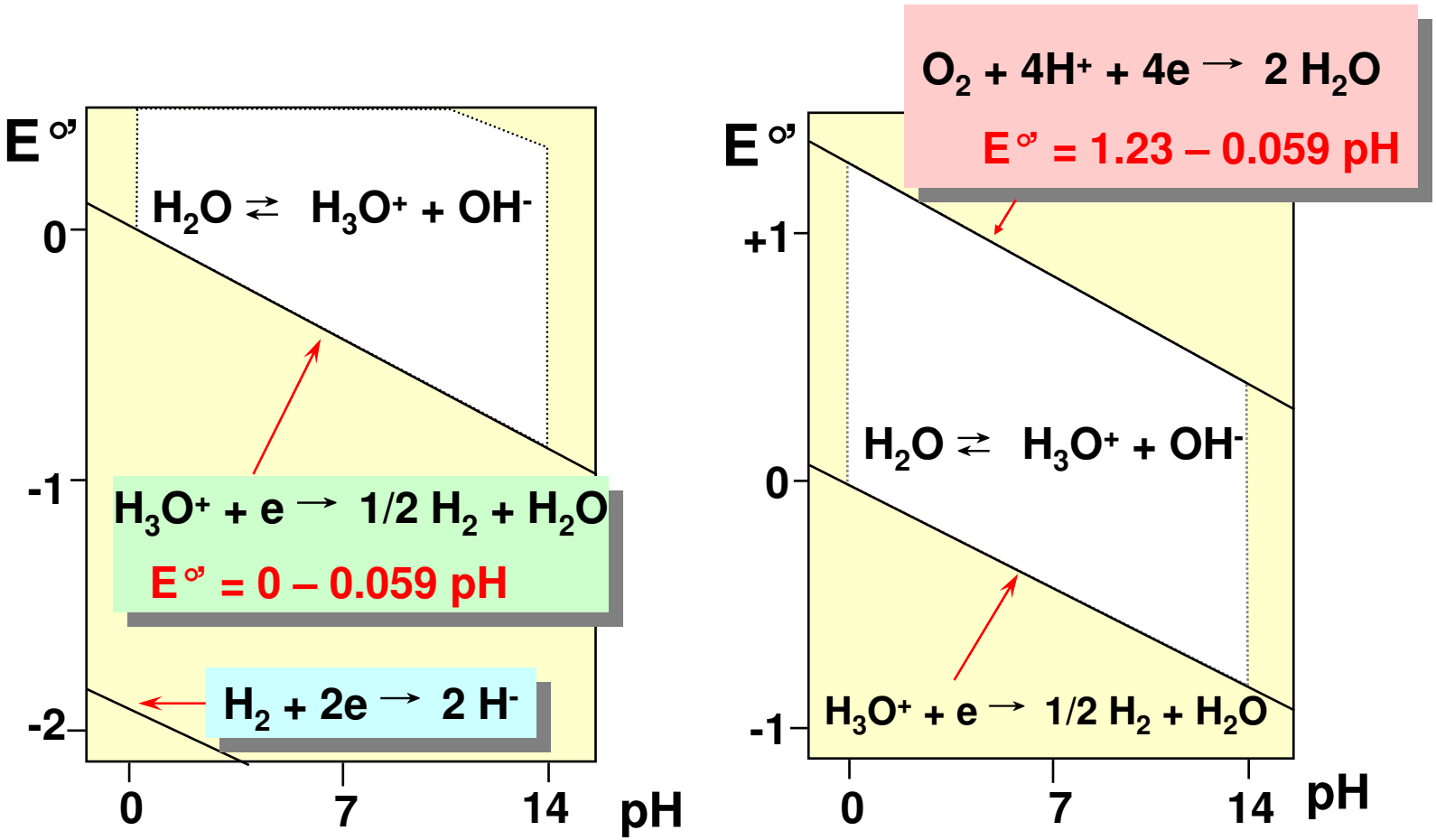
Rappresenta l'andamento dei potenziali delle coppie ossido-riduttive in funzione della concentrazione di una specie (coinvolta), sovrapposti agli equilibri di solubilità e acido-base cui sono soggetti.

Linee orizzontali : reazioni redox indipendenti dal pH
Linee oblique : reazioni redox dipendenti dal pH
Linee verticali : equilibri di solubilità o acido-base

Usi e limiti:

- **Individuano zone (di potenziale redox e pH) tra le varie linee in cui è stabile (termodinamicamente) una particolare specie**
- **Individuano condizioni di dismutazioni di specie chimiche col pH (incontro di linee orizzontali o oblique)**
- **Evidenziano gli equilibri acido-base e l'influenza del pH sugli stessi**
- **Evidenziano l'esistenza di specie poco solubili e il loro coinvolgimento in equilibri redox ed acido base**
- **Non riportano reazioni cineticamente lente e la presenza di specie complesse o esistenti in intervalli ristretti di pH o potenziale.**

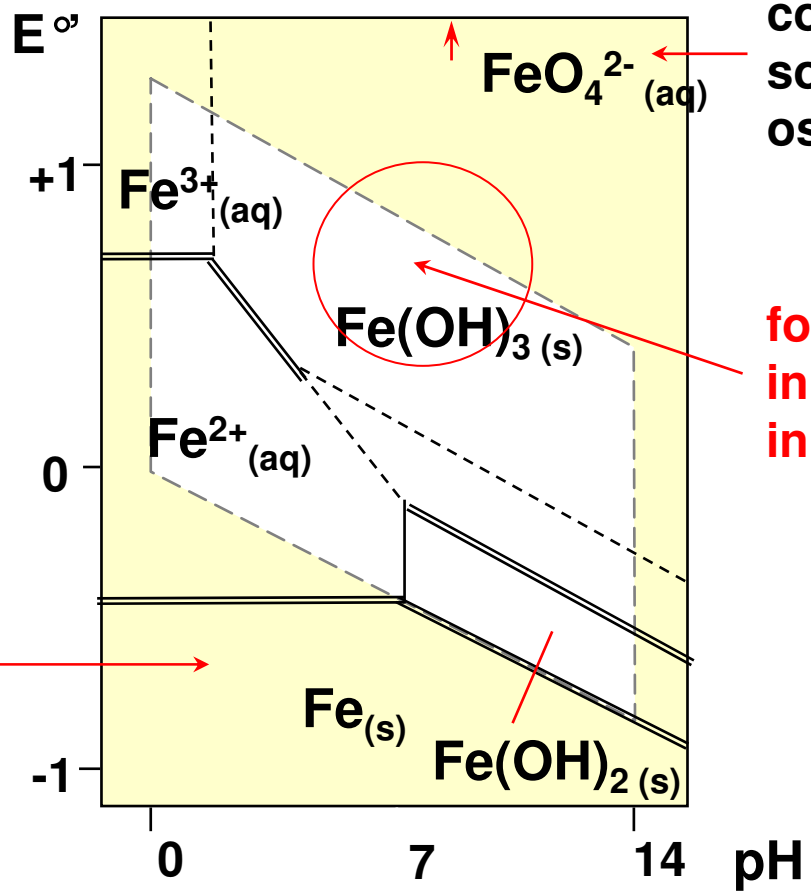
Diagramma di Predominanza per l'Idrogeno (Diagramma di Stabilità dell'Acqua)



soluzione acquosa (295 K, 0.1 MPa)

Diagramma di Predominanza del Fe

in soluzione acquosa (T = 25°C)



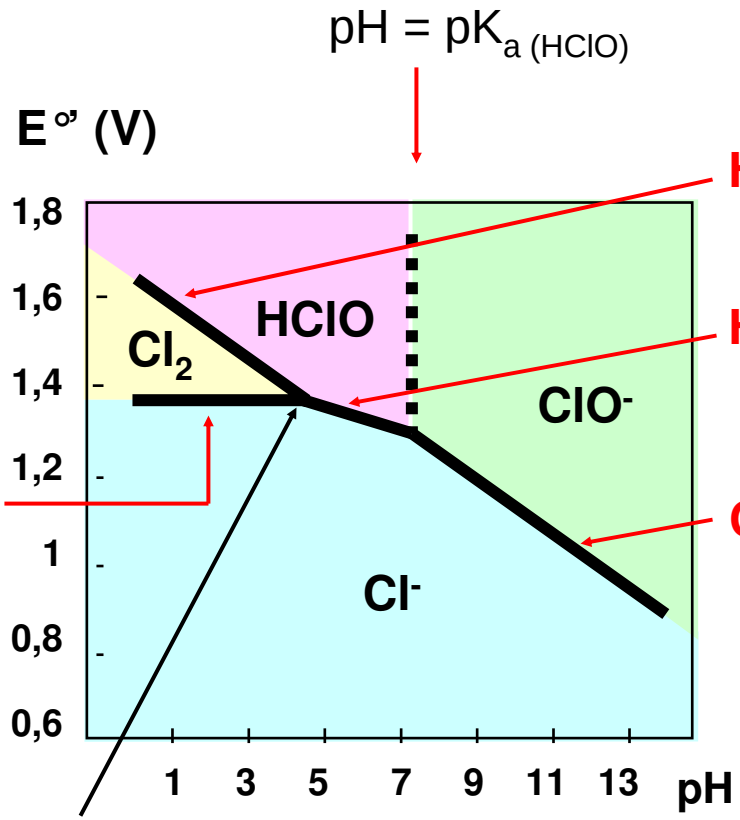
composto ottenibile solo in mezzo molto ossidante

forma stabile in acqua a pH = 7 in presenza di O_2

metallo corroso dall'acqua e dall'ossigeno

Potenziali Apparenti del Cloro

10^{-2} M



$HClO + H^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$

Dip. pH : fattore 1

$HClO + H^+ + 2e \rightleftarrows Cl^- + H_2O$

Dip. pH : fattore ½

$\frac{1}{2}\ Cl_2 + e \rightleftarrows Cl^-$

Indip. pH

$ClO^- + 2\ H^+ + 2e \rightleftarrows Cl^- + H_2O$

Dip. pH : fattore 1

A pH >3,5 il cloro dismuta in cloruro ed acido ipocloroso.

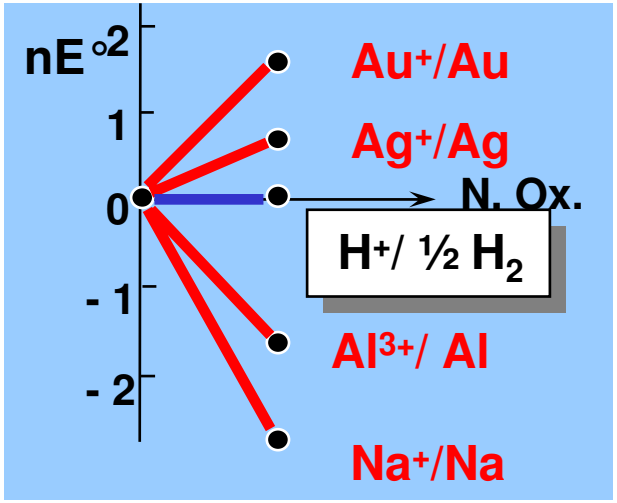
Diagrammi Volt-Equivalente

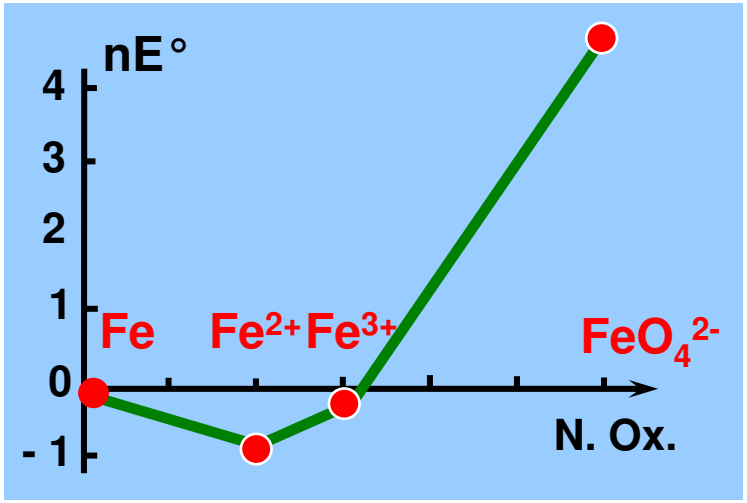
I Diagrammi di Frost riportano gli E° di coppie redox di cui un componente è l'elemento stesso (N.Ox. = 0). Il volt equivalente di una specie chimica è il potenziale di riduzione della specie relativa all'elemento nel suo stato standard, moltiplicato per lo stato di ossidazione dell'elemento nel composto. Per es. :

V.e. Au^+ = + 1.69 V = E°(Au^+/Au); V.e. Fe^{2+} = - 0.88 V = 2 E°(Fe^{2+}/Fe)

V.e. Ag^+ = + 0.77 V = E°(Ag^+/Ag); V.e. Fe^{3+} = - 0.12 V = 3 E°(Fe^{3+}/Fe)

V.e. Na^+ = - 2.70 V = E°(Na^+/Na); V.e. FeO_4^{2-} =+ 5.46 V = 6E°(Fe^{6+}/Fe)

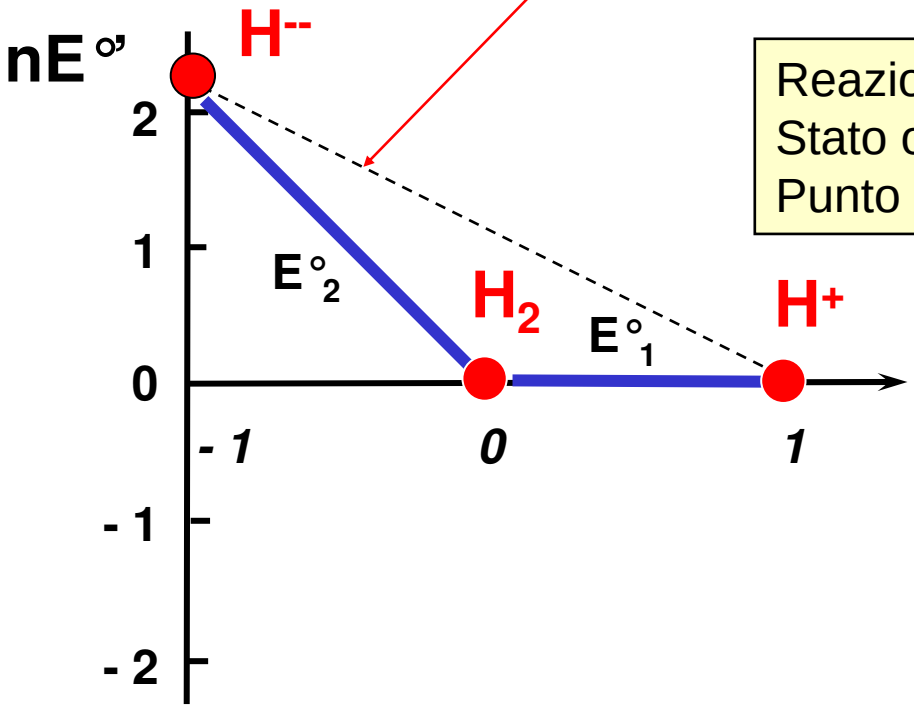




Informazioni Deducibili dal Diagramma di Frost

- **Più positivo è il valore del potenziale volt/equivalente più la specie è ossidante rispetto alla coppia H^+/H_2 (ricordarsi della moltiplicazione per n del E° della coppia specie in stato di ox. +n / elemento)**
- **Più negativo è il valore del potenziale volt/equivalente più la specie è ossidante rispetto alla coppia H^+/H_2 (c.p.)**
- **una linea crescente è indice che la specie di destra è ossidante**
- **una linea decrescente indica che la specie di sinistra è un riducente**
- **Una sequenza di linee decrescenti indica che la specie meno riducente è quella con V.eq. inferiore (più stabile in mezzo ossidante).**
- **Uno stato di ossidazione con V.eq. superiore a quello di una specie che lo precede e che lo segue dispoporziona rispetto a queste (punto sopra la congiungente dei due punti)**
- **Uno stato di ossidazione con V.eq. inferiore a quello di una specie che lo precede e che lo segue è stabile rispetto a queste (punto sotto la congiungente dei due punti)**

Diagramma di Frost per l'Idrogeno



$H^- + H^+ \rightarrow H_2$

$\Delta E = 2.25$ V

pK = 37.5

Reazione spontanea;
Stato ossidazione 0 (H_2) stabile
Punto sotto la congiungente

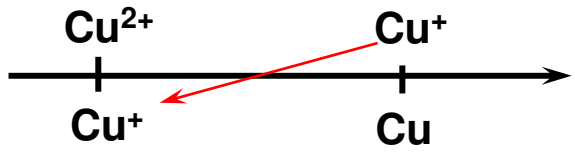
$H^+ / \frac{1}{2} H_2$ $\quad E°_1 = 0.00$ V

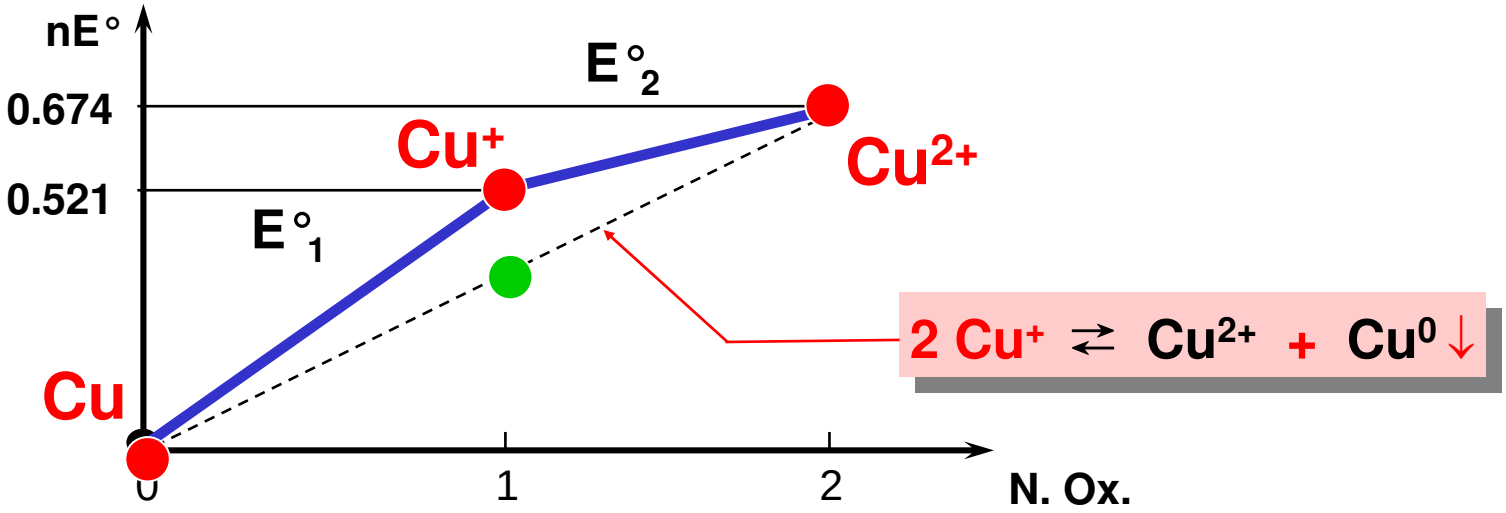
$\frac{1}{2} H_2 / H^-$ $\quad E°_2 = -2.25$ V

Diagramma di Frost per il Rame
(Disproporzione Cu^{+})

$Cu^{2+} + e^{-} \rightleftarrows Cu^{+}$ $\quad E^{\circ}_2 = 0.153$ V

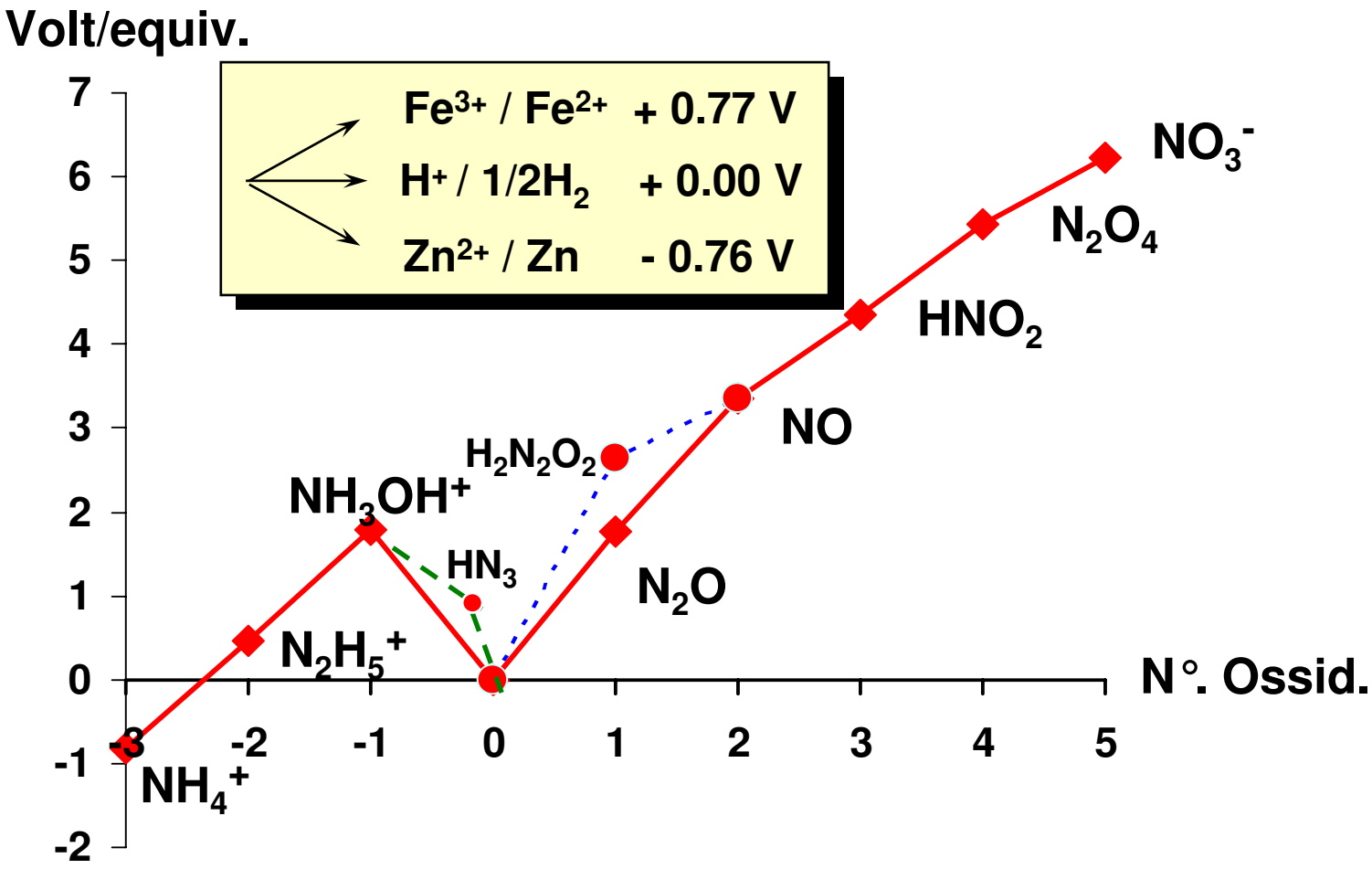
$Cu^{+} + e^{-} \rightleftarrows Cu^{\circ}\downarrow$ $\quad E^{\circ}_1 = 0.521$ V





- La coppia (Cu^{+}/Cu°) risulta più ossidante della coppia (Cu^{2+}/Cu^{+}); la dismutazione del rame (I) è perciò spontanea.
- Il punto a N.O. +1 nel grafico di Frost) sopra la retta congiungente gli stati di ossidazione 0 e 2 del Cu è l'indice quantitativo di questa tendenza.

Diagramma Volt-equivalente per l'Azoto



Equilibri Multipli (Complessi e Ossido-Riduzioni)

La diversa capacità complessante di uno stesso legante verso due stati di ossidazione diversi della stessa specie acida (ione metallico) impone che in presenza di un legante (i) una coppia redox presenta un potenziale redox dipendente dal tipo e concentrazione di tale legante (i).

$$M^{n+} + e \rightleftarrows M^{(n-1)+} \qquad E = E^\circ + 0.059 \log \frac{[M^{n+}]}{[M^{(n-1)+}]}$$

$$M^{n+} + x\,L \rightleftarrows [ML_x]^{n+} \qquad K_{f\text{-}ox} = \frac{[ML_x^{n+}]}{[M^{n+}]\cdot[L]^x}$$

$$M^{(n-1)+} + x'\,L \rightleftarrows ML_{x'}^{(n-1)+} \qquad K_{f\text{-}red} = \frac{[ML_{x'}^{(n-1)+-}]}{[M^{(n-1)+}]\cdot[L]^{x'}} < K_{f\text{-}px}$$

Per cui:

$$E = E^\circ + 0.059 \log \frac{K_{f\text{-}ox}}{K_{f\text{-}red}} \cdot \frac{[ML_x^{n+}]}{[ML_{x'}^{(n-1)+-}]} \cdot \frac{[L]^{x'}}{[L]^x}$$

Dipendenza dei Potenziali Redox dal Legante [Coppia Fe(II)/Fe(III)]

$[Fe(Phen)_3]^{3+} + e \rightleftarrows [Fe(Phen)_3]^{2+}$ $E°(V) = +1.12$

$[Fe(Bipy)_3]^{3+} + e \rightleftarrows [Fe(Bipy)_3]^{2+}$ $E°(V) = +0.96$

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $E°(V) = +0.77$

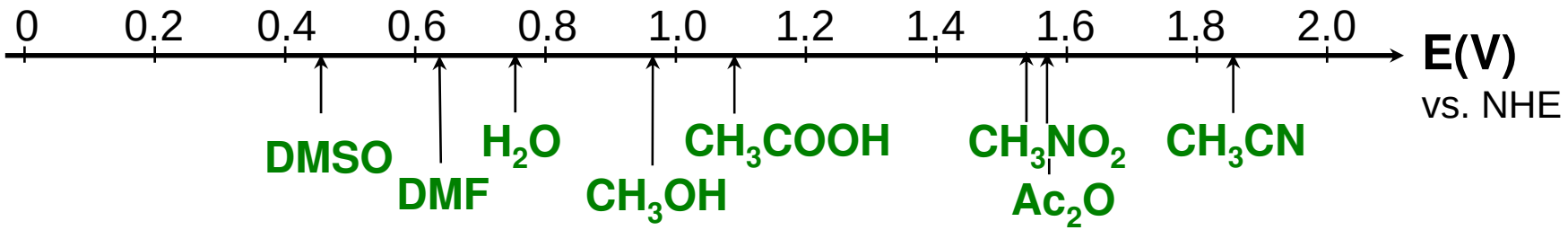
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$ $E°(V) = +0.36$

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ $E°(V) = +0.02$

$[Fe(EDTA)]^{-} + e \rightleftarrows [Fe(EDTA)]^{2-}$ $E°(V) = - 0.12$

$[Fe(Oxquin)_3] + e \rightleftarrows [Fe(Oxquin)_2]$ $E°(V) = - 0.30$

$[Fe(S)_n]^{3+} + e \rightleftarrows [Fe(S)_n]^{2+}$ **Effetto del solvente ($X^- = ClO_4^-$)**



A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI

Abilitazione per Docenti delle Scuole Superiori

(Classe A13)

"Termodinamica"

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano

Argomenti trattati

I. Prima legge della termodinamica

I.1. *Sistema e ambiente*. Sistemi isolati; chiusi; aperti; adiabatici. Differenti notazioni dello stato di un sistema. Definizioni di base: equilibrio termodinamico; temperatura e calore; energia interna; lavoro; variabili di stato. Capacità termica.

I.2. *Le proprietà del gas perfetto in equilibrio*. Equazioni di stato in termodinamica. Equazione di stato del gas perfetto, legge di Boyle. Unita di base per la pressione, il volume, il calore e l´energia.

I.3. *Processi reversibili e irreversibili.* La prima legge della termodinamica e la conservazione dell'energia dell'universo. Lavoro di espansione. Variabili di stato, funzioni di stato e le equazioni di stato.

I.4. *Calcolo delle variazioni dell'energia interna* ΔE *e dell'entalpia* ΔH. ΔE e ΔH per dei processi fisici. ΔE e ΔH per delle reazioni chimiche. Stato standard ed entalpie standard di formazione. Energie di legame ed entalpie di formazione. Contenuto calorico di un alimento.

II. Seconda legge della termodinamica

II.1. *Processi spontanei e processi irreversibili.* Reversibilità meccanica e irreversibilità macroscopica spontanea. Ciclo di Carnot ed entropia. La seconda legge della termodinamica e spontaneità. Interpretazione molecolare dell'entropia. Terza legge della termodinamica.

II.2. ΔS *per processi fisici e reazioni chimiche.* Energia libera di Gibbs G e potenziale chimico. Energia libera di Helmholtz F. Calcoli di ΔS e ΔG per reazioni chimiche. Valori standard molari di ΔS e ΔG.

II.3. *Reazioni non covalenti.* Interazioni idrofobiche. ΔH e ΔS per interazioni non covalenti implicanti proteine ed acidi nucleici.

III. Energia libera G e equilibrio chimico.

III.1 *Calcolo del ΔG di reazioni chimiche in condizioni arbitrarie*. Relazioni tra entalpia standard di reazione ΔG^0 e costante di equilibrio. L'attività come riflesso della non-idealità dei gas e dei liquidi. Attività e potenziale chimico. Stato standard biochimico. Variazioni della costante di equilibrio con la temperatura.

III.2. *Reazioni di ossido-riduzione.* Celle galvaniche, e celle elettrolitiche. Potenziale standard di un elettrodo. Equazione di Nernst. Reazioni di ossido-riduzione biologiche e la catena di trasporto di elettrodi. Coefficienti di attività ioniche.

IV. Cinetica chimica. Legge cinetica e ordine di reazione

IV.1. *Determinazione dell'ordine di reazione*. Reazioni di ordine zero. Reazioni di primo ordine. Reazioni di secondo ordine. Meccanismi e relazioni tra cinetica ed equilibrio: principio della reversibilità microscopica.

IV.2. *Effetti della temperatura: parametri di Arrhenius*. Elementi della teoria dello stato di transizione.

V. Cinetica enzimatica

Cinetica Michaelis—Menten. Grafici Lineweaver – Burk. Costante di specificità. Meccanismi di inibizione competitiva, inibizione non competitiva, e inibizione da substrato.

I. Sistemi meccanici e Sistemi termodinamici

I.1. *Il Sistema e il suo ambiente*

Definizione : Un sistema può essere una qualsiasi parte dell'universo di interesse. Il resto dell'universo è l'ambiente con cui il sistema può scambiare materia o energia.

Sistemi meccanici e termodinamici

Sistemi meccanici – il numero di particelle $\mathbf{N} << \mathbf{N_a}$: la risoluzione delle equazioni meccaniche (sia classiche che quantistiche) è fattibile. La descrizione del sistema è la più precisa possibile in termini di traiettorie (classiche) o funzioni d´onda (quantistiche).

Sistemi termodinamici - **N** è troppo grande e consente solo una descrizione macroscopica della materia in termini di variabili macroscopiche di stato.

Sistemi - definizione

In base alla relazione tra sistema e il suo ambiente:

Sistema isolato : scambio di materia – **NO**

scambio di energia – **NO**

Esempio: L'universo; il sistema e il suo ambiente racchiusi in una scatola che non permette alcun scambio di energia né di materia con l´esterno della scatola.

Sistemi - definizione

Sistema chiuso : scambio di materia – **NO**

scambio di energia – **SI**

Una bottiglia tappata; il circuito del fluido di un frigorifero; l´insieme cilindro/pistone in una macchina.

Sistema aperto: scambio di materia – **SI**

scambio di energia – **SI**

Un reattore non isolato e aperto all´aria; le cellule viventi; la maggior parte delle reazioni chimiche.

Sistemi - definizione

Sistema adiabatico : nessun scambio di calore tra il sistema e l'ambiente $\rightarrow$ un liquido in un termos chiuso è un sistema adiabatico chiuso.

La scelta di che cosa è il sistema e di ciò che è l 'ambiente è arbitraria, ma una scelta corretta dovrebbe tenere conto delle interazioni e delle dimensioni reali:

Scelte di un sistema

$$H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

Scelta 1 : Il sistema è della H_2O liquida in un becher. Questo sistema è aperto (O_2(g) esce dal sistema).

Scelta 2 : Il sistema è l'H_2O liquida e l'O_2 che sfugge.

Questo sistema è chiuso.

Quantità di materia

Quantità in moli : **$n = N/N_A$** , N è il numero di entità elementari contenute in una data quantità di materia, N_A è il numero (costante) di Avogadro = 6.022137×10^{23} mol^{-1} .

Questa costante gioca un ruolo cruciale – permette di passare dalla scala microscopica della materia alla scala macroscopica e *vice versa*.

Massa molare

$$M = (\text{massa})/n$$

La massa molare atomica di una mole di atomi di C-12 vale 12 g.

La massa molare molecolare del benzene C_6H_6 vale 78.1 $g \cdot mol^{-1}$ (6×12 +6×1).

Volume molare di un gas

Il volume occupato da una mole di una sostanza data vale

$$V_m = M/\rho$$

dove M è la massa molare e ρ è la massa volumetrica (cioè per unità di volume) di questa relativa allo stato considerato.

Legge di Avogadro

Se due gas occupano volumi uguali e si trovano nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione → conterranno la stessa quantità di gas.

Conseguenza : una mole di gas occupa sempre lo stesso volume a T e P costanti qualunque sia il gas.

Stato di equilibrio di un sistema

Esistono diversi tipi di equilibrio tra il sistema e il suo ambiente :

Equilibrio termico : T del sistema non varia nel tempo e T caratterizza lo stato su tutta l'estensione del sistema;

Equilibrio meccanico : la pressione P del sistema non varia nel tempo e il suo valore P caratterizza lo stato su tutta l'estensione del sistema.

Equilibrio chimico

La composizione chimica del sistema non varia nel tempo su tutta l'estensione del sistema.

Variabili di stato in un sistema all'equilibrio: certe variabili macroscopiche : T, P, V, ρ (la masse volumetrica). Alcune di queste variabili possono essere legate tra loro da certe relazioni $\rightarrow$ **equazioni di stato.**

Variabili estensive ed intensive

Variabili estensive → proporzionali alla quantità di materia : V, E, m. Esse sono additive quando i due sistemi vengono riunito : $M_{AB} = M_A + M_B$.

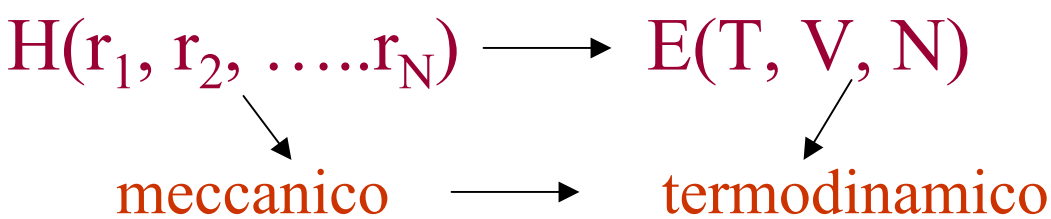
Variabili intensive → caratterizzano lo stato del sistema in tutti i punti ma sono indipendenti dalla quantità di materia quando la massa volumetrica viene tenuta costante: P e T sono variabili intensive.

Energia interna (E)

Una stima macroscopica media della somma di tutte le differenti energie immagazzinate nel sistema su scala microscopica. All'equilibrio E ha un dato valore.

Gradi di libertà

Corrispondono al numero di variabili (~ numero di particelle) nelle equazioni che descrivono il sistema:



Gradi di libertà

Quando N è grande, le equazioni meccaniche (con la funzione H) sono difficili (impossibili) da risolvere.

La descrizione termodinamica in termini di energia interna E(T,V,N) diventano sempre più inadeguate quando N (la dimensione del sistema) aumenta.

Funzione di stato

Non dipendono che dallo stato iniziale (in equilibrio iniziale) e dallo stato finale (nel nuovo equilibrio finale) del sistema e non dal cammino seguito nella trasformazione;

(Equilibrio A) $\rightarrow$ (trasformazione) $\rightarrow$ (equilibrio B)

$$\Delta E = E_B - E_A \ ,$$

indipendente dal cammino della trasformazione.

I.2 - Le proprietà dei gas. L´equazione di stato del gas perfetto

$$PV = nRT, \text{ o } P\bar{V} = RT, \quad \bar{V} = \frac{V}{n} \quad (\text{volume molare})$$

Equazione di stato del gas perfetto (Legge di Boyle) : una relazione tra la pressione P, il volume V e la temperatura T del gas perfetto in equilibrio.

Eq. di stato gas perfetto

$$PV = nRT, \quad o \; P\bar{V} = RT, \quad \bar{V} = \frac{V}{n} \quad (\text{volume molare})$$

Unità :

V [m^3]; Litro L [dm^3]; (S.I.) IUPAC

Pressione (P)

La forza per unità di superficie – proviene dalle collisioni molecolari sulle pareti esterne :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m\, d\bar{V}}{A\, dt}$$

S.I. $\rightarrow$ P [Pascal (Pa)] = $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} \equiv N \cdot m^{-2}$

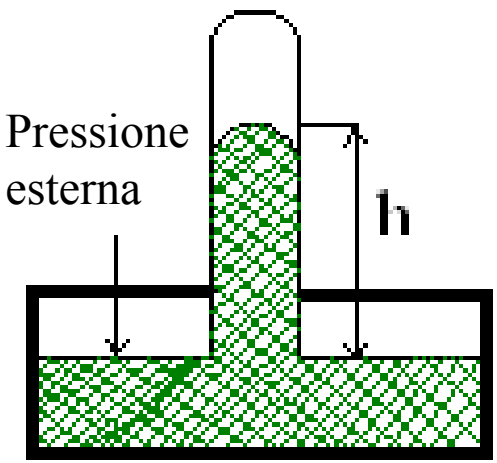
L´unità S.I. della forza $\rightarrow$ **1Neuton** = 1 $kg \cdot m \cdot s^{-2}$

Come si misura la pressione

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{\rho.h.A.g}{A} = \rho.h.g$$

$g \rightarrow$ costante d´accelerazione gravitazionale = 9.8067 $m \cdot s^{-2}$

$\rho \rightarrow$ la massa volumetrica del fluido (mercurio liquido)



barometro al mercurio

1 Pa = 1 $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$ = 1 $N \cdot m^{-2}$

1 atm. = 1.01325 x 10^5 Pa =

1.01325 bar = 760 torr

Temperatura (K)

Cos'é la temperatura T ?

Nel contesto del gas perfetto :

$$T = \frac{P\bar{V}}{R} \quad \left(\bar{V} = \frac{V}{n}, P = 1 \text{ atm.}\right)$$

La scala assoluta di T $\rightarrow$ Kelvin (K)

$0 \leq T$ [K] poiché P e $V \geq 0$.

Temperatura (°C)

Per definire la scala assoluta di T serve un secondo punto di riferimento: il punto triplo dell'acqua → le tre forme dell'H_2O coesistono a 273.15 K e 4.58 torr.

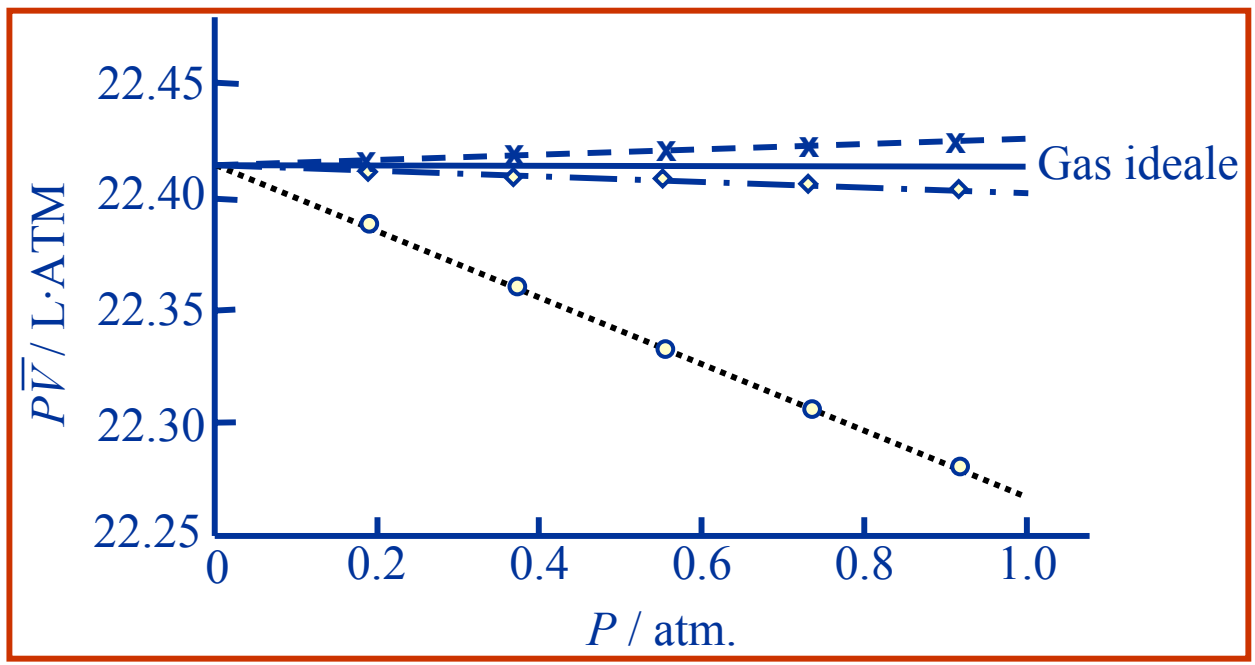
La scala Celsius :

$$t^o[C] = T[K] - 273.15$$

Un Kelvin = 1/273.15esimo della temperatura del punto triplo dell'acqua.

Deviazione dalla legge dei gas perfetti

Secondo la legge del gas perfetto PV/n è costante a una data T fissa (e se P << 1) :



Valori sperimentali di PV/n in funzione di P per H_2 (croci), N_2 (losanghe) e CO_2 (cerchi) a T = 273.15, K = 0°C

Costante universale dei gas

a T=273.15 K :

$$P.\bar{V}=R.(273.15);\quad \lim_{P\to 0} P\bar{V} \to 22.414\ (L.atm.)$$

(una costante universale)

La costante universale dei gas :

$$R=\frac{P\bar{V}}{T}=\frac{22.414\ L.atm.}{273.15\,K}=0.082058\ L.atm.mol^{-1}K^{-1}$$

$$=8.3145\,Pa.m^3.mol^{-1}K^{-1}$$

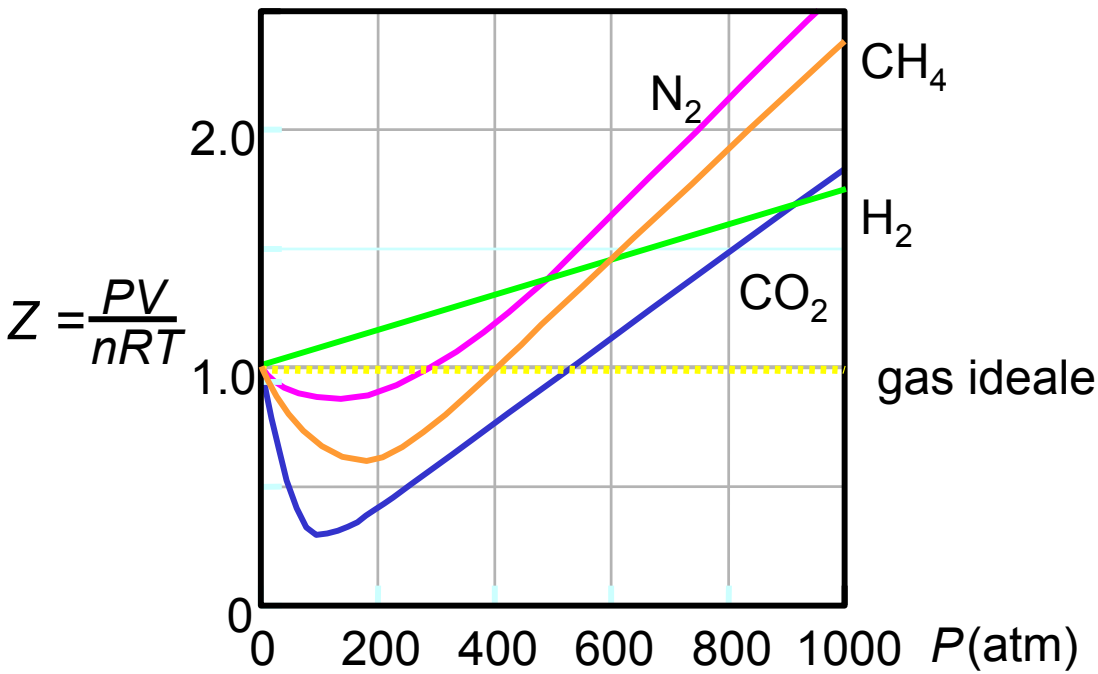
$$=8.3145\,J.mol^{-1}K^{-1}$$

$$1L.atm=\frac{8.314\,J}{0.08206}=101.3\,J$$

Equazione di van der Vaals

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

Scarti dall'idealità



PV/nRT in funzione di P per 1 M di N_2, N_2, CO_2 e CH_4 a 300K

L'equazione di stato del gas perfetto non è valida ad alte P!

Costanti di van der Vaals

Gas	*a*	*b*
He	0.0346	0.0237
H_2	0.2465	0.0266
N_2	1.3661	0.0386
Propano	9.3919	0.0904

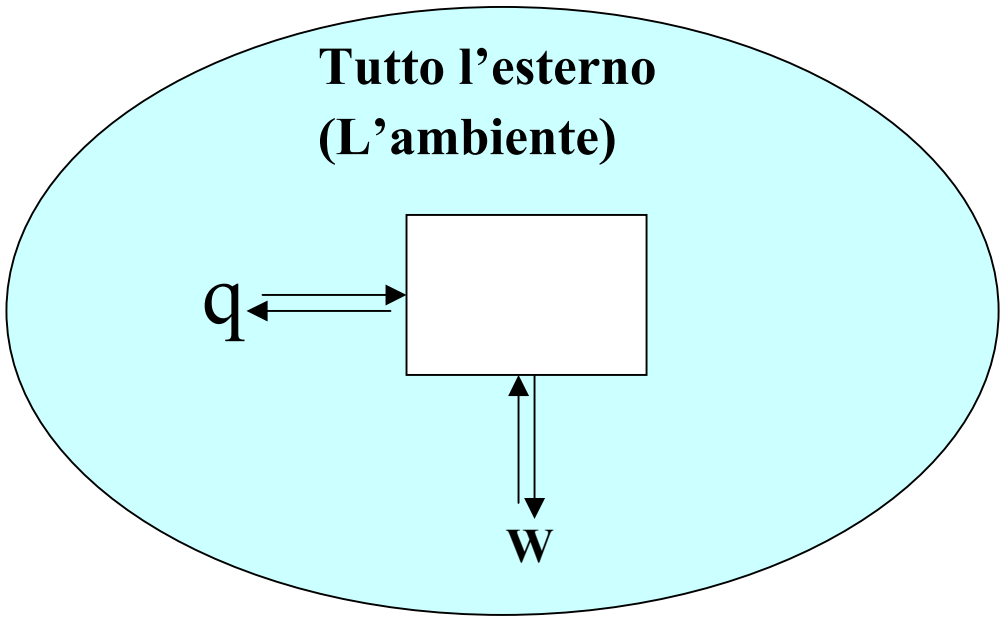
Costanti di van der Waals : *a* – riflette in quali punti le molecole di un gas si attraggono; *b* riflette la dimensione delle molecole.

I.3 - Primo principio della termodinamica

La termodinamica si basa su due nozioni, energia ed entropia introdotte con l'aiuto di tre principi (affermazioni dedotte da osservazioni ed esperienza).

Il primo principio: L'energia interna dell'universo è costante. Non si può creare l'energia a partire dal nulla. L'energia può solo trasformarsi da una forma all'altra.

Primo principio



(E(sistema) + E(ambiente) = costante

dE(sistema) + dE(ambiente) = 0

dE(sistema) = – dE(ambiente)

Calore e lavoro

Primo principio → la legge di conservazione dell'energia interna :

$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale} = q + w$$

ΔE è la variazione dell'energia interna del sistema,

q è il calore trasferito al (o estratto dal) sistema,

w è il lavoro fatto sul (o dal) sistema.

Forme di energia interna

L'energia interna di un sistema può essere trasferita all'ambiente sotto due forme :

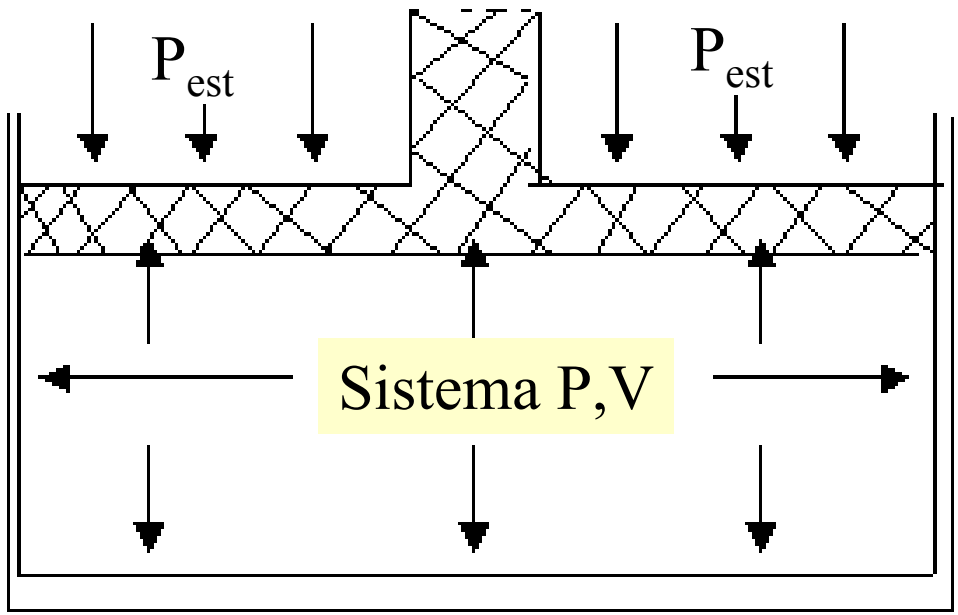
1. Calore (q)

2. Lavoro (w = Forza ×distanza)

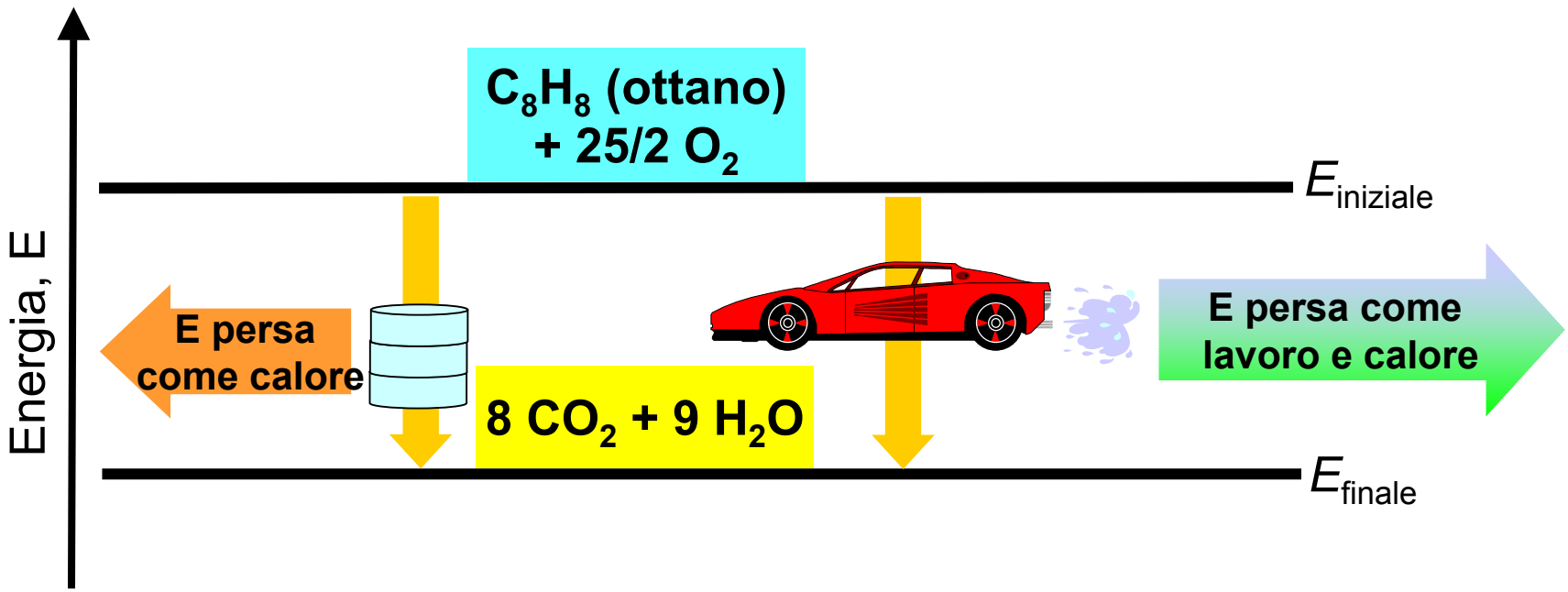
Il calore è una nozione termodinamica che non ha un analogo nella meccanica. La temperatura è un'altra di quelle nozioni specifiche che caratterizzano lo stato di equilibrio.

Lavoro

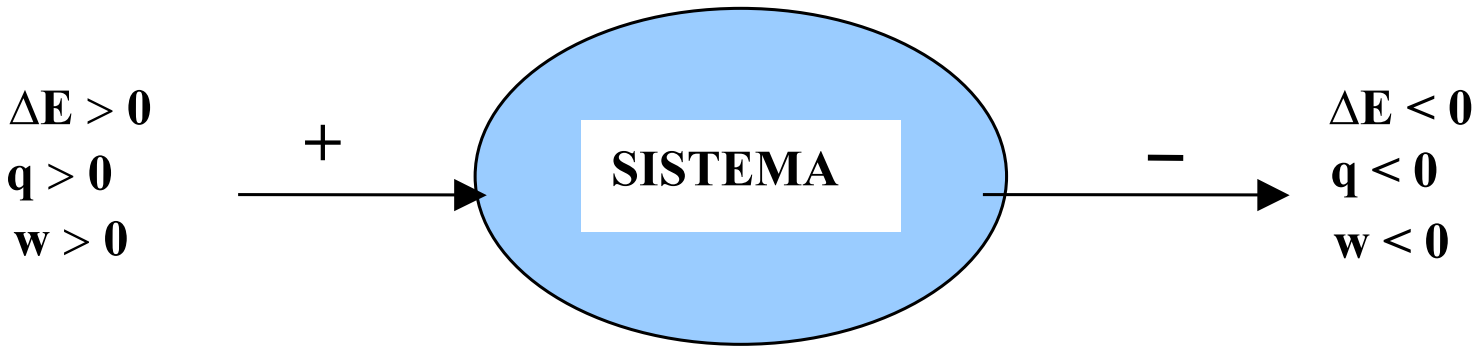
Lavoro: $w = - F_{esterna} \cdot \Delta x = - P_{esterna} \cdot \Delta V$



Due Vie Differenti per la Variazione Energetica di un Sistema



Convenzioni sui segni di ΔE, q e w



Se il sistema compie del lavoro sull'ambiente (una espansione spontanea) l'energia del sistema diminuisce. In tal caso il valore del lavoro w è **negativo**.

Cammini reversibili e irreversibili

Per variare lo stato del sistema si può ricorrere a

Cammini reversibili e irreversibili

Cammino reversibile (o quasi-statico) – le variazioni (di P,T,V) si effettuano infinitamente lentamente e in piccolo stadi: ad ogni stadio intermedio si ristabilisce un equilibrio corrispondente ai valori correnti di P,T,V.

In ogni stadio i processi possono ritornare indietro per lo stesso cammino.

Reversibilità termodinamica

La reversibilità termodinamica esige che nel corso della trasformazione il sistema passi per una infinità di stati di equilibrio intermedi differenti di pochissimo tra loro.

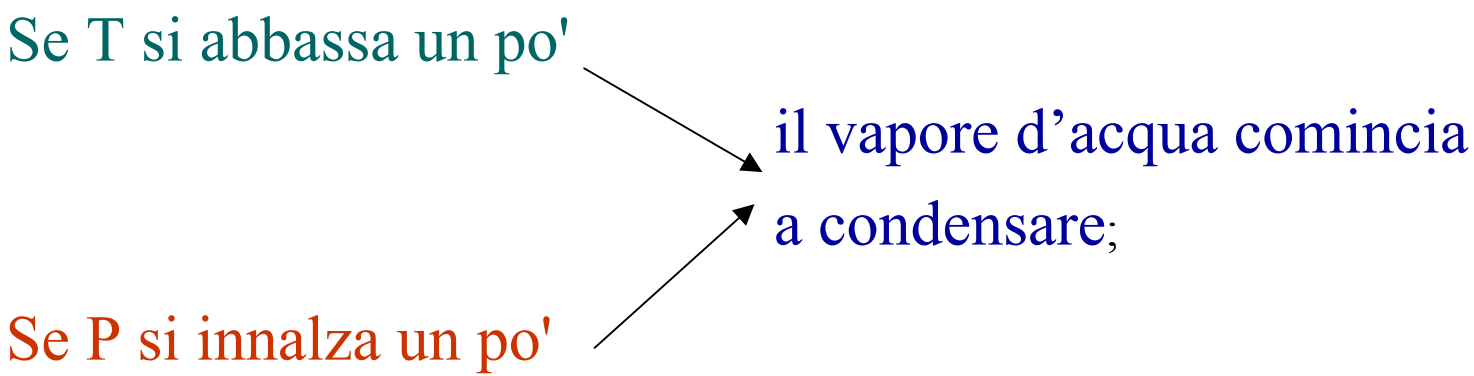
La reversibilità perfetta è una idealizzazione che rende possibile i calcoli.

La Legge di Boyle $PV = n \cdot R \cdot T$ è valida nel corso di tutta una trasformazione reversibile.

Esempio

L'evaporazione dell'acqua a T = 100°C (273.15 K) e

P = 1 atm. = costante è un processo reversibile :



Variazioni di lavoro

Se la variazione del sistema è quasi impercettibile – variazioni differenziali :

$$dw = -F_{ext}.dx$$

$$W = \int_1^2 dw = -\int_1^2 F_{ext}.dx = -\int_1^2 \frac{F_{ext}}{A}.A\,dx = -\int_1^2 P_{ext}.dV$$

Se si compie del lavoro sul sistema (p. es. una compressione) - il valore del lavoro è **positivo**.

Lavoro in espansione reversibile

Per une espansione reversibile a $P = P_{ext} = cost.$ (la pressione atmosferica) :

$$W = -\int_1^2 P_{ext}.dV = -\int_1^2 P.dV = -P.\Delta V = -P.(V_2 - V_1)$$

$$P = \frac{nRT}{V}$$

Poiché V varia, T deve variare come pure per P = costante

Per una espansione, ΔV è positivo e dunque w è negativo - il sistema compie del lavoro e perde dell'energia.

Lavoro di compressione

Per una compressione di un gas perfetto quando P non è costante durante la compressione, ma T = costante:

$$W = -\int_1^2 P_{ext}.dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}\ .dV = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Poiché è una compressione: $V_2 < V_1$:

$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0$ e W **è positivo** : si compie del lavoro sul sistema per compressione (l'energia del sistema aumenta).

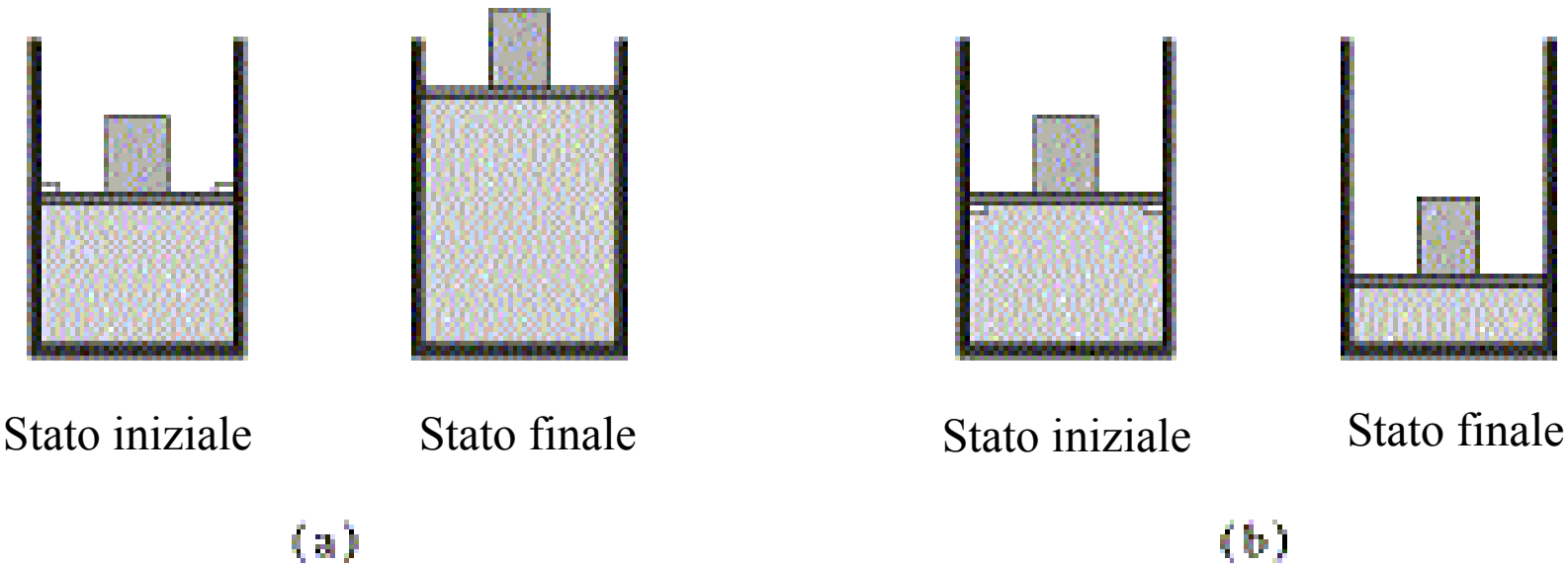
Integrazioni di funzioni dx/x

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln(x) \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\ln(x)\right) = \frac{1}{x}$$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\mathrm{d}x}{x} = \ln(x_2) - \ln(x_1) = \ln\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{\mathrm{d}P}{P} = \ln(P_2) - \ln(P_1) = \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Compressione ed espansione



Espansione, P_{ext}=cost.
Se l'espansione è reversibile,
$P_{ext} = P = nRT/V$

compressione

Lavoro in un campo elettrico

$$w(el) = E \cdot I \cdot t$$

E è il voltaggio [in volts, V] ; I è la corrente [in ampere, *A*], t è il tempo in secondi.

Unità per W elettrico : in Joules [J]

$1\ J = 1 Watt \cdot s = 1 kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} = forza(in\ kg \cdot m \cdot s^{-2}) \times distanza\ (in\ m)$

$1 kg Watt \times ora = 1000\ Watt \times 3600\ s. = 3.6 \times 10^6\ J$

Esempi

1) Calcolare il lavoro compiuto su un peso di 50 kg. che è sollevato di 2 m.

$$w = mg\cdot(h_f - h_i) = (50\ \text{kg})\cdot(9.81\ \text{ms}^{-2})\cdot(2\ \text{m})$$

$$= 981\ \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2} = 981\ \text{J}$$

2) Calcolare il lavoro compiuto da una batteria di 12 V che scarica 0.1 *A* all'ora

$$W(el) = -E\cdot I\cdot t = -(12\ \text{V})\cdot(0.1)\cdot(3600\text{s.})$$

$$= 1.2\ \text{Watt}\cdot 3600\text{s.} = 4.32\times 10^3\ \text{J} = 4.32\ \text{kJ}$$

Capacità termica

Calore (q) – trasferimento di energia da un oggetto caldo ad un oggetto freddo nel tentativo di rendere uguali le loro temperature.

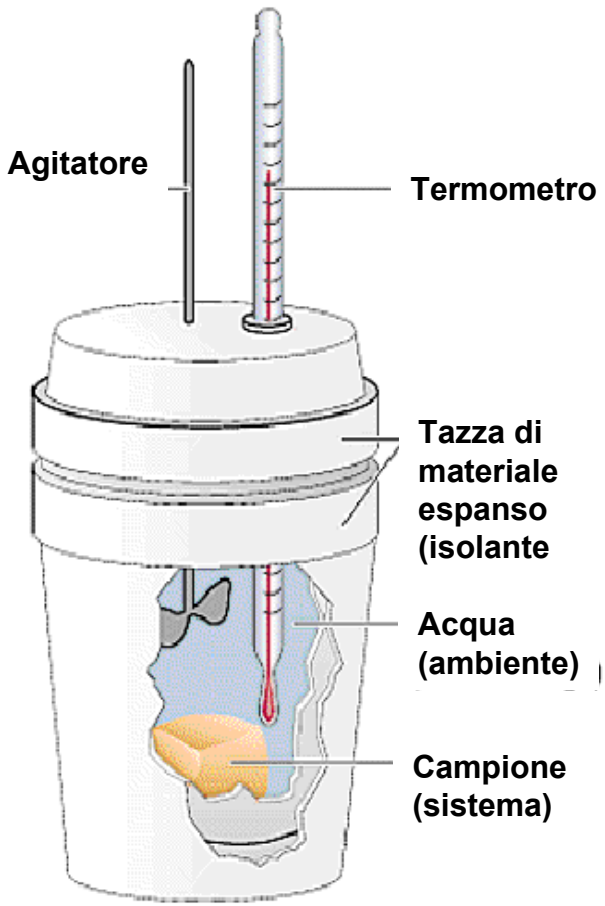
Per un sistema chiuso: $q \approx \Delta T$

La costante di proporzionalità - capacità termica :

$$dq = C_d T \rightarrow q = \int_{T_1}^{T_2} C_d T$$

Calorimetro a Tazza di Caffè

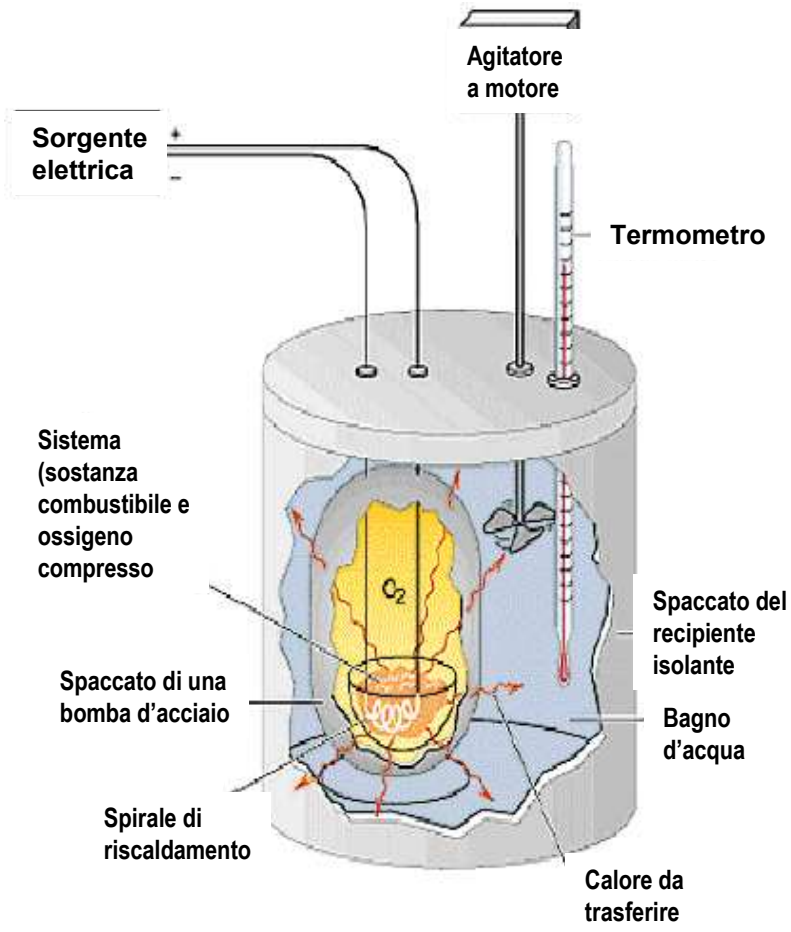
La capacità termica di un solido si può misurare scaldando una quantità in massa nota di una sostanza e inserendola in una massa nota di acqua in un recipiente isolato ad una temperatura nota.
Il calore perso dal solido, q_p, è acquistato dall'acqua. Note la capacità termica e la variazione di temperatura dell'acqua, è possibile calcolare il calore acquistato dall'acqua, e, perciò, si può valutare la capacità termica del solido.



Bomba Calorimetrica

Il calorimetro a “bomba” o a volume costante è impiegato per misurare il calore di combustione a volume costante.

Conoscendo la capacità termica della “bomba”, si può determinare il calore molare di combustione di un solido.



Capacità termica molare

La capacità termica è un valore estensivo :

$$\frac{dq}{dT} = C\,(J\,K^{-1}) \rightarrow \text{il calore per aumentare T di 1 K}$$

Definizione:

<u>Capacità termica molare</u> – un valore intensivo :

$$\overline{C} = \frac{C}{n}\left(J\,K^{-1}\,mol^{-1}\right)$$

Calore specifico

Definizione 2. **Capacità termica specifica** – un'altra grandezza intensiva :

$$\bar{C} = \frac{C}{m} \left(J\ K^{-1}\ kg^{-1} \right)$$

Casi speciali: $C_P \rightarrow$ capacità termica a P costante;

$C_V \rightarrow$ capacità termica a volume costante.

Tipi di Processi

$P = \frac{nRT}{V} \rightarrow$ **Processo isobaro** $\rightarrow$ P = costante ;

$V = \frac{nRT}{P} \rightarrow$ **Processo isocoro** $\rightarrow$ V = costante;

$T = \frac{PV}{nR} \rightarrow$ **Processo isotermico** $\rightarrow$ T = costante.

Per un processo isobaro se la dipendenza di C_P rispetto a T *è piccola* :

$$q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \approx C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P \cdot (T_2 - T_1)$$

Processi isocori - esempio

Per un processo isocoro se la dipendenza di C_V da T *è piccola* :

$$q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \approx C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

Esempio :

Con l'aiuto dei seguenti dati calcolare il calore che si deve fornire per innalzare la temperatura di 100 g. di acqua di 20° C a 70° C a pressione costante:

Soluzione

$\bar{C}_P = 75.2\ J\ K^{-1}\cdot mol^{-1}$ per l 'H$_2$O,

massa molecolare = $18.02\ g\cdot mol^{-1}$

$$q_P = n\ \bar{C}_P\ (T_2 - T_1)$$

$$= \frac{(100g)}{18.02 g.mol^{-1}}\left(75.2 JK^{-1}\ mol^{-1}\right).(50\,K) = 20.9\,kJ$$

(1 cal = 4.184 J)

Esempio 2

Quanto calore è necessario per scaldare 250 ml di acqua da 20°C a 100°C sulla base dei seguenti dati :

$$\bar{C}_P\left(H_2O\ liq\right) = 75.3\,J\,K^{-1}\,mol^{-1} \quad , P = 1\ atm. = cost.$$

La massa volumetrica dell'acqua liquida (valore medio per questo intervallo di T) è 0.992 g cm^{-3}; massa molare dell'acqua = 18.02 g mol^{-1}

Soluzione

$$q = n\,\bar{C}_P\,(H_2O\ liq)\,\Delta T$$

$$= \left[\frac{0.250\,L \times 0.992\,g\,cm^{-3} \times \dfrac{1000 cm^3}{1L}}{18.02\,g\,mol^{-1}} \right] \times 75.3\,J\,K^{-1}\,mol^{-1} \times (80\,K)$$

$$= 8\ 2905.2\ J = 82.9\ kJ.$$

Attenzione alle unità finali!

Espansione isotermica reversibile

(nelle macchine a pistone)

$P_{sistema} = P_{est}$ in ogni istante; T = cost. :

$$W_{rev} = -\int_1^2 P_{ext}.dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V}.dV = -nRT\int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Per conservare la reversibilità P dovrebbe diminuire nel corso dell'espansione, cioè P non è ora costante!

L'energia interna è una funzione (di stato) di T e V

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w = q(T) - P\Delta V$$

o in forma differenziale :

$$dE = CdT - PdV \text{ , cioè } E=E(T,V)$$

E(T,V) è una funzione molto utile per descrivere i processi isocori.

Come introdurre delle nuove funzioni di stato a partire da E(T,V)?

L'approccio delle trasformate di Legendre :

Si cerca di trasformare $E(T,V)$ in una nuova funzione

$H = H(T,P)$ tale che la pressione P sia la variabile

indipendente al posto di V $\rightarrow$ La trasformata di Legendre =

cambio di variabili $(q,V) \rightarrow (q,P)$:

Entalpia

$E(T,V) \rightarrow$ Trasformata di Legendre $\rightarrow$ **H(T,P)**

$$H(T,P) = E(T,V) + PV$$

$$dH = dE + d(P \cdot V), \qquad dE = CdT - PdV,$$

$$d(P \cdot V) = VdP + PdV,$$

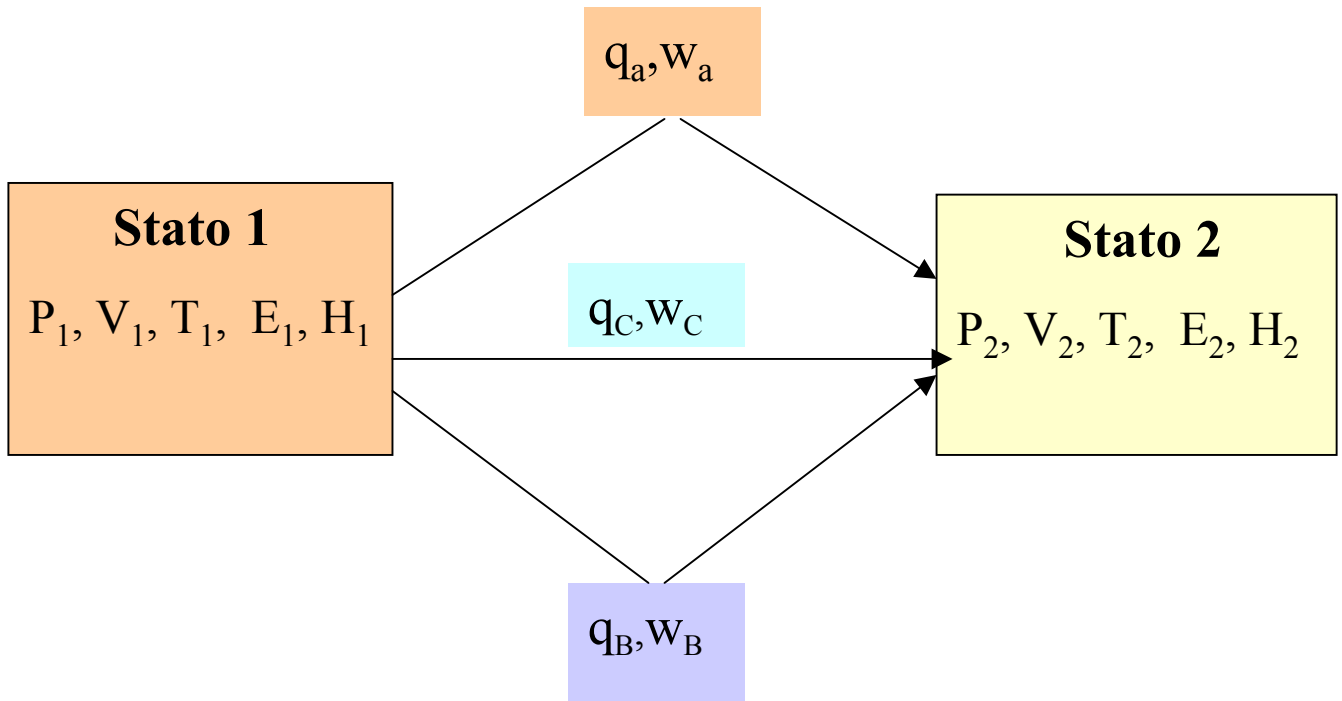
$$dH = dE + PdV + VdP = CdT - \underline{PdV} + \underline{PdV} + VdP$$

$$dH(T,P) = CdT + VdP$$

H(T,P) è anch'essa una funzione di stato (un cambio di variabili non modifica la natura della funzione).

Funzioni di stato

Le funzioni di stato non dipende dal cammino. Per contro, il calore q e il lavoro w dipendono fortemente dal cammino della trasformazione → essi sono **funzioni di percorso** :



Cammini reversibili

Il lavoro compiuto dal sistema è massimo, la spesa di energia è minima.

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w,$$

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta E + \Delta(P \cdot V)$$

Esempio

E(T,V), H(T,P) sono funzioni di stato : Si ha la libertà di scegliere il cammino che rende i calcoli più facili.

Esempio: Calcolare il valore di ΔH per l'evaporazione di una mole di acqua a 25°C e a pressione costante di 1 atm.:

$$1 \text{ mole } H_2O(l, 1 \text{ atm.}) \rightarrow 1 \text{ mole } H_2O(g, 1 \text{ atm.})$$

Soluzione

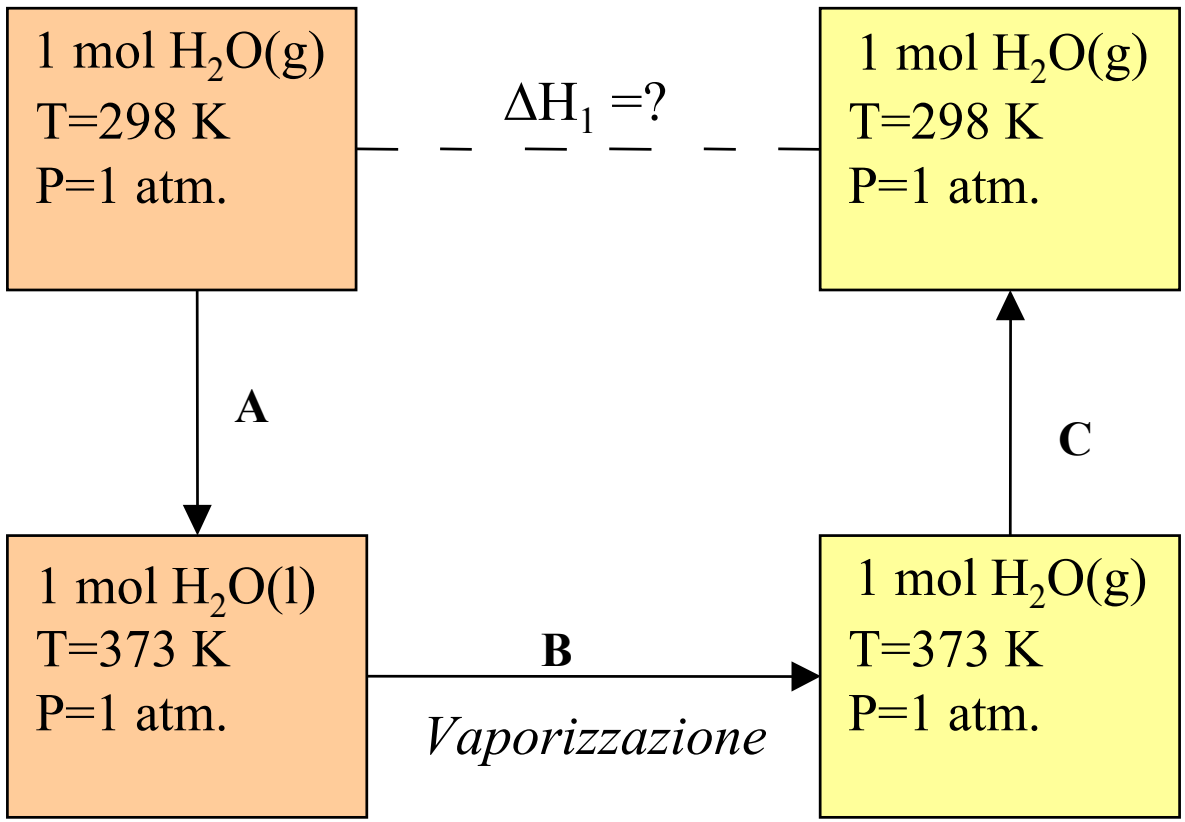
Il cammino diretto di questa reazione non è realizzabile (a 25ºC l'$H_2O(g)$ condenserebbe prima di raggiungere una pressione di 1 atm.).

Bisogna scegliere dei cammini che passano per il punto di transizione di fase liquido-vapore dell'acqua (un processo reversibile a T e P costanti).

(T K = T°C + 273)

Soluzione

Cammino 1 → un ciclo isobarico di tre tappe a P = 1 atm.:



Soluzione

Stadio A $\rightarrow$ riscaldamento reversibile fino alla T di vaporizzazione dell'acqua.

Stadio B $\rightarrow$ evaporazione reversibile a T,P = 373 K, 1 atm., costanti. Le due fasi dell'acqua coesistono in equilibrio.

Stadio C $\rightarrow$ raffreddamento reversibile fino allo stato finale.

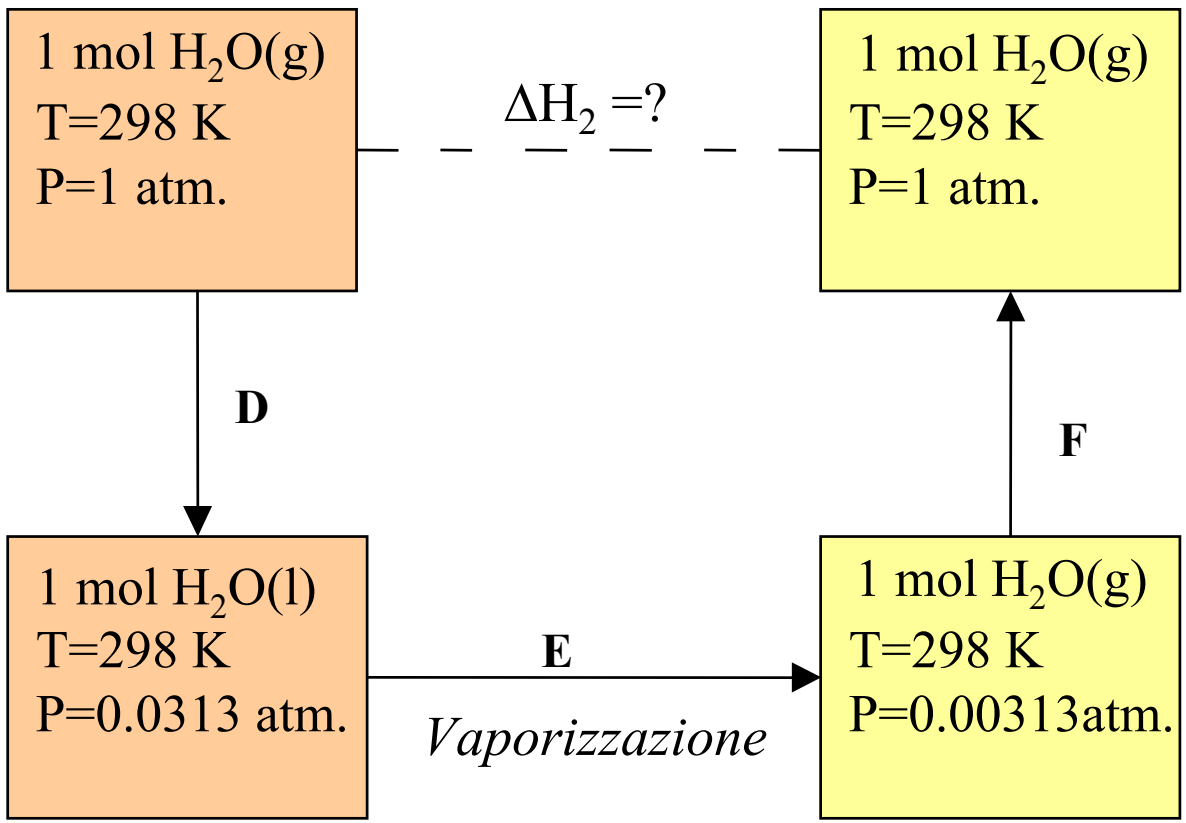
Soluzione

$$\Delta H_1 = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C$$

ΔH_1 sarebbe lo stesso se potessimo calcolarlo per il cammino diretto (perché?)

Soluzione

Cammino 2 → un ciclo isotermico di tre stadi a T = 298 K:



Per la seconda strada

Stadio D: riduzione reversibile di P: da 1 atm a 0.0313 atm;

Stadio E: evaporazione reversibile a T = 298 K, P = 0.0313 atm.

Si sa come trovare ΔH_{vap} per questa transizione all'equilibrio;

Stadio F: aumento reversibile di P per ritornare a 1 atm.

Bilancio energetico

Poiché (T_{vap} a P = 0.0313 atm.) < (T_{vap} a P = 1 atm.)?

Cos'é la condizione di equilibrio per un passaggio di fase liquido–vapore?

Poiché H è una funzione di stato :

$$\Delta H_2 = \Delta H_D + \Delta H_E + \Delta H_F = \Delta H_1$$

e $$\Delta H_1 = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C = \Delta H_2$$

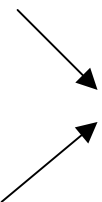
Per una trasformazione generale

$(E_1,H_1;V_1,P_1,T_1) \rightarrow (E_2,H_2;V_2,P_2,T_2)$:

Decomposizione in stadi:

Variazione isobara di T

Variazione isocora di T



ΔV o ΔP isotermica

Tutti questi stadi sono reversibili!

ΔE e ΔH per differenti processi particolari

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

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta E + \Delta(P.V)$$

$$q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT \approx C\Delta T$$

Se C varia poco con T

Processi isobari (a P costante):

Il lavoro:

$$w_P = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ext}.dV = -P_{ext}.\Delta V$$

Il calore:

$$q = q_P \approx C_P \Delta T = n\bar{C}_P \Delta T$$

ΔH = Calore a pressione costante

$$\Delta E(\text{isobaro}) = q_P + w_P$$

$$= n\bar{C}_P \Delta T - P_{ext} \Delta V$$

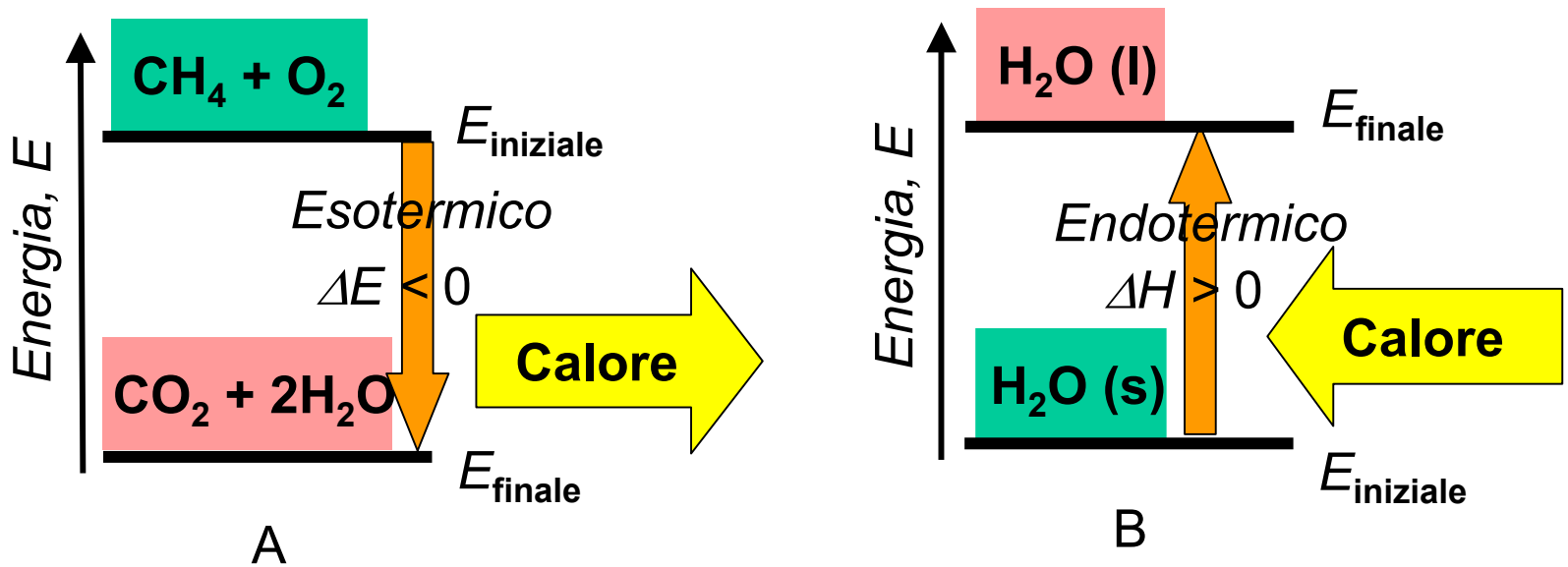
$$dH = dE + d(PV)$$

$$\Delta H(\text{isobaro}) = \Delta E(\text{isobaro}) + P_{est}\, \Delta V$$

$$= n\bar{C}_P \Delta T \equiv q_P$$

Per tutti i processi a P costante : $\Delta H = q_P$

Diagrammi di Entalpia per Processi Esotermici ed Endotermici



Processi isocori (a V costante):

$$q = q_V \approx C_V \Delta T = n\bar{C}_V \Delta T$$

$w_V \equiv 0 \rightarrow$ **nessuna espansione!**

$\Delta E(\text{isocora}) = q_V + 0 = n\bar{C}_V \Delta T$

Per tutti i processi a V costante $\Delta E = q_V$

Per tutti i processi a P costante : $\Delta H = q_P$

Caso speciale 1 (gas)

Sostanze non gassose (solidi o liquidi) :

A P constante : $\Delta V \approx 0 \rightarrow w_P = - P_{ext}. \Delta V \approx 0$

$$\Delta E(\text{isobaro}) = q_P + 0$$

$$= n\bar{C}_P \Delta T$$

$$\Delta H(\text{isobaro}) = \Delta E(\text{isobaro}) + P_{ext} \Delta V$$

$$\approx \Delta E(\text{isobaro}) + 0$$

solo per liquidi e solidi!

$C_V \approx C_P$

Calcoli

A V costante : $w_V = 0$ (sempre)

$$\Delta E(\text{isoorico}) = q_V + 0 = n\bar{C}_V\Delta T$$

A T costante (cammini isotermici) : $q_T = 0$, $w_T \approx 0$

Dunque $\Delta E \approx 0$ qui

Per liquidi o solidi: $W_T = 0$; $W_P = 0$; e $W_V = 0$

Niente lavoro mancando una variazione di volume

Domanda:

Il C_P dell'acqua liquida è più grande o più piccolo del C_P in fase gas ?

Perché esiste questa differenza ?

Esempio

Calcolare $\Delta E = E_2 - E_1$ e $\Delta H = H_2 - H_1$ per il riscaldamento di una mole di acqua da 0 °C e P = 1 atm. a 100 °C e P = 10 atm. La massa volumetrica dell'acqua (valore medio) ρ = 0.98 $g \cdot cm^{-3}$.

Soluzione

Un cammino a due stadi :

1. P viene innalzata da 1 atm. a 10 atm. a T = 0 °C : processo reversibile isotermico a T = 0 °C. (calcolare q_T e w_T);

2. T viene portata da 0 °C a 100 °C a P = 10 atm. = costante (calcolare q_P e w_P).

Calcoli

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E_T + \Delta E_P$$

$$= q_T + w_T + q_P + w_P$$

$$= 0 + 0 + n\overline{C}_p(H_2O\ \text{liq.}) \cdot (T_2 - T_1) + 0$$

$$= (1\ \text{mol}) \cdot (75.4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}) \cdot (100\ \text{deg}) = 7540\ \text{J}$$

… e proseguendo

$$\Delta H = H_2 - H_1 = E_2 - E_1 + P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1$$

$$= E_2 - E_1 + (P_2 - P_1) \cdot V_1 \qquad (V_1 = m/\rho \;;\; m = n \cdot M)$$

$$= 7540 \text{ J} + 9 \text{ atm.} \left(\frac{18.0 \text{ g mol}^{-1}}{0.98 \text{ g}} \right) (1 \text{ mol}) \text{ cm}^3$$

$$= 7540 \text{ J} + 165 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm.} = 7540 \text{ J} + 16.7 \text{ J} = 7557 \text{ J}$$

$$(101.3 \text{ J} = \text{L} \cdot \text{atm} \rightarrow 0.1013 \text{ J} = \text{cm}^3 \cdot \text{atm})$$

Relazione tra ΔH e ΔE

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w,$$

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta E + \Delta(P \cdot V)$$

Caso speciale 2

Processo $(E_1,H_1;V_1,P_1,T_1) \rightarrow (E_2,H_2;V_2,P_2,T_2)$

per un gas perfetto :

Per un gas perfetto esistono solo due variabili indipendenti :

o (T,V) o (T,P) - L'equazione di stato :

$$PV = nRT, \quad o \; P\bar{V} = RT, \quad \bar{V} = \frac{V}{n}$$

definisce la terza variabile.

Espansione di un gas perfetto a T costante

La legge di Boyle $\rightarrow P_1.V_1 = P_2.V_2$ se T e n sono fissi!

Differenza importante rispetto a liquidi e solidi :

Le variazioni di volume sono sostanziali per un gas perfetto.

$$\Delta E_{(T=cost.)} \equiv 0$$

$\Delta E(\text{isoterma}) = q_T + w_T = 0$, se T = costante.

$$q_T = - w_T$$

Per processi isotermici del gas perfetto $\Delta E \equiv 0$

(l'esperienza di Joule): $E = E(T)$ a qualsiasi P e V.

ma anche $\Delta H \equiv 0$ (perché?)

$$\Delta H_{(T=cost.)} = 0$$

$$\Delta H_{(T=cost.)} = \Delta E_{(T=cost)} + (P_2V_2 - P_1V_1)_{T=cost}$$

$$= 0 + 0$$

(legge di Boyle)

Caso speciale 1 (solidi o liquidi)

A P costante : $\Delta V \approx 0 \rightarrow w_P = - P_{est}. \Delta V \approx 0$

$$\Delta E(\text{isobara}) = q_P + 0$$
$$= n\bar{C}_P \Delta T$$

$$\Delta H(\text{isobara}) = \Delta E(\text{isobara}) + P_{ext}\, \Delta V$$
$$\approx \Delta E(\text{isobara}) + 0$$

solo per liquidi e solidi!

$$C_V \approx C_P$$

Isoterma reversibile

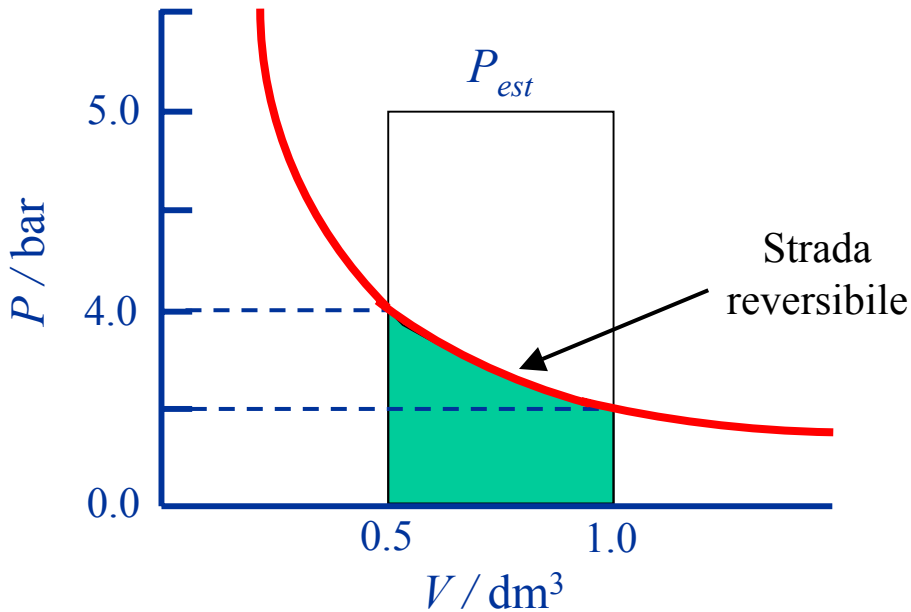


Diagramma P-V di una isoterma reversibile.

Perché E = E(T) e H = H(T) per un gas perfetto?

Gas perfetto → nessuna interazione tra le sue molecole → l'energia è interamente cinetica → ΔE non dipende che dalla temperatura.

Lavoro e calore per isoterme reversibili

$$w_T = -\int_i^f P_{ext}\,dV = -\int_i^f \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\int_i^f \frac{dV}{V} = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Per la legge di Boyle : $P_f V_f = P_i V_i \rightarrow \dfrac{V_f}{V_i} = \dfrac{P_i}{P_f}$

$$w_T = -nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -nRT\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$q_T = -w_T = +nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = +nRT\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

Espansione isotermica reversibile

Lavoro e calore per processi isocori

Variazione di T a V costante per un gas perfetto:

(Processi isocori)

$$q_V = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT \approx C_V \int_{T_i}^{T_f} dT = C_V . \left(T_f - T_i \right)$$

$$w_V \equiv 0$$

Non c ’é lavoro di espansione quando V è costante!

Lavoro e calore per processi isobari

Variazione di T a P costante per un gas perfetto:

(Processi isobari)

$$q_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT \approx C_P \int_{T_i}^{T_f} dT = C_P . (T_f - T_i)$$

$$w_P = -P_{est} (V_f - V_i) \equiv - nR (T_f - T_i)$$

Isoterma → isobara (gas perfetto):

Calcolo di ΔE e ΔH per un cammino a due stadi:

$$\Delta E_I = (q_T + w_T) + (q_P + w_P)$$

$$= (0) + C_P\,(T_f - T_i) - nR(T_f - T_i)$$

$$= (C_P - nR)\cdot(T_f - T_i)$$

$$\Delta H_I = \Delta E + P_f V_f - P_i V_i$$

$$= (C_P - nR)\cdot(T_f - T_i) + nR(T_f - T_i) = C_P \Delta T$$

Isoterma – isocora (gas perfetto):

Calcolo di ΔE e ΔH per il cammino

$$\Delta E_{II} = (q_T + w_T) + (q_V + w_V)$$

$$= (0) + C_V (T_f - T_i) + 0$$

$$= C_V (T_f - T_i)$$

$$\Delta H_{II} = \Delta E + P_f V_f - P_i V_i = C_V (T_f - T_i) + nR(T_f - T_i)$$

$$= (C_V + nR)\Delta T$$

Relazione tra C_p e C_v

Fonzioni di stato $\rightarrow$ $\Delta H_I = \Delta H_{II}$, e $\Delta E_I = \Delta E_{II}$:

Per cui, si ha sempre:

$$\Delta E = (C_P - nR)\cdot\Delta T = C_V\cdot\Delta T$$

$$\Delta H = C_P\cdot\Delta T = (C_V + nR)\cdot\Delta T$$

$$\therefore\ C_P = C_V + nR$$

Occorre meno calore per riscaldare un oggetto a V costante.

A P costante una parte del calore viene dissipata nel lavoro di espansione.

Caso speciale 3: Transizioni di fase

Solido → Liquido (fusione)

Solido → Gas (sublimazione)

Liquido → Solido (congelamento)

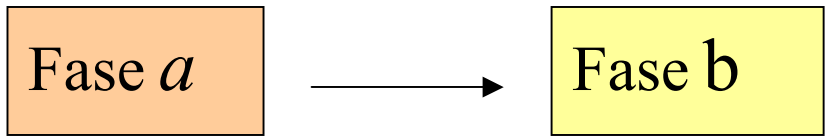
Liquido → Gas (vaporizzazione)

Gas → Solido

Gas → Liquido

(condensazione)

Le transizioni di principale interesse sono a P,T costanti



$\Delta H = H_b - H_a = q_P$

$w_P = -P.(V_b - V_a) = -P\Delta V$ (proprietà generali a P costante)

$\Delta E = q_P + w_P = \Delta H - P\Delta V$

Per transizioni solido - liquido e liquido - solido ΔV è trascurabile $\rightarrow$ per la fusione e il congelamento : $\Delta E \approx \Delta H$

… e anche

Quando almeno una delle fasi è gassosa:

$\Delta V \approx \Delta V(\text{fase gas})$.

$\therefore$ Per la sublimazione, vaporizzazione o condensazione :

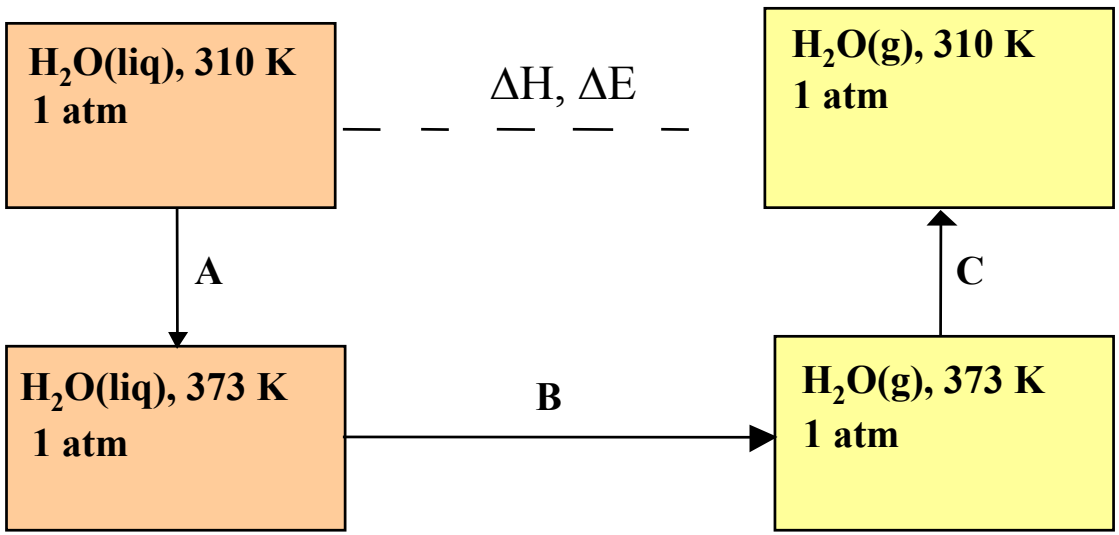
$$\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\Delta V \approx \Delta H - RT\,\Delta n_{gas}$$

Per una sublimazione o vaporizzazione Δn_{gas} è positiva;

Per una condensazione Δn_{gas} è negativa.

Esempio

Calcolare il ΔE e il ΔH per la vaporizzazione di una mole di acqua a 37°C (310.15 K) a P = 1 atm. = costante:



$$\Delta\bar{H}_{vap}\left(H_2O, 100°C\right) = +40.67\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_P\left(H_2O, liq\right) = 75.2\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

$$\bar{C}_P\left(H_2O, g\right) = 33.6\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

← Per mole

Soluzione

Stadio A → Variazione di T a P costante: ($\Delta T = T_B - T_A$)

$$\Delta H_A = n.\bar{C}_P\left(H_2O,liq\right)\Delta T$$

$$= (1\ mol)\cdot(75.2\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\ (+\ 63\ K) = +\ 4738\ J = 4.74\ kJ.$$

Stadio B → vaporizzazione isoterma a T_{tr} = 100°C (373 K) :

$$\Delta H_B = n\,\Delta\bar{H}_{vap}\left(H_2O,100°C\right)$$

$$= (1\ mol)\cdot(+\ 40.67\ kJ\cdot mol^{-1}) = +\ 40.67\ kJ.$$

… e ancora

Stadio C → Variazione di T a ritroso a P costante ($\Delta T = T_A - T_B$) :

$$\Delta H_C = n.\bar{C}_P\left(H_2O,g\right)\Delta T$$

$$= (1\ \text{mol})\cdot(33.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot(-63\ \text{K}) = -2117\ \text{J} = -\ 2.12\ \text{kJ}.$$

Soluzione finale:

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C = +\ 4.74\ \text{kJ} + 40.67\ \text{kJ} - 2.12\ \text{kJ} = +\ 43.29\ \text{kJ}.$$

$$\Delta E = \Delta H - RT.n_{gas}$$

$$= +\ 43.29\ \text{kJ} - (8.3145\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot(310.15\ \text{K})\cdot(+\ 1\ \text{mol}) = 40.71\ \text{kJ}$$

RICORDARSI

- Calcoli di ΔE e ΔH per sostanze non gassose (solidi o liquidi). $\Delta V \approx 0$, $w = -P.\Delta V \approx 0$

  Per liquidi o solidi: $W_T = 0$, $W_P = 0$, e $W_P = 0$

  Per liquidi o solidi a T costante : $q_T = 0$

- Calcoli di ΔE e ΔH per un gas perfetto.

  L'esperienza di Joyle : E = E(T) per un gas perfetto,

  $\Delta E_{(T=cost.)} = 0$, $w_T = -q_T$ a T = costante.

- Calcoli di ΔE e ΔH per processi a due stadi:

  I. isoterma $\rightarrow$ isobara;

  II. isoterma $\rightarrow$ isocora;

$$C_P = C_V + nR$$

RICORDARSI

- Calcoli di ΔE e ΔH per transizioni di fase : fusione, sublimazione, congelamento, vaporizzazione, condensazione.

$$\Delta E = \Delta H - RT \cdot n_{gaz}$$

$$\Delta \bar{H}(T_B) = \Delta \bar{H}(T_A) + \Delta \bar{C}_P (T_B - T_A)$$

$$T_A = T_{trans.fase}$$

$$\Delta E = E_f - E_i = q + w,$$

$$\Delta H = H_f - H_i = \Delta E + \Delta(P \cdot V)$$

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

ΔH per processi con variazioni di T

Per una transizione di fase generale a P costante

(fase A) $\rightarrow$ (fase B):

$$\Delta\bar{H}(T_B) = \Delta\bar{H}(T_A) + \Delta\bar{C}_P(T_B - T_A)$$

$$\Delta E = \Delta H - RT.n_{gas}$$

$$\Delta C_P = C_P(\text{fase B}) - C_P(\text{fase A})$$

Esempio

Calcolare ΔH per l'evaporazione di 1 kg di acqua a 20°C usando i dati sotto riportati.

$$T_B = 20\ °C\ ;\ T_A = 100\ °C\ ;\ \Delta H_{tr}\ (100\ °C) = +2257\ kJ\ kg^{-1}$$

$$C_P^*\left(H_2O\,liq\ 1kg\right) = 4.18\,kg\,K^{-1}\,kg^{-1}$$

$$C_P^*\left(H_2O\,gaz\ 1kg\right) = 1.874\,kg\,K^{-1}\,kg^{-1}$$

Calore specifico

Soluzione

$$\Delta H(T_B) = \Delta H(T_A) + \Delta C_P\,(T_B - T_A)$$

$\Delta H(20°C,\ 1\ kg\ H_2O) = 2257\ kJ\ kg^{-1}$

$+ (1.874 - 4.18)\ kJ\ K^{-1}\ kg^{-1}\ (-80\ K) = 2442\ kJ\ kg^{-1}$

Il valore sperimentale è $2447\ kJ\ kg^{-1}$

(perché questa differenza ?)

ΔE e ΔH per reazioni chimiche

Similitudine con una transizione di fase :

('fase' dei reagenti) $\rightarrow$ ('fase' dei prodotti)

$$n_A\,A + n_B\,B \rightarrow n_C\,C + n_D\,D$$

Calore di reazione a P cost.

A P costante : $\Delta H_{reag} = q_{P(reag)}$

$= H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$

Reazioni endo- ed esotermiche

Se $q_{P(reag)}$ è **positivo** → **reazione endotermica**

Se $q_{P(reag)}$ è **negativo** → **reazione esotermica**

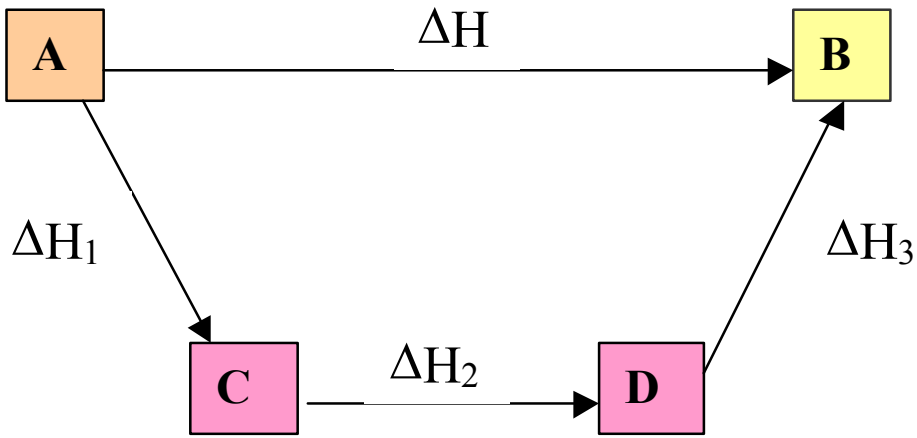
Si può misurare $q_{(reag)}$:

$$q_{(reag)} = - q_{(ambiente)} = - C_{ambiente} \Delta T$$

La possibilità di misurare $q_{(reag)}$ per calorimetria!

Legge di Hess

Una conseguenza chimica del fatto che H è una funzione di stato.



$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$ (a T e P costanti)

$\Delta H_1 = H_C - H_A$, $\Delta H_2 = H_D - H_C$, $\Delta H_3 = H_B - H_D$

Relazioni conseguenti

Se la reazione $A \rightarrow C$ ha un certo ΔH_1, la reazione:

$C \rightarrow A$ avrà $\Delta H = -\Delta H_1$,

e la reazione: $nA \rightarrow nC$ avrà $\Delta H = n\,\Delta H_1$

$\Delta H_{(reag)} = q_{P(reag)}$ a P costante

Entalpie di Formazione e ΔH_{reaz}

	$C(grafite) \rightarrow C(gas)$	ΔH_A
	$H_2(gas) \rightarrow 2H(gas)$	ΔH_B
+	$O_2(gas) \rightarrow 2\ O(gas)$	ΔH_C
	$C(g) + 2H(g) + 2O(g) \rightarrow HCOOH(g\ acido\ formico)$	ΔH_D
	$C(grafite) + H_2(g) + O_2(g) \rightarrow HCOOH(g)$	$\Delta H = ?$

$$\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B + \Delta H_C + \Delta H_D$$

Stabilità forme allotropiche

$$C(\text{grafite}) \rightarrow C(\text{diamante}) \qquad \Delta H = ?$$

$$C(\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_1 = -393.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C(\text{diamante}) + O2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -395.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C\ (\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$

$$+ \quad CO_2(g) \rightarrow C(\text{diamante}) + O_2(g)$$

$$C(\text{grafite}) \rightarrow C(\text{diamante})$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393.5\ kJ \cdot mol^{-1} + 395.4\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$= +\ 1.9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Esercizio

Con l'aiuto delle entalpie di reazione date

calcolare ΔH e ΔE per la seguente reazione:

$$2 \text{ glicina (aq)} + 3\ O_2\ (g) \rightarrow \text{urea (aq)} + 3\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (liq)$$

Glicina: NH_2CH_2COOH ; Urea : H_2NCONH_2

Questa reazione fornisce informazione sulla quantità di energia estraibile nel metabolizzare l'amminoacido.

Calcoli

A.) $2\ \text{glicina(s)} + 3O_2(g) \rightarrow 4\ CO_2(g) + 2H_2O(l) + 2NH_3(g)$

$\mathbf{\Delta H_A = -1163.5\ kJ \cdot mol^{-1}}$

B.) $H_2O(l) + \text{urea(s)} \rightarrow CO_2(g) + 2NH_3(g)$: $\mathbf{\Delta H_B = +133.3\ kJ \cdot mol^{-1}}$

$2\ \text{glicina(s)} + 3O_2(g) - \text{urea (s)} - H_2O(l) \rightarrow 4\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O\ (liq)$

$+ 2NH_3(g) - CO_2(g) - 2NH_3(g)$

$2\ \text{glicina (s)} + 3O_2(g) \rightarrow 1\ \text{urea (s)} + 3\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O\ (liq)$

$\Delta H = \Delta H_A - \Delta H_B = -1296.8\ kJ \cdot mol^{-1}$

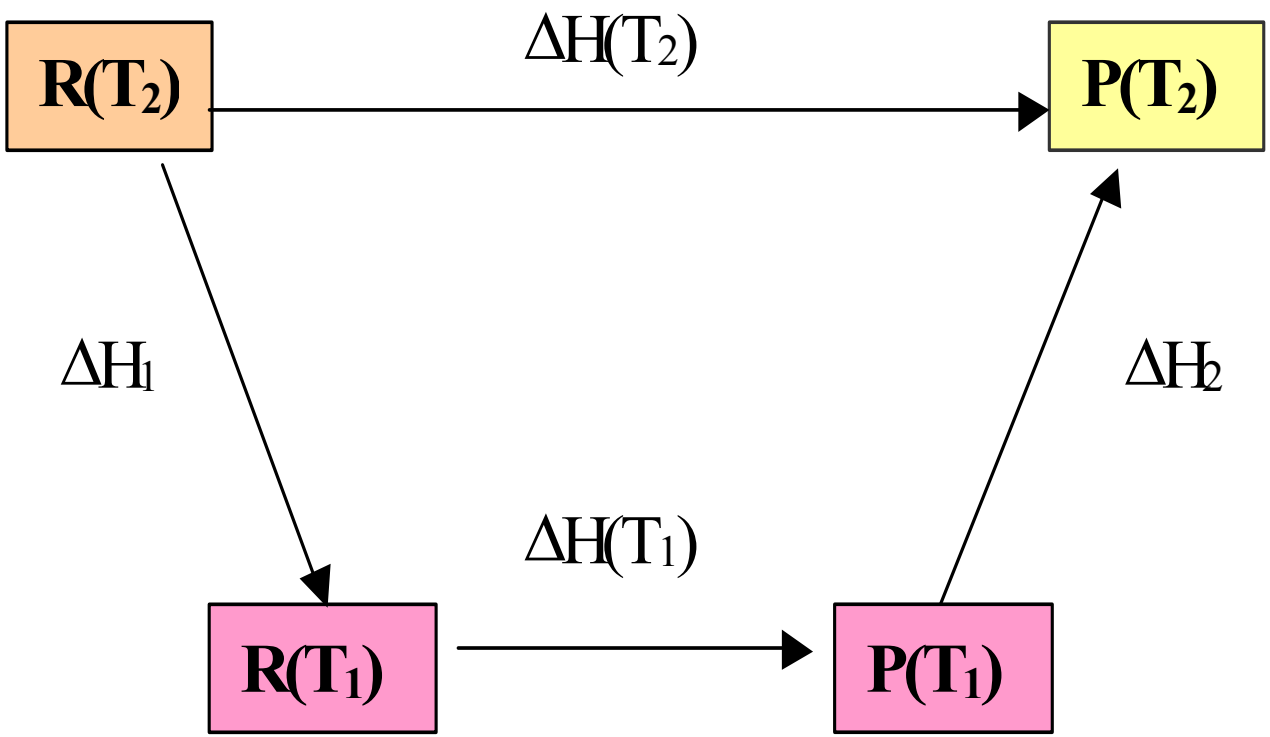
… e inoltre

$$\Delta E_{(reag)} = \Delta H_{(reag)} - RT \cdot \Delta n_{gas(reag)}$$

$$\Delta n_{gas(reag)} = n_{gas}(\text{prodotti}) - n_{gas}(\text{reagenti})$$

Per questa reazione $\Delta n_{gas(reag)} = 0$ (solo per caso)

L'effetto della T sul $\Delta H_{(reaz)}$



L'effetto della T sul $\Delta H_{(reaz)}$

$$\Delta H_1 = C_p^{reagenti} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_2 = C_p^{prodotti} (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{reaz}(T_2) = \Delta H_{reaz}(T_1) + \Delta C_P (T_2 - T_1) ,$$

$$\Delta C_p = \sum_{prodotti} n\, C_p^{prodotti} - \sum_{reagenti} n\, C_p^{reagenti}$$

Esercizio

Con l'aiuto dei seguenti dati calcolare il valore di ΔH per la reazione :

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)$$ **à 100°C**,

se ΔH per tale reazione **a 25°C** è $-483.64\ kJ\ mol^{-1}$,

Dati da utilizzare:

$$\bar{C}_P\left(H_2O, g\right) = 33.58\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

$$\bar{C}_P\left(H_2, g\right) = 28.84\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

$$\bar{C}_P\left(O_2, g\right) = 29.37\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

Soluzione

$$\Delta C_p = \sum_{\text{prodotti}} n\, C_p^{\text{prodotti}} - \sum_{\text{reagenti}} n\, C_p^{\text{reagenti}}$$

$= [2\times(33.58) - 2\times(28.84) - 29.37]\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} = -19.89\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

$\Delta H\ (100°C) = \Delta H\ (25°C) + \Delta C_P \cdot (+75°C)$

$= -\ 483\ 640\ J\cdot mol^{-1} + (-19.89\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\cdot(+75\ K)$

$= -\ 485.13\ kJ\ mol^{-1}$

C ’é meno di 2 kJ mol^{-1} di differenza tra i ΔH a 25°C e a 100°C:

L’entalpia varia relativamente poco con la temperatura.

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI

Abilitazione per Docenti delle Scuole Superiori

(Classe A13)

"Termodinamica"
(parte 2)

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano

RICORDARSI

- ΔE e ΔH per reazioni chimiche. La legge di Hess.
- Reazioni complessive e sistemi di reazioni ausiliari.
- Manipolazioni algebriche con sistemi di reazioni per calcolare il calore di reazione complessivo.
- L'effetto di T su ΔH_{reaz}
- L'equazione di Kirchoff per le reazioni chimiche nel contesto della legge di Hess
- L'entalpia di reazione varia relativamente poco con la temperatura.

Argomenti affrontati

- Lo stato standard e le entalpie standard di formazione.
- Cos'è la mole di reazione.
- Energie di legame ed entalpie di legame
- Stima dell'energia di risonanza del benzene

ΔE e ΔH per reazioni chimiche

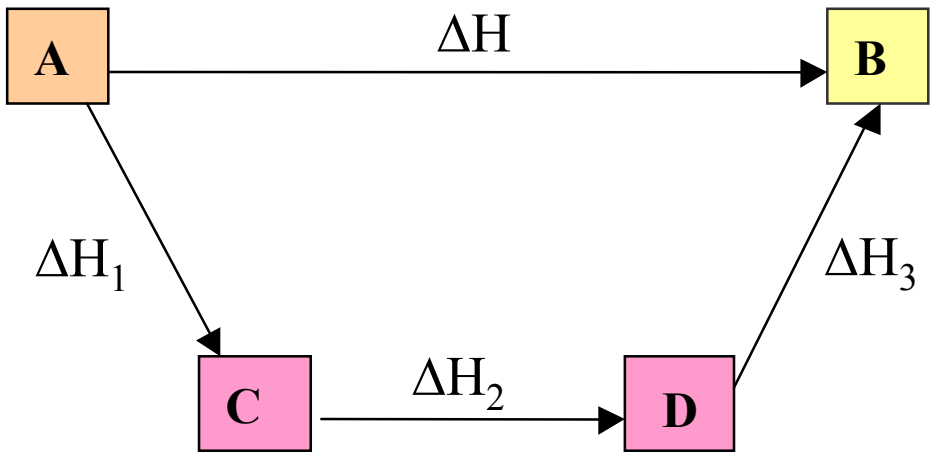
$$n_A\,A + n_B\,B \rightarrow n_C\,C + n_D\,D$$

Calore di reazione a P cost.

A P costante : $\Delta H_{reaz} = q_P(reaz)$

$= H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$

La legge di Hess



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \text{(a T e P costanti)}$$

$$\Delta H_1 = H_C - H_A, \quad \Delta H_2 = H_D - H_C, \quad \Delta H_3 = H_B - H_D$$

Come determinare i valori assoluti di H ?

Lo stato standard e le entalpie standard di formazione

I valori assoluti di entalpia H non hanno significato perché non si possono misurare. Solo la differenza $\Delta H(T,P)$ che è importante è misurabile.

Come e dove scegliere lo zero relativo per l'entalpia H ?

Definizioni

Definizione 1. : Lo stato standard di un elemento puro è la sua forma allotropica più stabile a T = 25°C e P = 1 atm.

Definizione 2. : L'entalpia standard di un elemento chimico puro nel suo stato standard alla pressione di 1 atm è uguale a zero per definizione.

Esempio

Lo stato standard dell'ossigeno è $O_2(g)$ a T = 25 °C, P = 1 atm.; lo stato standard del carbonio è la grafite a T = 25 °C, P = 1 atm.

Le entalpie standard molari corrispondenti :

$\bar{H}^0(O_2, g, 1 \text{ atm.}) = 0.0 \text{ kJ·mol}^{-1}$

$\bar{H}^0(C, s, \text{grafite}, 1 \text{ atm.}) = 0.0 \text{ kJ·mol}^{-1}$

H molari!

Ma: $\bar{H}^0(C, s, \text{diamante}, 1 \text{ atm.}) = + 1.9 \text{ kJ·mol}^{-1}$

Entalpia standard di formazione $\Delta\bar{H}_f^0$

Definizione 3. $\Delta\bar{H}_f^0$ è il valore di ΔH per la reazione di formazione di una mole di un composto a P = 1 atm. a partire dai suoi elementi costituenti nei loro stati standard.

I valori di $\Delta\bar{H}_f^0$ sono tabulati a T = 25 °C.

Esempio

Il $\Delta\bar{H}^0_f$ della $CO_2(g)$ a 25°C = -393.5 kJ·mol^{-1} :

La reazione di formazione:

$$C\ (\text{grafite}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

25°C, 1 atm.

$\Delta H_{reaz} = -393.5$ kJ·mol^{-1}

$$\Delta\bar{H}^0_f = H^0(1\ \text{mol}\ CO_2) - H^0(1\ \text{mol}\ O_2) - H^0(1\ \text{mol grafite})$$

$$= H(1\ \text{mol}\ CO_2) - 0.0 - 0.0$$

$\Delta\bar{H}^0_f < 0$: Nella formazione il sistema trasferisce energia all'ambiente.

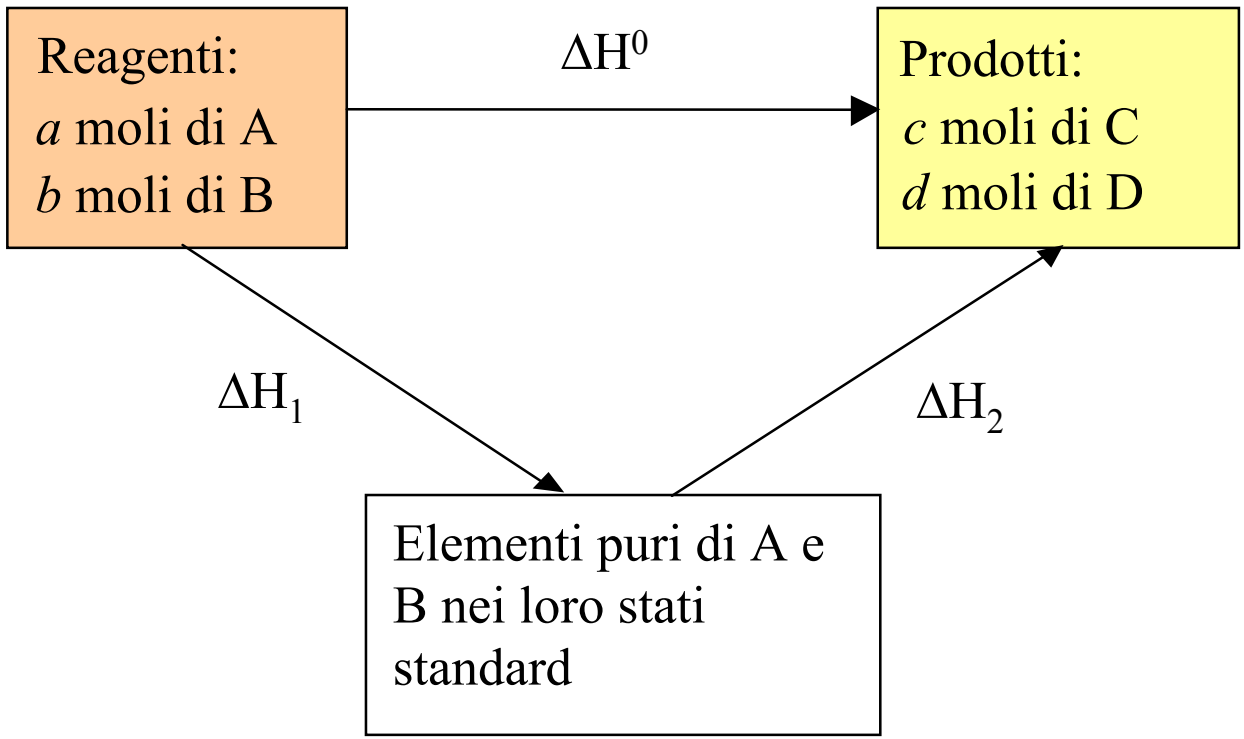
Entalpia standard di reazione (ΔH^0) dalle entalpie di formazione ($\Delta \bar{H}_f^0$)

E' il ΔH per una mole di reazione ad una pressione costante di 1 atm. e T = 25°C.

Dai valori tabulati di $\Delta \bar{H}_f^0$ $\rightarrow$ calcolare il $\Delta H^0_{(reaz)}$ in base alle entalpie di formazione dei prodotti e dei reagenti:

La legge di Hess.

Legge di Hess



$$\Delta H_1 = -a\,\Delta\bar{H}_f^0(A) - b\,\Delta\bar{H}_f^0(B)$$

$$\Delta H_2 = +c\,\Delta\bar{H}_f^0(C) + d\,\Delta\bar{H}_f^0(D)$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Entalpia standard di reazione (ΔH^0) dalle entalpie di formazione ($\Delta \bar{H}_f^0$)

$$\Delta H^0 = \sum_{A}^{\text{prodotti}} n_A \, \Delta \bar{H}_f^0(A) - \sum_{B}^{\text{reagenti}} n_B \, \Delta \bar{H}_f^0(B)$$

$\Delta \bar{H}_f^0$ sono disponibili per numerosi composti.

Esempio: Sulla base delle entalpie di formazione standard date (a 25°C) calcolare il ΔH^0 per la reazione :

$$C_6H_{12}O_6(\text{glucosio, s}) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\text{liq})$$

Soluzione

Dati: $\Delta\bar{H}^0_f$ (glucosio,s) = -1274.4 kJ·mol^{-1}

$\Delta\bar{H}^0_f(CO_2, g) = -393.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\Delta\bar{H}^0_f(H_2O, liq) = -285.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta\bar{H}^0_f(O_2, g) = 0.0\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per definizione (elemento puro)

$$C_6H_{12}O_6(\text{glucosio, s}) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(liq)$$

$$\Delta H^0 = \sum_{A}^{\text{prodotti}} n_A\, \Delta\bar{H}^0_f(A) - \sum_{B}^{\text{reagenti}} n_B\, \Delta\bar{H}^0_f(B)$$

$= [6\times(-393.5) + 6\times(-285.8) - 1\times(-1274.4) - 6\times0] = -2801.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Mole di reazione

Nell'espressione per ΔH^0 'mol^{-1}' significa per mole di reazione**.** Una mole di reazione è la quantità di reazione che produce 6 moli di $CO_2(g)$ e 6 moli di $H_2O(l)$.

$$C_6H_{12}O_6(\text{glucosio, s}) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\text{liq})$$

Energie de legame ed entalpie di legame

Una applicazione particolare della legge di Hess:

Stimare l'entalpia standard di reazione a partire dalle energie di legami chimici.

Si valutano cammini alternativi di reazione (anche virtuali) attraverso stadi intermedi di rottura o creazione di legami:

Valore medio dell'entalpia di legame

$$H_3C—CH_3 \rightarrow 2\ {}^{\bullet}CH_3$$

$\Delta H^0 = +368\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Bisogna spendere energia per rompere un legame

Valore medio dell'entalpia di legame: L'energia media del legame C-H è circa 415 $kJ \cdot mol^{-1}$

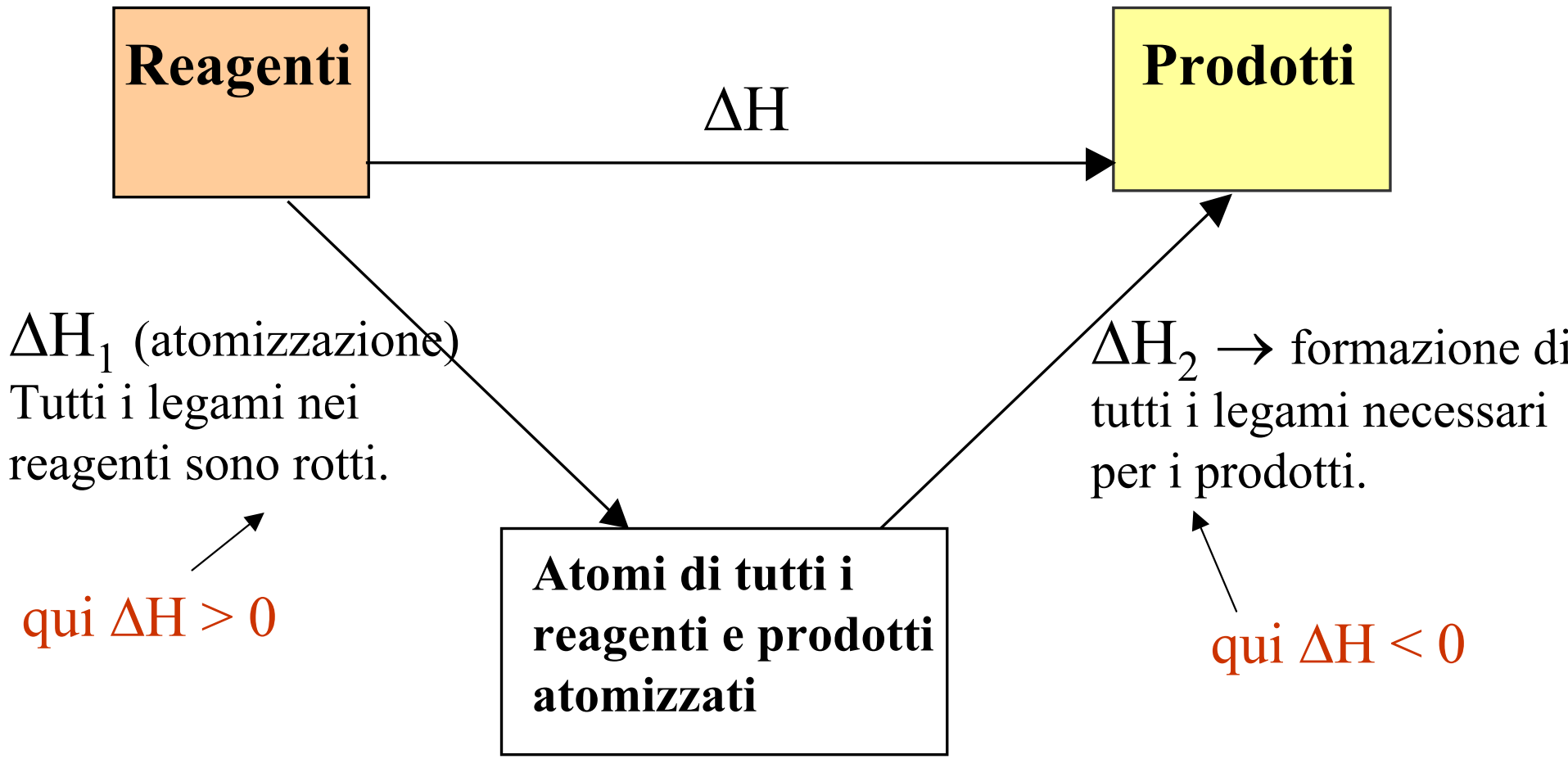
Tipiche energie di legame

Valori medi di ΔH e ΔE per differenti tipi di legami:

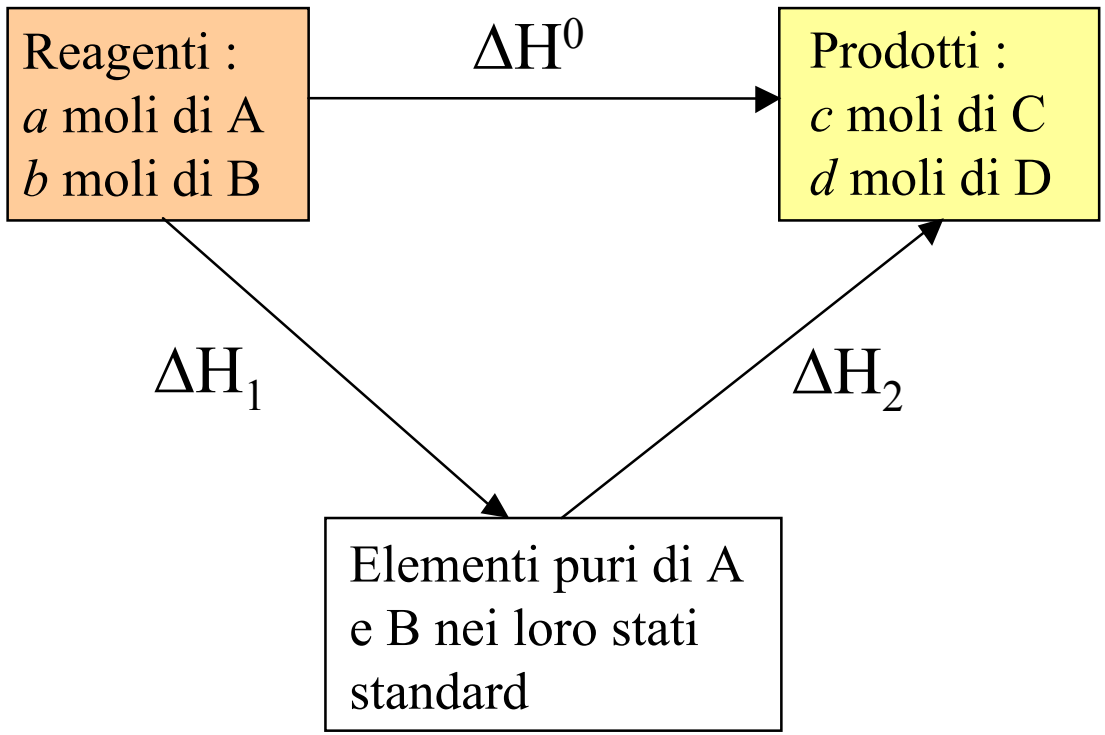
Legame	C—C	C = C	C ≡ C	C—N	C—O	C= O	C—H	N—H	O—H
$\Delta E(kJ \cdot mol^{-1})$ di legame	+344	+615	+812	+292	+350	+725	+415	+391	+463

Per utilizzare i dati tabulati bisogna scegliere uno specifico cammino :

Ciclo termodinamico per valutare il ΔH dalle energie di legame



… cioè



$$\Delta H_1 = -a\,\Delta \bar{H}_f^0(\mathrm{A}) - b\,\Delta \bar{H}_f^0(\mathrm{B})$$

$$\Delta H_2 = +c\,\Delta \bar{H}_f^0(\mathrm{C}) + d\,\Delta \bar{H}_f^0(\mathrm{D})$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Riassumendo

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 :$$

$$\Delta H_1 \approx \sum_{i(\text{legami})}^{\text{reagenti}} (\text{entalpie di legame})_i \quad (\text{rotti})$$

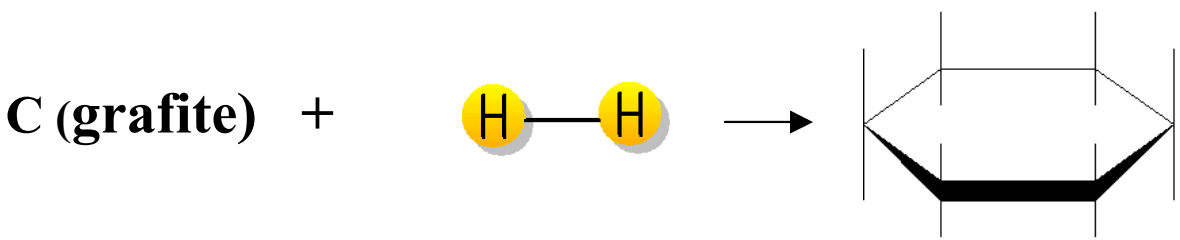
$$\Delta H_2 \approx - \sum_{j(\text{legami})}^{\text{prodotti}} (\text{entalpie di legame})_i \ (\text{formati})$$

Esempio 1

Stimare il calore di formazione del cicloesano gas a partire dai dati dell'entalpia di legame.

La reazione di formazione del cicloesano a partire dagli elementi puri:

$$6\ C(\text{grafite}) + 6\ H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}(g)$$



Calcoli da effettuarsi

In base alla legge di Hess questa reazione è equivalente all'insieme delle seguenti reazioni :

(1) 6 C(grafite) $\rightarrow$ 6 C(g), $\Delta H_1 = 6\ \Delta H_{leg}$(grafite)

$= 6 \times 717 = 4300\ kJ \cdot mol^{-1}$

L'entalpia per estrarre 6 moli di carbonio in forma atomizzata a partire dalla grafite cristallina $\rightarrow$ sei legami C-C(grafite) rotti.

Continuando ….

(2) $6\ H_2(g) \rightarrow 12\ H(g)$

$$\Delta H_2 = 6\ \Delta H_{leg}(H\text{-}H) = 6\times436 = 2616\ kJ\cdot mol^{-1}.$$

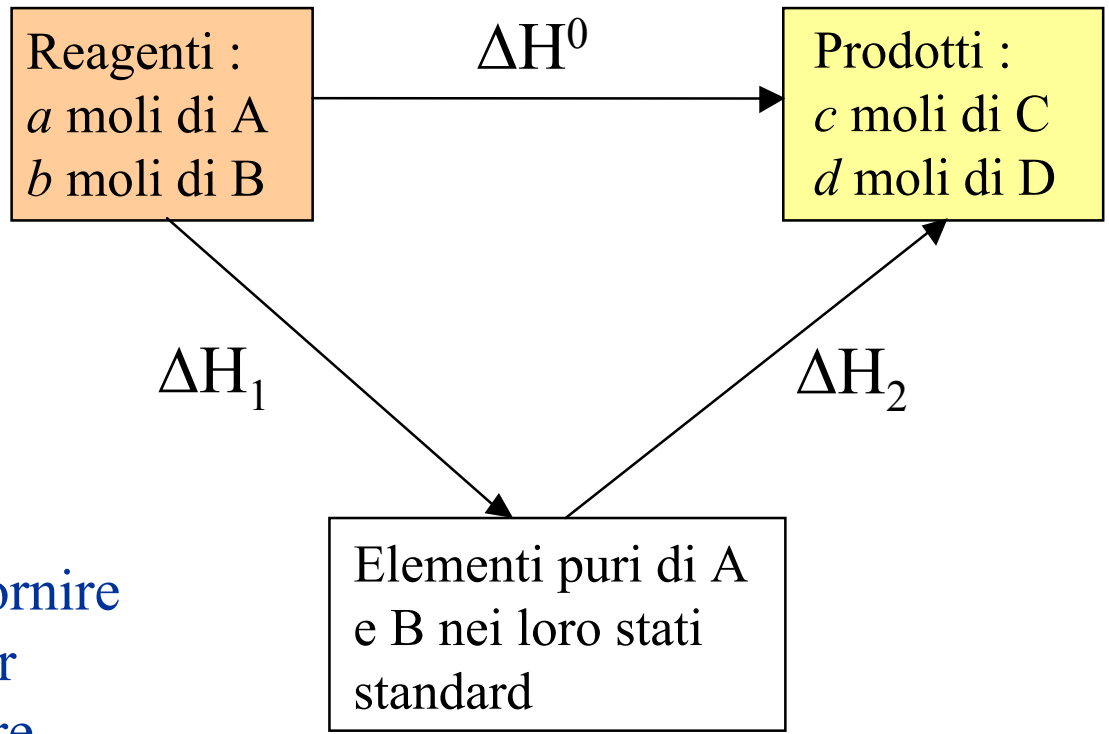
(3) $6\ C(g) + 12\ H(g) \rightarrow (6\ C\text{-}C + 12\ C\text{-}H) = C_6H_{12}(g)$

$$\Delta H_3 = -\ 6\ \Delta H_{leg}(C\text{-}C) - 12\Delta H_{leg}(C\text{-}H) = -\ 6\times344 - 12\times415$$

$$= -\ 7044\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta\overline{H}_f^0(C_6H_{12}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -128\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Processo esotermico ...



Bisogna fornire energia per decomporre

$$\Delta H_1 = -a\,\Delta \bar{H}^0_f(\mathrm{A}) - b\,\Delta \bar{H}^0_f(\mathrm{B})$$

$$\Delta H_2 = +c\,\Delta \bar{H}^0_f(\mathrm{C}) + d\,\Delta \bar{H}^0_f(\mathrm{D})$$

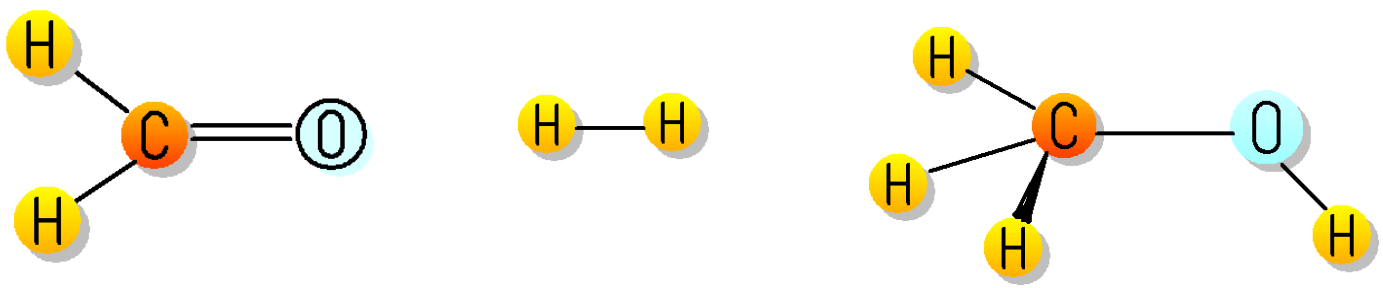
$$\Delta \bar{H}^0_f < 0$$

$$\Delta H^0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Esempio 2

Stimare il valore di ΔH^0 per la reazione :

$$H_2CO\ (g) + H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$



Calcoli

$$H_2CO\,(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

$$\Delta H^0 \approx 2\times\Delta H_{leg}(C\text{-}H) + 1\times\Delta H_{leg}(C{=}O) + 1\times\Delta H_{leg}(H\text{-}H)$$

$$- 3\times\Delta H_{leg}(C\text{-}H) - 1\times\Delta H_{leg}(C\text{-}O) - 1\times\Delta H_{leg}(O\text{-}H)$$

$$= (2\times415 + 1\times725 + 1\times436 - 3\times415 - 1\times350 - 1\times463)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$\Delta H^0 \approx -67\ kJ\cdot mol^{-1}$. (Il valore reale è $\Delta H^0 = -92\ kJ\cdot mol^{-1}$)

Perché questa differenza ?

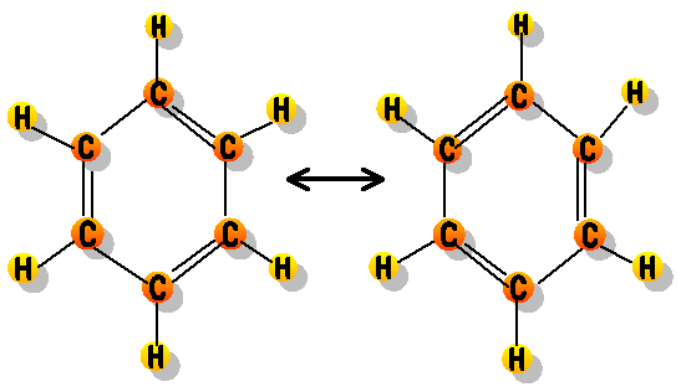
Esempio 3

In base all'energia di atomizzazione della grafite e dell'entalpia di formazione sperimentale del benzene stimare l'energia di risonanza nel benzene.

C(grafite, s) → C(g), L'energia di atomizzazione = **+717** kJ·mol^{-1}

L'entalpia di formazione del benzene $\Delta\overline{H}_f^0(C_6H_6, g) = +83\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Il benzene ha due strutture importanti di risonanza :



Calcoli

Il numero di legami da formare per una delle strutture di risonanza :

6 legami C-H, 3 legami C=C, e 3 legami C-C :

	$6\ C(grafite) \rightarrow 6\ C(g)$	ΔH_1
+	$3\ H_2(g) \rightarrow 6\ H(g)$	ΔH_2
	$6\ C(g) + 6\ H(g) \rightarrow C_6H_6(g)$	ΔH_3
	$6\ C(grafite) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$:	

Calcoli

$\Delta H_1 = 6\times\Delta H_{atomiz}(\text{grafite}) = 6\times(717\ \text{kJ·mol}^{-1}) = +4300\ \text{kJ·mol}^{-1}$

$\Delta H_2 = 3\times\Delta H_{leg}(\text{H-H}) = 3\times(436\ \text{kJ·mol}^{-1}) = +1308\ \text{kJ·mol}^{-1}$

$\Delta H_3 \approx -3\times\Delta H_{leg}(\text{C=C}) - 3\times\Delta H_{leg}(\text{C—C}) - 6\times\Delta H_{leg}(\text{C—H})$

$= (-3\times615 - 3\times344 - 6\times415)\ \text{kJ·mol}^{-1} = -5367\ \text{kJ·mol}^{-1}$

$$\Delta\bar{H}_f^0\left(C_6H_6, g\right) \approx \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$= (+4300 + 1308 - 5367)\ \text{kJ·mol}^{-1} = \mathbf{+241}\ \text{kJ·mol}^{-1}$

Energia di risonanza del benzene

Il valore reale di $\Delta\bar{H}_f^0\left(C_6H_6, g\right)$ è **+83** kJ·mol^{-1} !

Plus stabile della somma delle energie di 3 legami C-C, 3 legami C=C e 6 legami C-H.

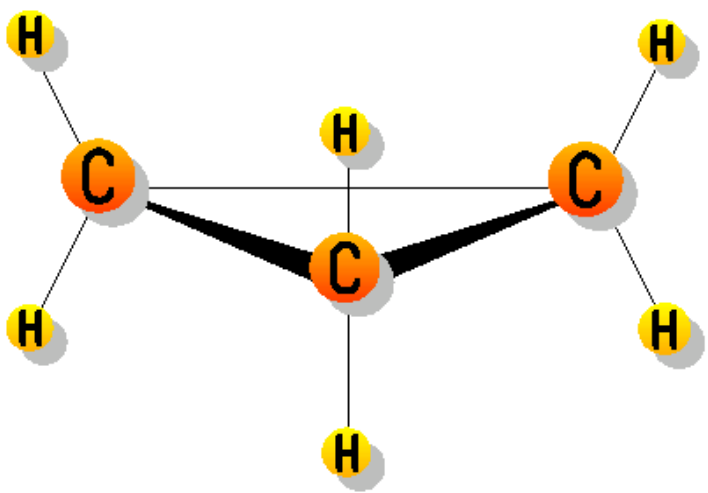
La differenza di ≈ **158** kJ·mol^{-1} è una stima dell'energia di risonanza del benzene.

Esempio 4

Sulla base dell'energia di atomizzazione della grafite e dell'entalpia di formazione sperimentale del ciclopropano stimare l'instabilità di questa struttura.

Dati : ΔH^0_f (ciclopropano, g) sperimentale = + 53 kJ·mol^{-1}

$C(\text{grafite, s}) \rightarrow C(g)$ $\quad \Delta\bar{H}_{atomiz} = + 717$ kJ·mol^{-1}



Calcoli

Ciclopropano: 3 legami C-C e 6 legami C-H. In base alle energie di legame bisogna prima di tutto stimare il $\Delta\bar{H}^0_f$ (ciclopropano, g)

	$3\ C(\text{grafite}) \rightarrow 3\ C(g)$	ΔH_1
+	$3\ H_2(g) \rightarrow 6\ H(g)$	ΔH_2
	$3\ C(g) + 6\ H(g) \rightarrow C_3H_6(g)$	ΔH_3
	$3\ C(\text{grafite}) + 3\ H_2(g) \rightarrow C_3H_6(g)$:	

$\Delta H_1 = 3\times\Delta H_{atomiz}(\text{grafite}) = 3\times(717\ kJ\cdot mol^{-1}) = +\ 2150\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta H_2 = 3\times\Delta H_{leg}(H\text{-}H) = 3\times(436\ kJ\cdot mol^{-1}) = +\ 1308\ kJ\cdot mol^{-1}$

$\Delta H_3 \approx -\ 3\times\Delta H_{leg}(C—C) - 6\times\Delta H_{leg}(C—H)$

$= (-\ 3\times344 - 6\times415)\ kJ\cdot mol^{-1} \quad = -\ 3522\ kJ\cdot mol^{-1}.$

Energia di tensione di anello nel ciclopropano

$$\Delta\bar{H}_f^0\left(C_3H_6, g\right) \approx \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= (+2150 + 1308 - 3522)\ \text{kJ·mol}^{-1} = \mathbf{-64}\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Questo valore è 117 kJ·mol^{-1} inferiore al valore sperimentale per il calore di formazione del ciclopropano.

Gli angoli C-C-C sono ridotti a 60° in questa struttura.

Potere calorifico di un alimento

E' la massima quantità di energia che si può estrarre da un alimento.

Non si può stimare il potere calorifico bruciando un alimento in un calorimetro.

I prodotti della combustione sono diversi da quelli sviluppati nel corpo umano :

Calorimetro: $\text{proteine} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2$

Uomo: $\text{proteine} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + CO(NH_2)_2$

Sostanze digeribili

Sono i composti: glucidi, proteine, grassi e oli.

glucidi + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ← $\Delta H \approx$ **4.1** cal·g^{-1}

grassi e oli + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ ← $\Delta H \approx$ **9.5** cal·g^{-1}

proteine + $O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + CO(NH_2)_2$ ← $\Delta H \approx$ **4.0** cal·g^{-1}

Valori medi approssimati

Calorie nutrizionali

Una caloria nutrizionale = 4.18 kJ

= 1000 calorie termodinamiche

Come mostra la termodinamica, i grassi costituiscono la forma di materia più efficace per immagazzinare l'energia nel corpo umano.

Esempio

Calcolare il potere calorifico di 15 g. di proteine, 8 g. di grassi e 38 g. di glucidi. Calcolare la % di calorie che provengono dai grassi.

Potere calorifico :

proteine $\rightarrow$ 15 g. $\times$ 4.0 cal$\cdot$g^{-1} = 60 cal.

Grassi $\rightarrow$ 8g $\times$ 9.5 cal$\cdot$g^{-1} = 76 cal.

Glucidi $\rightarrow$ 38 g. $\times$ 4.1 cal$\cdot$g^{-1} = 156 cal.

Totale = 292 cal.

% proveniente dai grassi = (76/292) $\times$ 100 = 26%

II. Seconda legge della termodinamica

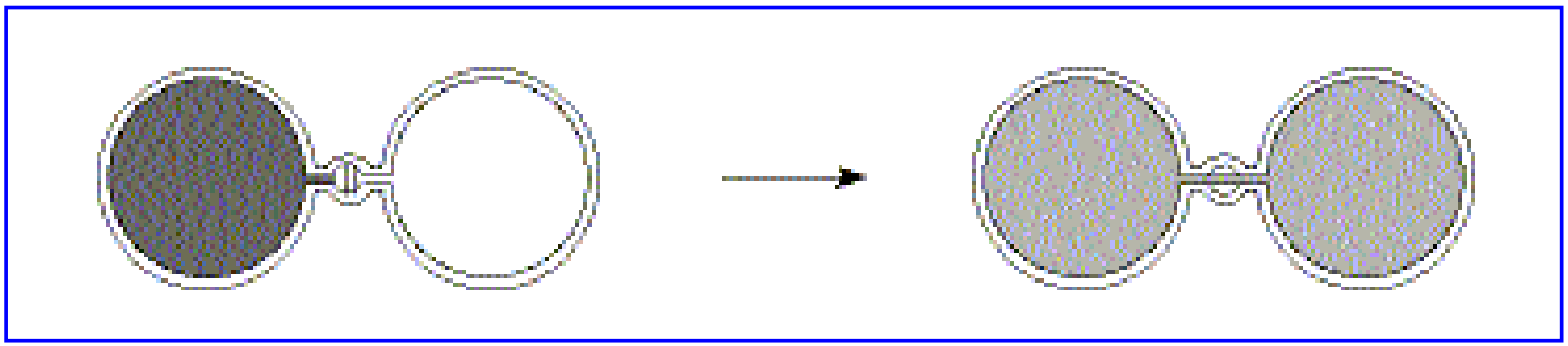
II.1. *Processi spontanei e processi irreversibili.*

La spontaneità di un processo: Come si può prevedere se una reazione avverrà spontaneamente?

A partire solo dal primo principio della termodinamica non si può spiegare la spontaneità.

Diffusione di due gas

Esempio: due gas puri separati da un rubinetto:



T = cost

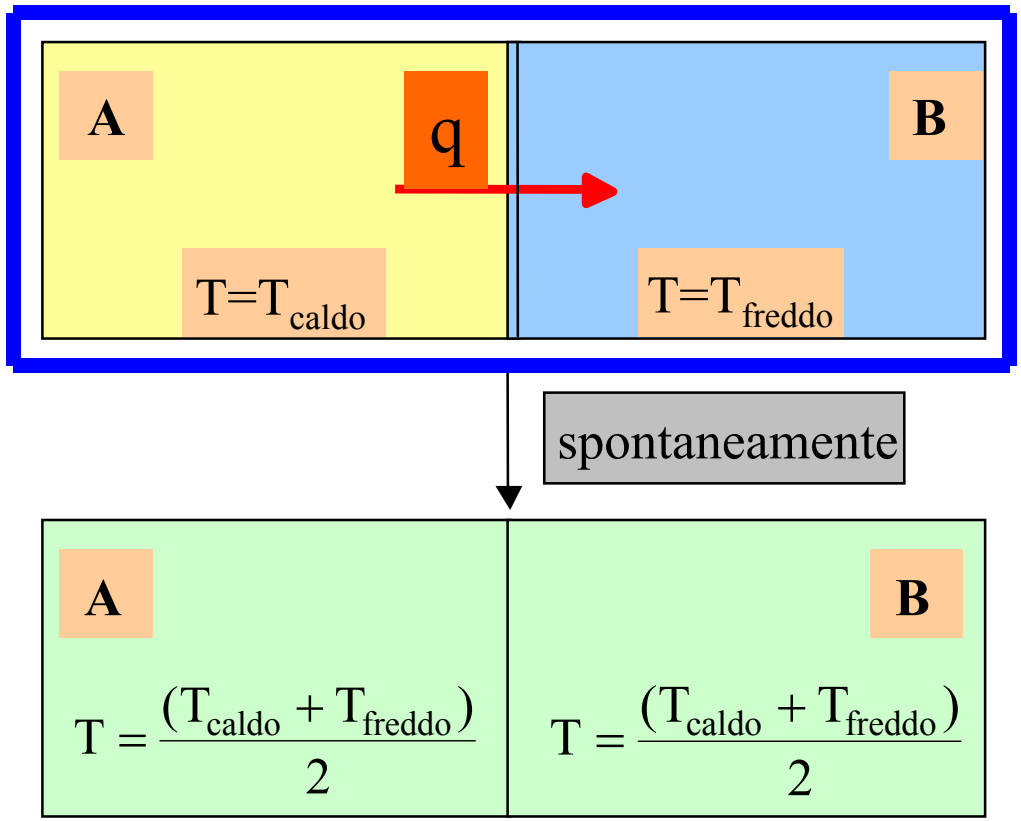
Quando si apre il rubinetto i due gas si mescolano spontaneamente nei due palloni in equilibrio. ΔE e ΔH per questo processo valgono 0.0 (espansione contro il vuoto).

Spontaneità e disordine

Una seconda osservazione sperimentale: le trasformazioni spontanee in un sistema isolato evolvono nel senso di un aumento del disordine.

Esempio : Un sistema caldo ($T = T_{caldo}$) è messo in contatto con un sistema freddo ($T = T_{freddo}$) e i due sistemi insieme formano un sistema isolato :

Spontaneità nei flussi di calore



Il calore fluisce sempre dai sistemi caldi ai sistemi freddi

Per il sistema A: L'energia diminuisce dopo il contatto perché T_{caldo} diminuisce.

Per il sistema B: L'energia aumenta perché T_{freddo} aumenta.

Un’altra funzione termodinamica

Per il super-sistema isolato A+B (l’universo) l’energia totale non varia!

Le variazioni di energia ΔE (e di entalpia ΔH) non determinano la spontaneità.

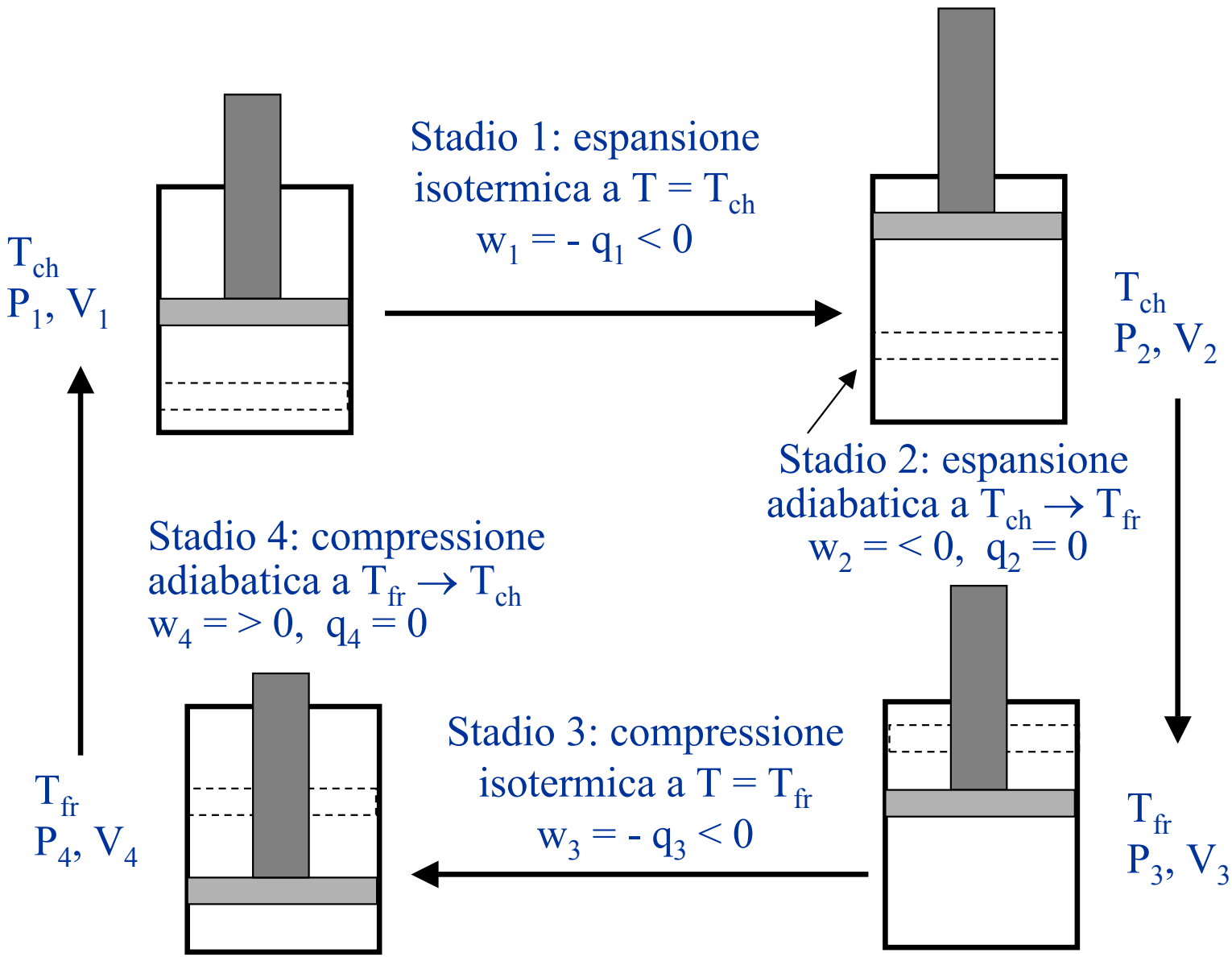
Occorre una nuova funzione di stato in termodinamica per descrivere i processi spontanei.

Il ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è un esperimento idealizzato che dimostra l'esistenza di una nuova funzione di stato legata al calore → **l'entropia.**

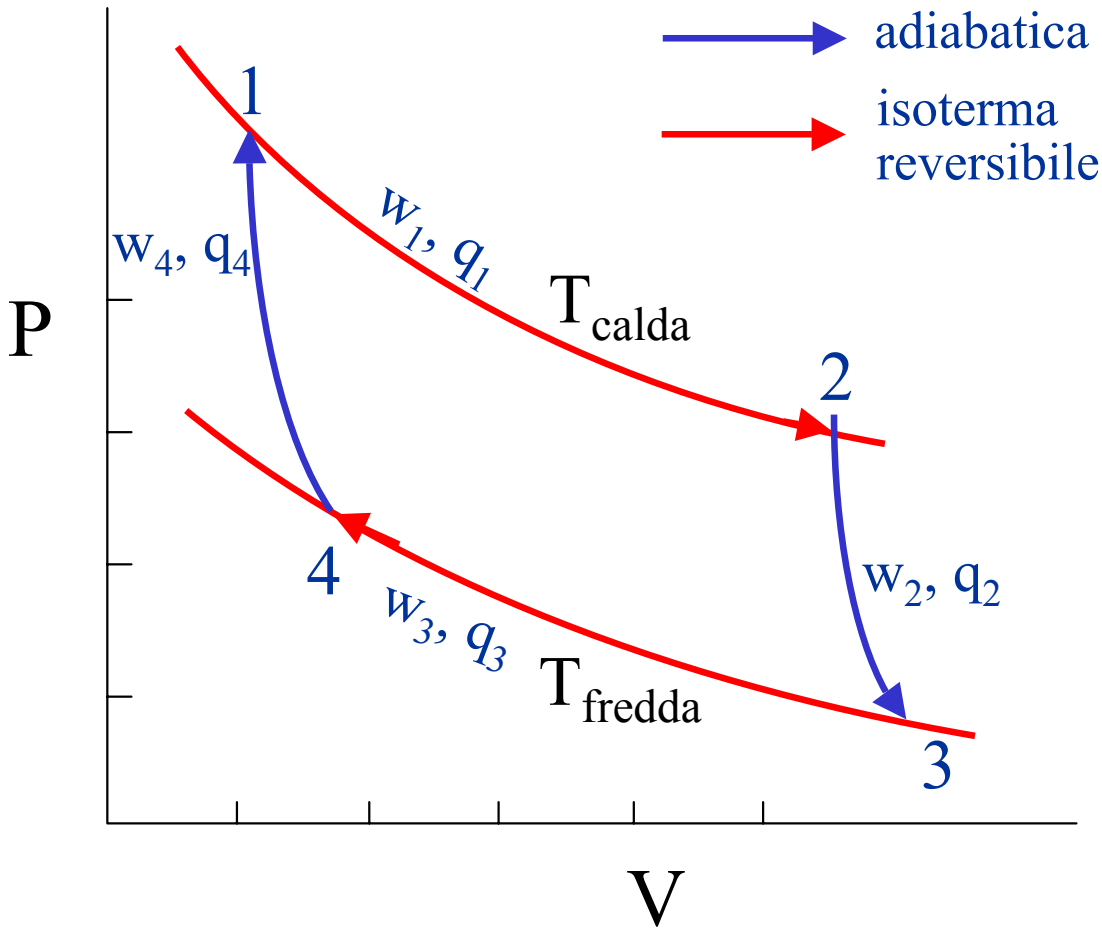
Il ciclo di Carnot è un ciclo chiuso in quattro stadi:

Il ciclo di Carnot



Ciclo di Carnot

In termini di diagramma (P,V) :



Fasi del Ciclo di Carnot

1 : Espansione isoterma reversibile a $T = T_{caldo} = \text{costante}$.

$$w_1 = -\int_1^2 P \cdot dV = -nRT_{caldo}\int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT_{caldo}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$, $\mathbf{W_1 < 0}$ poiché $V_2 > V$

Secondo l'esperienza di Joule: E = E(T) per qualsiasi P e V:

$$\Delta E = (q_1 + w_1) = 0 \rightarrow q_1 = -w_1 = +nRT_{caldo}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

Stadio 1: il calore q_1 fornito dal sistema caldo si trasforma qui in lavoro utile w_1.

Fasi del Ciclo di Carnot

2 : Espansione adiabatica → la temperatura varia :

$T_{caldo} \rightarrow T_{freddo}$, $q_2 = 0$ nel corso dell'espansione adiabatica.

$$\Delta E = E_3 - E_2 = 0 + w_2 \ .$$

Per un gas perfetto ΔE dipende solo da ΔT:

$$\Delta E = (C_P - nR)\Delta T = C_V \Delta T = C_V (T_{freddo} - T_{caldo})$$

pertanto : $w_2 = \Delta E = C_V (T_{freddo} - T_{caldo}) < 0$

Nei primi due stadi del ciclo, $w_1 < 0$ e $w_2 < 0$ → **la macchina compie lavoro. Il** lavoro utile sarà più grande più la differenza $(T_{freddo} - T_{caldo})$ è più grande.

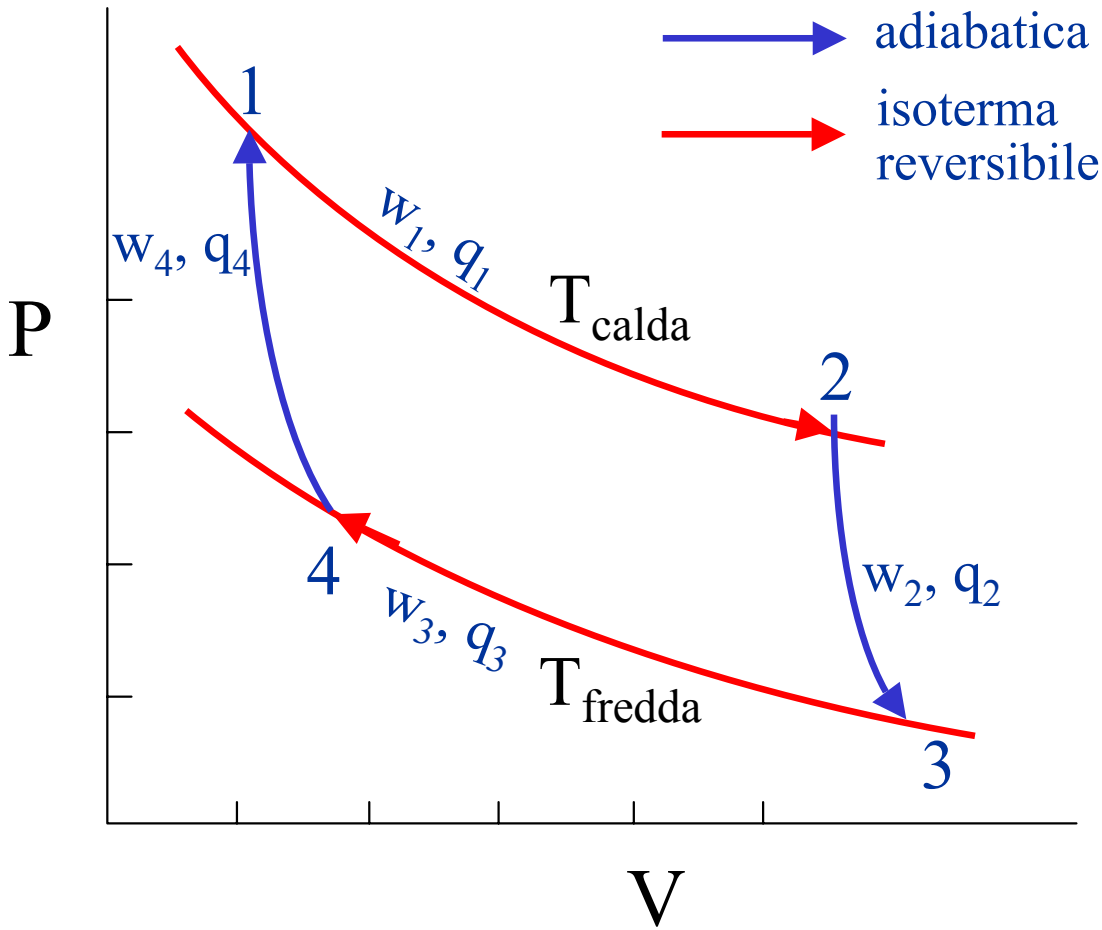
Relazione importante per lo stadio adiabatico 2

L'espressione generale per il lavoro è $w_2 = - P \cdot \Delta V$. Per un processo adiabatico la variazione di V è piccola (vedi diagramma P,V):

$\Delta V \rightarrow dV$, $\Delta E \rightarrow dE$: variazioni differenziali :

$$dE = C_v dT = w_2 = - P dV$$

Ciclo di Carnot



Conseguenze

$$dE = C_v dT = w_2 = - PdV = - \frac{nRT}{V} dV$$

$$\therefore \quad C_V dT = - \frac{nRT}{V} dV$$

La capacità termica non è una funzione di stato ma è funzione del percorso. Carnot ha evidenziato che se si divide $C_V dT$ per T si può dedurre una nuova funzione di stato

Relazione importante per un processo adiabatico

$$C_V \frac{dT}{T} = -\frac{nR}{V} dV \rightarrow$$ integrazione per il cammino adiabatico in due modi equivalenti : $(T_{caldo} \rightarrow T_{freddo}) \leftrightarrow (V_2 \rightarrow V_3)$:

$$C_V \int_{T_{caldo}}^{T_{freddo}} \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V}$$

$$C_V \ln \frac{T_{freddo}}{T_{caldo}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_3} = nR \ln \frac{V_2}{V_3}$$

Fasi del Ciclo di Carnot

Stadio 3. Compressione isoterma a $T = T_{freddo}$ = costante.

Questa fase è simile alla fase 1 :

$$\Delta E = E_4 - E_3 = (q_3 + w_3) = 0 \rightarrow q_3 = -w_3 = +nRT_{freddo} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

Attenzione: $w_3 > 0$, $q_3 < 0$ qui! Si deve fornire lavoro in questo stadio del ciclo per farlo ritornare all'inizio.

Fasi del Ciclo di Carnot

Stadio 4 : compressione adiabatica $\rightarrow$ simile allo stadio 2 ;

$T_{freddo} \rightarrow T_{caldo}$ $\mathbf{q_4 = 0}$ durante la compressione adiabatica :

$$\Delta E = E_1 - E_4 = 0 + w_4 = C_V \Delta T = C_V (T_{caldo} - T_{freddo}) > 0.$$

N.B. $\rightarrow$ $\mathbf{w_4 = - w_2}$

$$C_V \ln \frac{T_{caldo}}{T_{freddo}} = -nR \ln \frac{V_4}{V_1} = nR \ln \frac{V_1}{V_4}$$

Lavoro totale dopo un ciclo completo

$$w_{tot}(\text{reversibile}) = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= w_1 + w_3 + 0$$

$$w_{tot}(\text{reversibile}) = -nRT_{freddo} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - nRT_{caldo} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$q_{tot}(\text{reversibile}) = +nRT_{freddo} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) + nRT_{caldo} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$w_{tot} = - q_{tot} \cdot \Delta E_{tot} = w_{tot} + q_{tot} = 0$ per un processo ciclico (E è una funzione di stato).

Il calore non può convertirsi completamente in lavoro

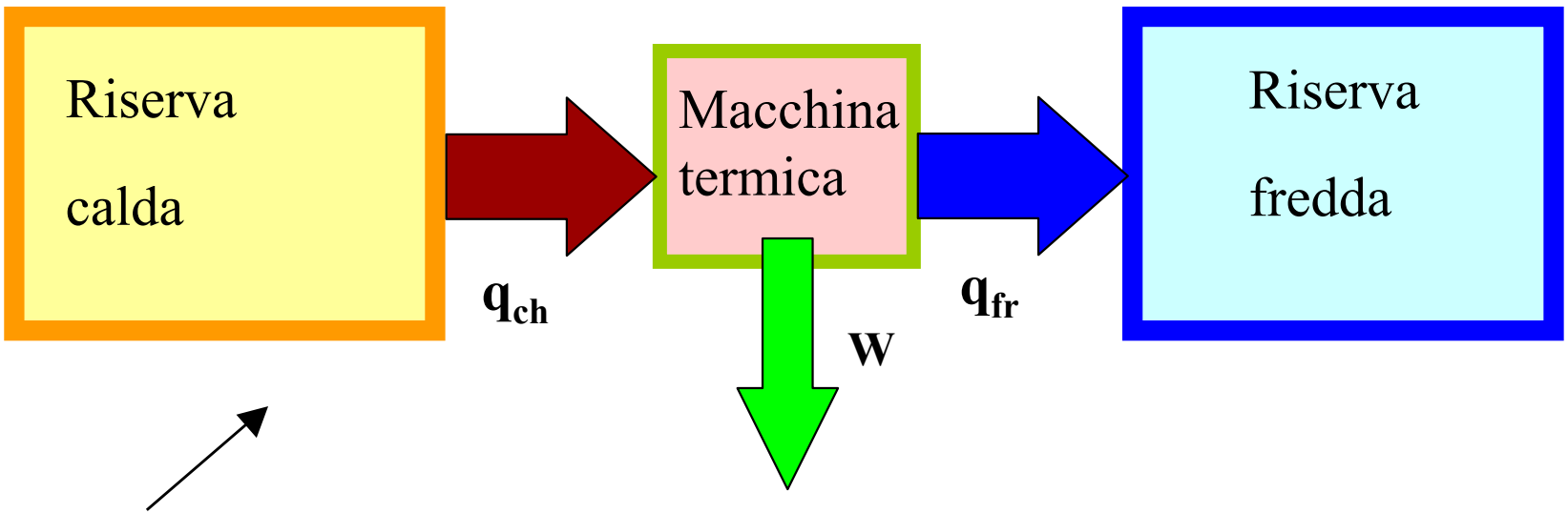
$$|w_1| > |w_3| \qquad \text{Eff} = \frac{-w_{tot}}{q_1}$$

L'efficienza di una macchina $\approx (T_{caldo} - T_{freddo})$

Conseguenza: il calore non può convertirsi completamente in lavoro. Non ci sarebbe lavoro se non si avesse differenza di T : $T_{caldo} > T_{freddo}$.

Questa è una delle formulazioni del secondo principio della termodinamica.

Motore termico



Rappresentazione schematica di un motore termico.

L'insieme dei tre componenti del motore si considera come un sistema isolato.

2 Conseguenza del ciclo di Carnot
La funzione entropia

Esiste una nuova funzione di stato legata al calore.

$$q_{tot} = q_1 + q_3 + 0 + 0 \neq 0 :$$

$$q_3 = +nRT_{freddo} \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right); \quad q_1 = +nRT_{caldo} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Se si divide ciascuna espressione per q_1 e q_3 alla T corrispondente, si arriva ad una funzione $S = \left(\frac{q(\text{reversibile})}{T}\right)$ *che si comporta come una funzione di stato*.

La prova

$$\frac{q_1}{T_{caldo}} = +nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad \frac{q_3}{T_{freddo}} = +nR\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

$$\frac{q_1}{T_{caldo}} + \frac{q_3}{T_{freddo}} = +nR\ln\left(\frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3}\right) \equiv nR\ln\left(\frac{V_2}{V_3}\right) + nR\ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right)$$

Si è visto che nei casi adiabatici (stadi 2 e 4) che :

$$+ \quad \left| \begin{array}{ll} -C_V \ln\frac{T_{freddo}}{T_{caldo}} = +nR\ln\frac{V_4}{V_1} & \text{(stadio adiabatico 4)} \\ C_V \ln\frac{T_{freddo}}{T_{caldo}} = nR\ln\frac{V_2}{V_3} & \text{(stadio adiabatico 2)} \end{array} \right.$$

$$nR\ln\left(\frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3}\right) \equiv 0.0$$

Funzione Entropia

$$\frac{q_1}{T_{caldo}} + \frac{q_3}{T_{freddo}} = +nR\ln\left(\frac{V_2 \cdot V_4}{V_1 \cdot V_3}\right) \equiv 0.0$$

$$\Delta\left(\frac{q(\text{reversibile})}{T}\right)_{ciclo} = 0$$

Definizione della nuova funzione di stato $\rightarrow$ **l'entropia** S :

$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

Processi irreversibili e S

La reversibilità di ogni stadio del ciclo di Carnot è essenziale per avere $\Delta S_{(ciclo)} = 0$. Per un processo irreversibile (spontaneo) $\Delta S_{(ciclo)} \neq 0$.

$\Delta S \geq 0$ per i processi spontanei in sistemi isolati: Il *calore fluisce spontaneamente sempre nella direzione dal corpo più caldo a quello più freddo*.

Processi ed entropia

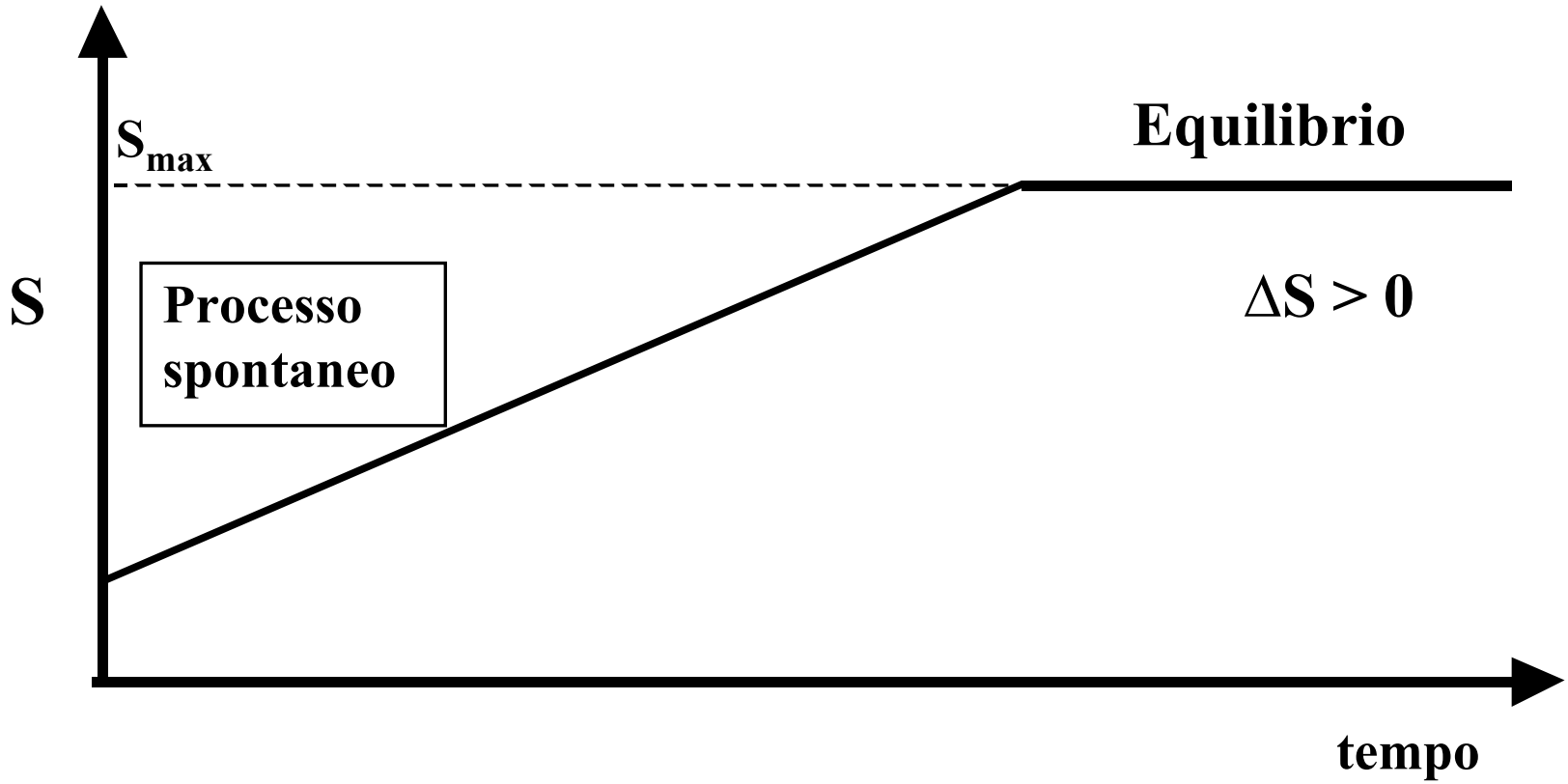
$$dS \geq \frac{q}{T} \geq 0$$

q = q(reversibile) solo per processi reversibili.

Per i processi spontanei si applica strettamente la disuguaglianza:

L'entropia totale di un sistema isolato non diminuisce mai spontaneamente. Essa aumenta sempre e raggiunge il suo massimo valore all'equilibrio.

Entropia ed equilibrio



Si tratta di sistemi isolati (come l'universo). Se il sistema è aperto la sua entropia potrebbe diminuire.

Entropia dell'universo

$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{ambiente}) \geq 0$ sempre.

Contrariamente a E e H, la funzione di stato S *non è un valore che si conserva*: Il nostro universo è un sistema isolato che subisce una evoluzione spontanea permanente.

L'entropia globale di questo universo continua ad aumentare (fino a quando?).

E’ veramente così? Se fosse vero, il mondo subirebbe ‘la morte da calore’ (Clausius). E’ ancora una questione aperta.

L’evoluzione di sistemi molto lontani dall’equilibrio (strutture dissipative in termini di Prigogine).

Punti essenziali dell'analisi del ciclo di Carnot

1. Il calore non può convertirsi completamente in lavoro.

2. Esiste una nuova funzione di stato - **l'entropia** :

$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

$$dS \geq \frac{q}{T} \geq 0$$

Efficienza di una macchina termica

La macchina termica di Carnot implica il gas perfetto, ma l'entropia ha un significato più generale:

Efficienza delle macchine termiche

$$Eff = \frac{-w_{tot}}{q_1}$$

Il lavoro totale fatto dal sistema w_{tot} diviso per il calore fornito dal sistema caldo (q_1). Il resto del calore del ciclo è dissipato.

Efficienza in funzione della temperatura

$$-w_{tot} = -\, q_{tot} = q_1 + q_3$$

$$\mathrm{Eff} = 1 + \frac{q_3}{q_1}$$

Uno dei risultati cruciali del ciclo di Carnot è :

$$\frac{q_1}{T_{caldo}} + \frac{q_3}{T_{freddo}} \equiv 0 \qquad \longrightarrow \qquad \frac{q_3}{q_1} = -\frac{T_{freddo}}{T_{caldo}}$$

$$\therefore \quad \mathrm{Eff} = 1 + \frac{T_{freddo}}{T_{caldo}} \equiv \frac{(T_{caldo} - T_{freddo})}{T_{caldo}}$$

Validità dell'espressione dell'efficienza

L'espressione per l'efficienza della macchina di Carnot è in effetti valida per tutte le macchine termiche operanti sullo stesso intervallo termico $\Delta T = T_{caldo} - T_{freddo}$.

Se non fosse così: una delle macchine (la meno efficiente) potrebbe essere utilizzata come pompa di calore, mentre la macchina più efficiente manterrebbe tale pompa $\rightarrow$ un processo spontaneo di trasferimento di calore dal freddo al caldo.

La seconda legge della termodinamica e tutta la nostra esperienza ci dicono che **ciò non è possibile**.

Validità generale dell'entropia

E' invece possibile avere un ciclo in direzione opposta (i frigoriferi o pompe di calore) ma per farlo funzionare, ci serve dell'energia esterna.

L'espressione $$\frac{q_1}{T_{caldo}} + \frac{q_3}{T_{freddo}} \equiv 0$$

ha pertanto una validità generale proprio come la definizione di entropia S:

$$\Delta S = \frac{q(\text{reversibile})}{T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

A.A. 2006/2007

Corso SILSIS-MI

Abilitazione per Docenti delle Scuole Superiori

(Classe A13)

"Termodinamica"

(Parte 3)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano

Conclusioni dal ciclo di Carnot

Esiste una nuova funzione di stato - l'entropia :

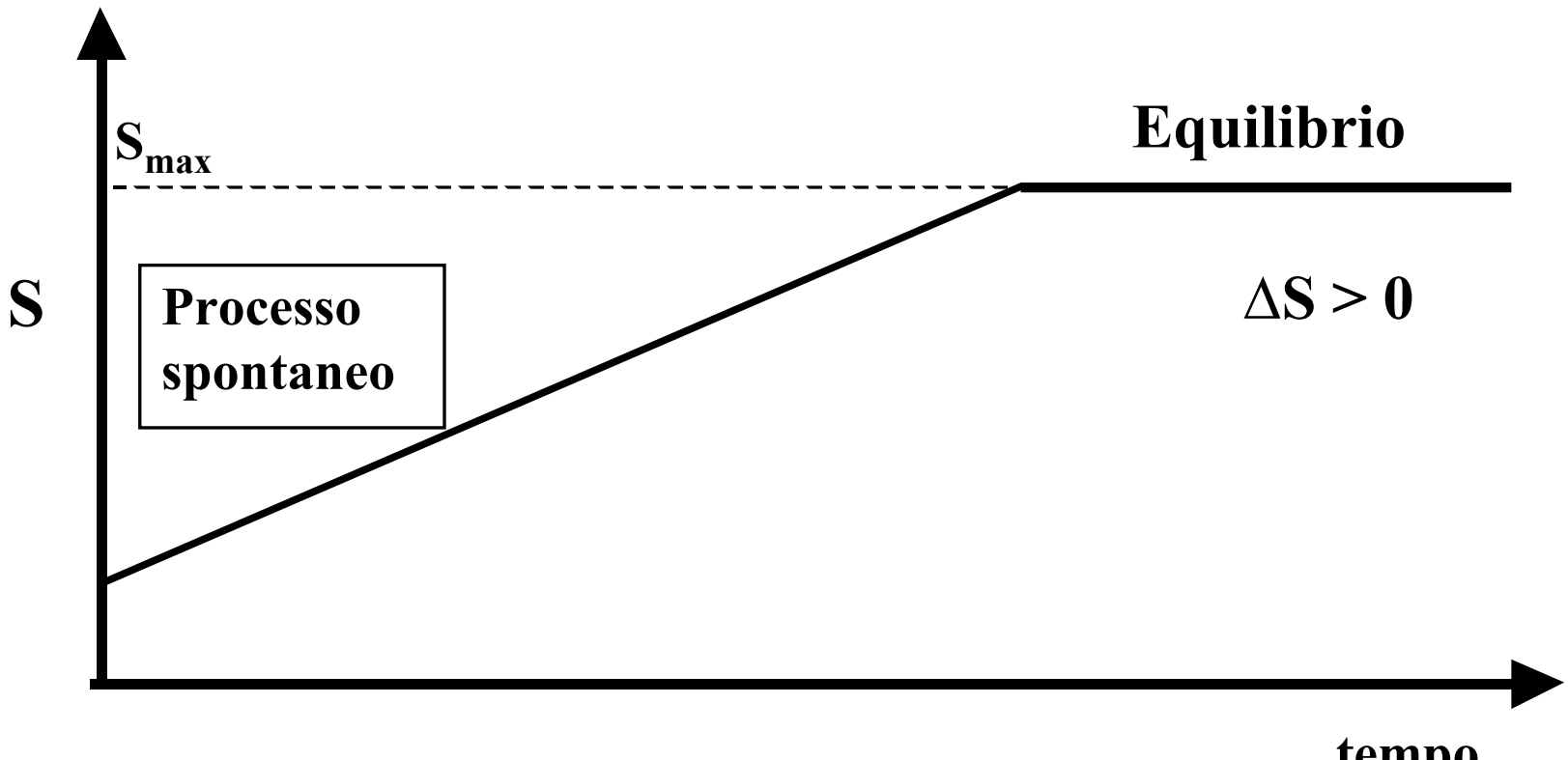
$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

$$dS \geq \frac{q}{T} \geq 0$$

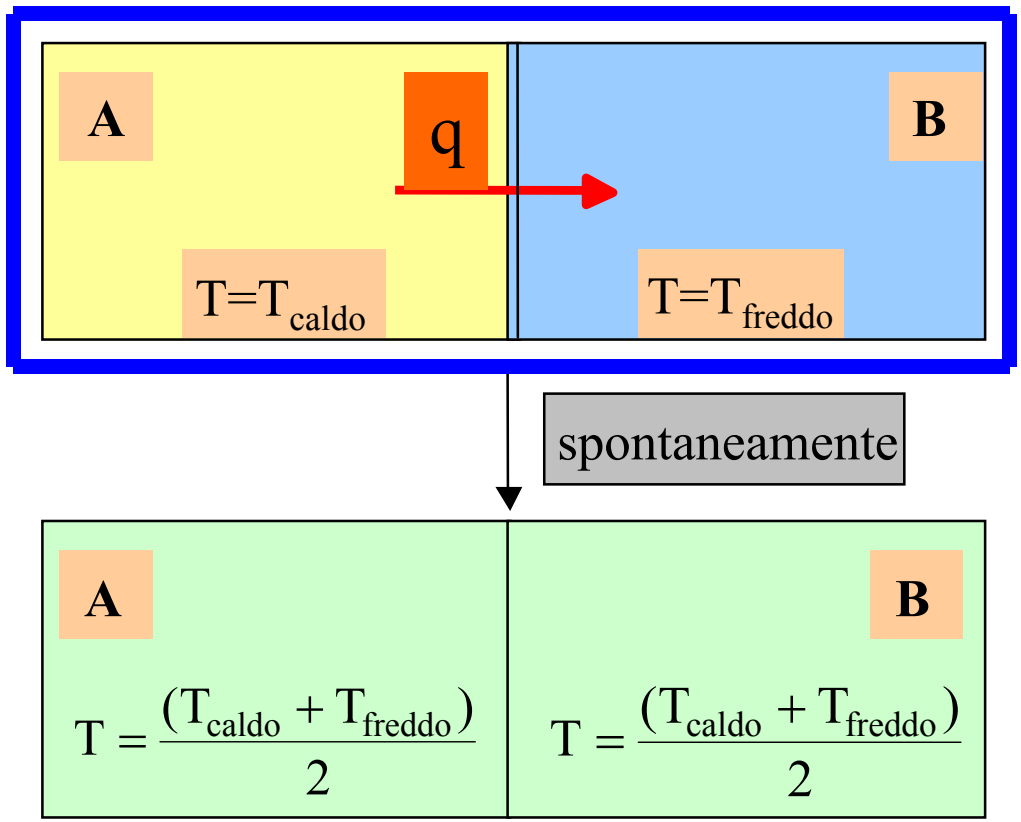
Per un processo arbitrario

Espressioni del II° Principio

Secondo principio: L'entropia dei processi spontanei in sistemi isolati aumenta e raggiunge il suo valore massimo all'equilibrio.

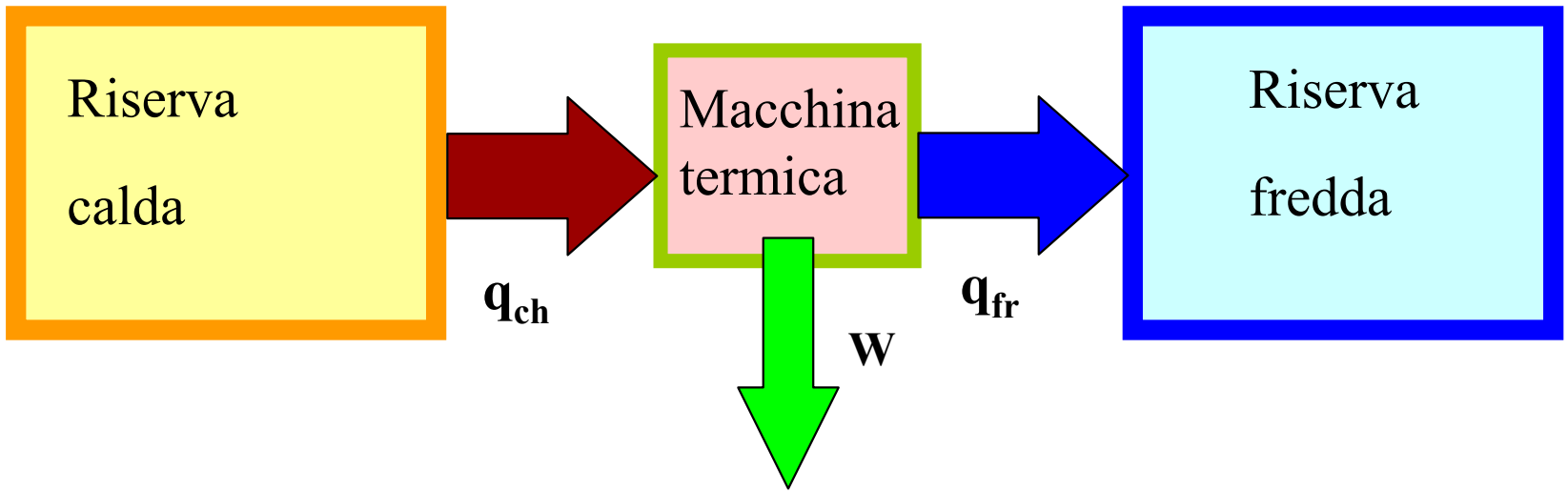


Espressioni del II° Principio



Secondo principio: Il calore fluisce spontaneamente sempre daie sistemi caldi ai sistemi freddi.

Espressioni del II° Principio



Secondo principio: Il calore fluisce spontaneamente sempre dai sistemi caldi ai sistemi freddi.

Processo **forzato nella direzione opposta** (non spontaneo)

Tipi di processi spontanei

1. Tendenza alla dispersione disordinata di gas, liquidi o solidi (fusione del ghiaccio a R.T.; mescolamento di due liquidi miscibili, dissoluzione dello zucchero nel caffè).

2. Tendenza alla dispersione disordinata dell'energia (contrazione di un elastico).

3. Spontaneità chimica:

   L'idrogeno e l'ossigeno si combinano in maniera esplosiva

   oppure $Na_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + H_{2(g)}$.

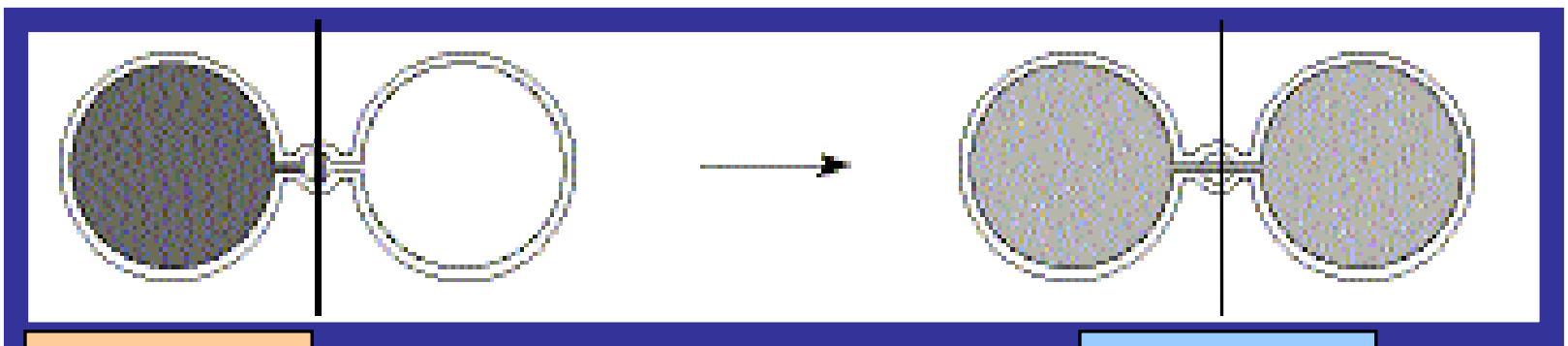
Spontaneità ≠ velocità

Non si deve confondere la spontaneità di un processo con la velocità con cui avviene. Il termine spontaneità non indica che una tendanza a trasformarsi, indipendentemente dalla velocità della trasformazione.

Fattore termodinamico vs. fattore cinetico.

Espressioni del II° Principio

Secondo principio: L'aumento di entropia si esprime con un aumento del disordine nel sistema :



Come calcolare ΔS(sistema) e ΔS(ambiente) per questo processo spontaneo ?

Espansione spontanea di un gas

Il cammino per questo processo spontaneo è un cammino irreversibile :

$w_{irrev} = 0$ (nessun lavoro nei confronti dell'ambiente) ;

$\Delta E = 0$ (perché T=costante)

$\Delta S(\text{ambiente}) = 0$ (nessun scambio di lavoro o calore tra il sistema e l'ambiente)

$\Delta S(\text{sistema}) = ?$

Valutazione ΔS cammino reversibile

Il calcolo del ΔS per un cammino irreversibile non è affatto facile! $\rightarrow$ la stessa strategia usata per ΔH e ΔE :

Calcolare il ΔS per un cammino equivalente reversibile:

Espansione reversibile isoterma del gas perfetto :

$$\Delta E = f(T) = 0 \quad \text{a } T = \text{costante}$$

$$q_{rev} = \Delta E - w_{rev} = 0 - w_{rev}$$

$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} \quad [J \cdot K^{-1}]$$

ΔS per espansione isoterma reversibile

$$w_{rev} = -\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow \Delta S(\text{sistema}) = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$\Delta S(\text{sistema}) = R \ln 2$ (per una mole di gas , $V_2 = 2V_1$)

S è una funzione di stato: $\Delta S(\text{sistema}) = R \ln 2$ per qualunque cammino (reversibile e irreversibile) .

L'effetto sull'ambiente è differente per i due cammini!

ΔS(ambiente) per i due cammini

Per il cammino irreversibile (il cammino reale)

$\Delta S(\text{ambiente}) = 0$.

$$\Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{ambiente}) = \Delta S(\text{univero})$$

$$= R \ln 2 = + 0.46 \text{ J K}^{-1} > 0$$

Per il cammino reversibile il ΔS(sistema) è lo stesso ma l'effetto sull'ambiente è completamente differente.

ΔS(ambiente) per il cammino reversibile

il sistema scambia calore con l 'ambiente per conservare il sistema in equilibrio nel corso dell'espansione reversibile:

$q_{rev} = RT\ln 2$

$$\Delta S(\text{ambiente}) = -\frac{q_{rev}}{T} = -R \ln 2$$

$$\Delta S(\text{sistema}) + \Delta S(\text{ambiente}) = \Delta S(\text{universo}) = 0$$

S non varia all'equilibrio

Entropia vs. temperatura

Variazione di S a seguito di una variazione di T

$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} = \frac{C_V dT}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} \approx C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} \approx C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

N.B. L'entropia aumenta con la temperatura

Espressioni del II° Principio

Secondo Principio: sistemi isolati evolvono (nella direzione dell'equilibrio) aumentando il loro disordine.

Questo aspetto del secondo principio è di importanza **gigantesca** nell'approccio microscopico (la termodinamica statistica).

L'interpretazione microscopica (molecolare) dell'entropia

Boltzmann: l'entropia di un sistema è una certa funzione della probabilità statistica (W) per il sistema di trovarsi in un certo stato macroscopico dato.

W è proporzionale alle differenti configurazioni (disposizioni) microscopiche M che corrispondono allo stesso stato macroscopico dato del sistema.

Entropia e disordine molecolare

Feynman: il disordine è il numero di differenti modi di variare un sistema »all'interno" senza modificarne l'aspetto »all'esterno".

	Entropia ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
H_2O (s)	41.0
H_2O (liq)	63.2
H_2O (gas)	188.3

Più *M* (e dunque *W*) è grande, più grande sarà il disordine del sistema.

Esempio

Per la reazione :

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(g)\ ,\quad \Delta S = -\ 88.9\ J \cdot K^{-1}$$

Perché $\Delta S < 0$?

3 moli di gas spariscono per produrre 2 moli di gas $\rightarrow$ meno particelle, meno disordine – l'entropia diminuisce.

Misura dell'entropia dal disordine

Boltzmann: l'entropia di un sistema è una certa funzione della probabilità statistica (*W*) per il sistema di trovarsi in un certo stato macroscopico dato.

$$S = k \ln W$$

k è una costante universale (la costante di Boltzmann).

Una delle ragioni per scegliere una tale forma particolare:

l'entropia è una funzione additiva.

L'entropia è una funzione additiva

$$S(A+B) = S(A) + S(B)$$

La probabilità statistica W per le due situazioni indipendenti è una funzione moltiplicativa :

$$W_{A+B} = W_A \cdot W_B$$

$$\ln(W_{A+B}) = \ln(W_A) + \ln(W_B)$$

Ruolo della termodinamica statistica

La formula di Boltzmann gioca un ruolo gigantesco per tutta la termodinamica statistica contemporanea.

Per quanto riguarda sistemi fuori equilibrio, l'espressione microscopica di Boltzmann per S e soprattutto l'origine di questa espressione sono ancora oggetto di discussione e di ricerche.

Esempio

La probabilità di trovare una molecola in un certo volume V

$$W \approx c \cdot V$$

Quale è la probabilità per M molecole di trovarsi nello stesso volume V (gas perfetto) ?:

$$W = (cV)^M$$

$$\mathbf{S_f - S_i = M\ k\ \ln(cV_f) - M\ k\ \ln(cV_i)}$$

Costante di Boltzmann

Per una espansione isoterma $V_i \rightarrow V_f$:

$$\Delta S(\text{sistema}) = S_f - S_i = k \ln\left(\frac{c^M V_f^M}{c^M V_i^M}\right) = kM \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Secondo il primo principio della termodinamica:

$$\Delta S(\text{sistema}) = \frac{q_{rev}}{T} = nT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

La corrispondenza tra le due espressioni fornisce il valore della costante di Boltzmann :

$$k = \frac{nR}{M} = \frac{R}{N_{av}} = 1.381 \times 10^{-23}\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Entropia vs. temperatura

Variazione di S a seguito di una variazione di T

$$dS = \frac{q(\text{reversibile})}{T} = \frac{C_V dT}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} \approx C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P dT}{T} \approx C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

N.B. L'entropia aumenta con la temperatura

Come definire una scala assoluta per l'entropia?

Terzo principio della termodinamica

E’ possibile avere una situazione del tipo:

$W = 1$ e dunque $k \ln W = S = 0$?

Terzo principio: Tutti i corpi possiedono una entropia assoluta positiva escluso alla temperatura di zero gradi Kelvin, o l’entropia = 0 per **un cristallo puro perfetto.**

E’ possibile raggiungere le zero assoluto della Temperatura?

Il teorema di Nernst dice di no a questa domanda.

Une conferma del teorema si ottiene tramite la meccanica quantistica.

Il terzo principio fornisce una scala numerica di S per determinare e misurare il valore assoluto di S.

Valutazione di S(T)

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T}$$

$C = C_V$ a V costante ; $C = C_P$ a P costante

$T_1 = 0$ K $\rightarrow S(0) = 0$:

$$S(T_2) = \int_{0}^{T_2} \frac{C\,dT}{T}$$

Il valore assoluto di S(T) può essere misurato.

Valutazione di S(T) in presenza di transizioni di fase

Se si hanno transizioni di fase nell'intervallo $0...T_2$:

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{C(T)dT}{T} + \sum_{\text{trans.fase}} \Delta S_{\text{trans.fase}}; C \equiv C_P \text{ a P cost.}; C \equiv C_V \text{ a V cost.}$$

I punti di transizione di fase introducono una discontinuità nell'integrazione sulla temperatura.

Esempio

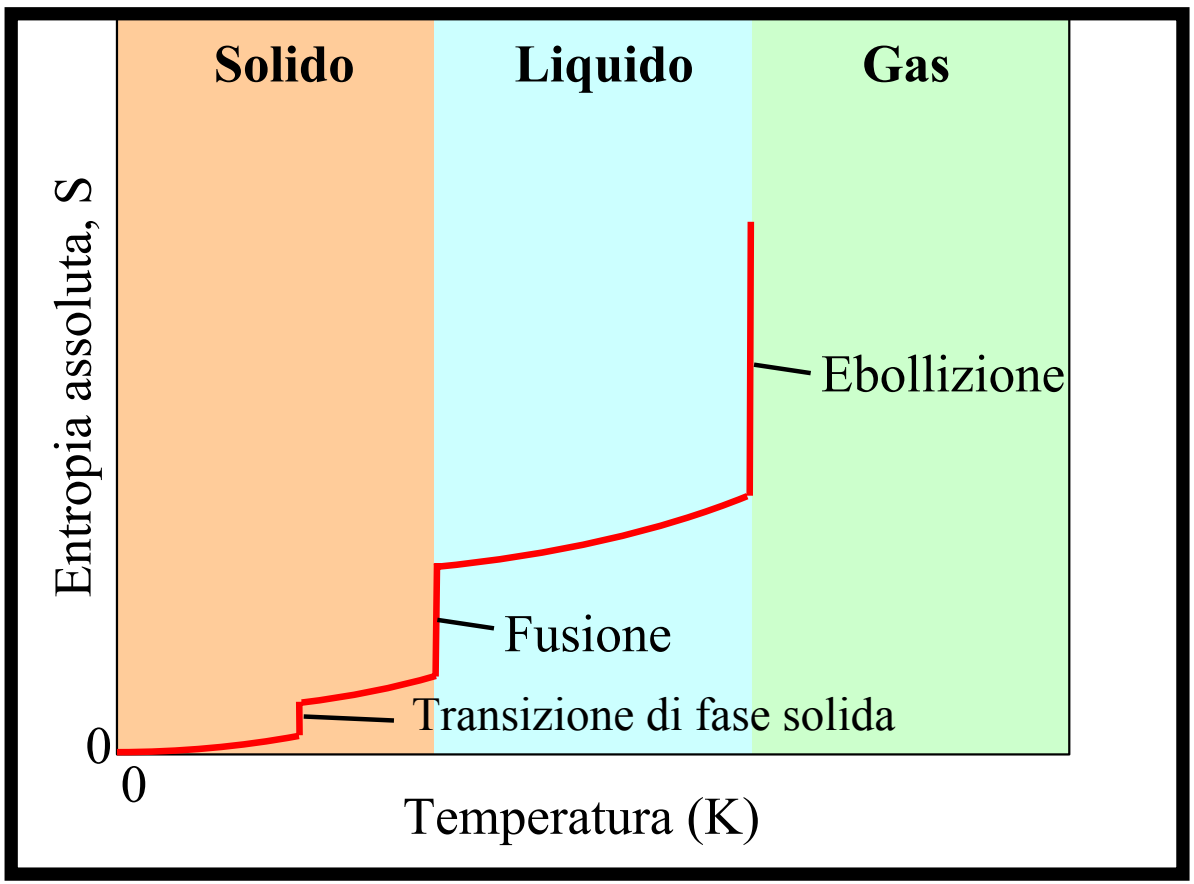
Esprimere il valore assoluto dell'entropia per una mole di una sostanza a $T = 25\,^{\circ}C$ (entropia standard molare) che subisce una fusione solido-liquido a $T = T_{fus}$:

$$\overline{S}^{0}(25^{\circ}C) = \overline{S}^{0}(0K) + \int_{0}^{T_{fus}} \overline{C}_{p}(\text{solido})\frac{dT}{T} + \frac{\Delta H^{0}_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{298} \overline{C}_{p}(\text{liq})\frac{dT}{T}$$

$\overline{S}^{0}(0K) \rightarrow 0.0$

Entropia di una sostanza

L'entropia di una mole di sostanza dipende dal suo stato fisico



ΔS per una transizione di fase

Per una transizione di fase a P,T costanti :

$$q_{rev} = \Delta H_{trans}$$

$$\Delta S_{trans} = \frac{q_{rev}}{T_{trans}} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$$ a P, T costanti

$$\Delta S_{trans} = \frac{\Delta E_{trans}}{T_{trans}}$$ a V, T costanti

Regola di Trouton

Il disordine introdotto nella vaporizzazione è circa lo stesso per tutti i liquidi:

$$\Delta \overline{S}_{\text{vaporiz}} \approx 88\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{o} \quad \frac{\Delta \overline{H}_{\text{vaporiz}}}{T_{\text{ebollizione}}} \approx 88\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Esempio

Stimare il $\Delta H_{vaporiz}$ dell'acqua ($T_{ebollizione}$ = 373 K) e dell'ammoniaca ($T_{ebollizione}$ = 240 K).

$$\Delta\overline{H}_{vaporiz}(H_2O) \approx (88\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (373\ K)$$

= 32.8 kJ·mol^{-1} (il valore corretto è 40.7 kJ·mol^{-1})

$$\Delta\overline{H}_{vaporiz}(NH_3) \approx (88\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (240\ K)$$

= 21.1 kJ·mol^{-1} (il valore corretto è 23.2 kJ·mol^{-1})

Calcoli di ΔS per reazioni chimiche

$$n_A\,A + n_B\,B \rightarrow n_C\,C + n_D\,D$$

$$\Delta S = n_C \overline{S}_C + n_D \overline{S}_D - n_A \overline{S}_A - n_B \overline{S}_B$$

$$\Delta S(T) = \sum_{B}^{\text{prodotti}} n_B \overline{S}_B(T) - \sum_{A}^{\text{reagenti}} n_A \overline{S}_A(T)$$

L'entropia assoluta molare di un elemento puro nel suo stato standard non è zero, contrariamente alle entalpie standard.

Stima delle variazioni di entropia

L'entropia generalmente cresce quando:

- Una sostanza passa dalla fase solida a quella liquida o dalla fase liquida a quella gas

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta S° = +\ 119\ J \cdot K^{-1}$$

- Si forma una soluzione da un solido poco solubile:

$$AgCl(s) \rightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta S° = +\ 34\ J \cdot K^{-1}$$

- Il numero delle modi di gas aumenta:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta S° = +\ 160\ J \cdot K^{-1}$$

Esempio

Calcolare il ΔS per la reazione : $2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(liq)$

à $T = 25\,^{\circ}C$ et $P = 1$ atm., a partire dalle seguenti entropie assolute molari standard :

$\overline{S}(H_2, gas) = 130.57\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ $\overline{S}(O_2, gas) = 250.04\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$\overline{S}(H_2O, liq) = 69.95\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$$\Delta S = \sum_{B}^{\text{prodotti}} n_B \overline{S}_B - \sum_{A}^{\text{reagenti}} n_A \overline{S}_A$$

$$\Delta S^0\left(25^{\circ}C\right) = 2\,\overline{S}^0_{H_2O} - \overline{S}^0_{O_2} - 2\,\overline{S}^0_{H_2}$$

$= (2\ mol)(69.95\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) - (1\ mol)(205.04\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$

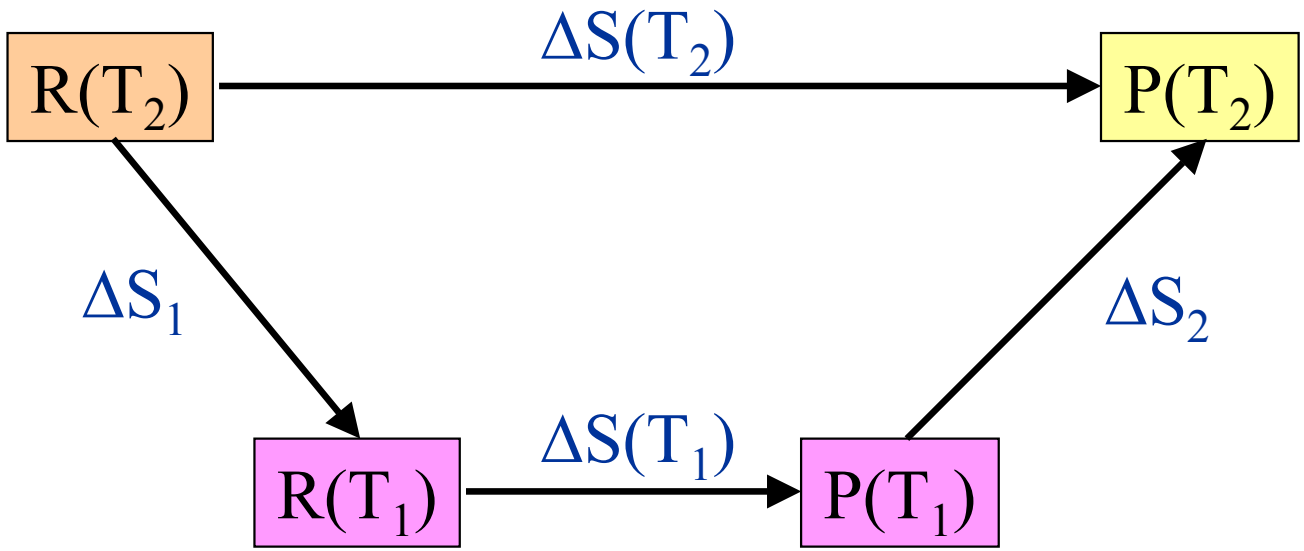
$- (2\ mol)(130.57\ J \cdot K^{-1} \cdot \cdot mol^{-1}) = -326.28\ J \cdot K^{-1}$

Effetto della Temperatura sul ΔS di una reazione chimica

$$\overline{S}(T_2) - \overline{S}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{C}\,dT}{T} \approx \overline{C} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right), \overline{C} = \overline{C}_P \text{ a P cost.}; \overline{C} = \overline{C}_V \text{ a V cos}$$

Analogamente alla procedura per calcolare il ΔH bisogna scegliere une trasformazione reversibile per calcolare il ΔS.

Effetto della Temperatura sul ΔS



$$\Delta S(T_2) = \Delta S_1 + \Delta S(T_1) + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = \sum_{A}^{\text{reagenti}} n_A \overline{C}_P(A) \ln\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = -\sum_{A}^{\text{reagenti}} n_A \overline{C}_P(A) \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_2 = \sum^{\text{prodotti}} n_B \overline{C}_P(B) \ln\left(\frac{T_2}{T}\right)$$

Effetto della Temperatura sul ΔS

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \Delta C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta C_P = \sum_{B}^{\text{prodotti}} n_B \overline{C}_P(B) - \sum_{A}^{\text{reagenti}} n_A \overline{C}_A(A)$$

Si confronti con quanto dedotto per il $\Delta H(T)$:

$$\Delta H_{reaz}(T_2) = \Delta H_{reaz}(T_1) + \Delta C_P (T_2 - T_1) ,$$

Esempio

Calcolare il ΔS per la reazione :

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(liq)\ ,\quad \text{a } T = 37\,^{\circ}C \text{ e } P = 1\ atm$$

Se per tale reazione $\Delta S(25^{\circ}C) = -326.28\ J \cdot K^{-1}$

Dati:

$$\overline{C}_P(H_2, gas) = 28.82\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\overline{C}_P(O_2, gas) = 29.36\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\overline{C}_P(H_2O, liq) = 75.29\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

Soluzione

$$\Delta S(37°C) = \Delta S(25°C) + \Delta C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta C_P = (2\ \text{mol})(75.29\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) - (2\ \text{mol})(28.82\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$- (1\ \text{mol})(29.36\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = +\ 63.58\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(37°C) = -326.28\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1} + (+63.58\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})\ln\left(\frac{310\ \text{K}}{298\ \text{K}}\right)$$

$$= -\ 323.77\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Effetto della Pressione sul ΔS di una reazione chimica

La pressione ha poco effetto sull'entropia assoluta di un solido o liquido nel senso della variazione di disordine.

Effetto della pressione sull'entropia di un gas: la pressione aumenta - il volume diminuisce - le molecole hanno meno spazio da percorrere $\rightarrow$ meno disordine.

Pressione e ΔS

Per un processo isotermico:

$$\Delta S = S(V_2) - S(V_1) = \frac{q_{rév}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

$$S(P_2) - S(P_1) = -nR\ln\frac{P_2}{P_1}$$ a T costante

Se si conosce il valore del ΔS per una reazione a P = P_1 si può calcolare il ΔS ad un'altra pressione P_2

Spontaneità di una reazione chimica

L'entropia da sola non basta per prevedere la spontaneità.

Le reazioni non sono dei sistemi isolati.

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(liq)$$

$\Delta S_{(reaz)} = -\ 326.28\ J \cdot K^{-1}$ a $T = 25\,^{\circ}C$ e $P = 1$ atm.

Si tratta di una violazione del secondo principio?

Spontaneità di una reazione chimica

Il secondo principio si applica certamente al

ΔS(universo), in questo caso:

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{reazione}) + \Delta S(\text{ambiente}) = ?$$

$$\Delta S(\text{ambiente}) = \frac{q_{rev}(\text{sistema} \rightarrow \text{ambiente})}{T} = -\frac{q_{rev}(\text{ambiente} \rightarrow \text{sistema})}{T}$$

$$= \frac{-\Delta H}{T} \quad \text{a P costante}$$

Spontaneità di una reazione chimica

$$\Delta S(\text{ambiente}) = \frac{-2\ \text{mol} \times \Delta H_f^0(H_2O, \text{liq})}{T} = \frac{-2\ \text{mol} \times (-285.83\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{298\ \text{K}}$$

$$= +1918\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$\therefore\ \Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{reazione}) + \Delta S(\text{ambiente})$

$= -326.28\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} + 1918\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = +1592\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

L'entropia dell'universo aumenta quando del $H_2(g)$ brucia a T = 25 °C e P = 1 atm. $\rightarrow$ il secondo principio è rispettato!

ΔS(reazione) dà proprio la variazione del grado di disordine.

Esempio 1

La variazione di entropia a seguito della seguente reazione a 25 °C vale $\Delta S = +\ 146.0\ J \cdot K^{-1}$:

$$NH_4^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \rightarrow NH_3(aq) + HCO_3^-(aq)$$

L'effetto del soluto sul solvente (acqua) è qui responsabile del segno positivo del ΔS(reazione) .

Esempio 2

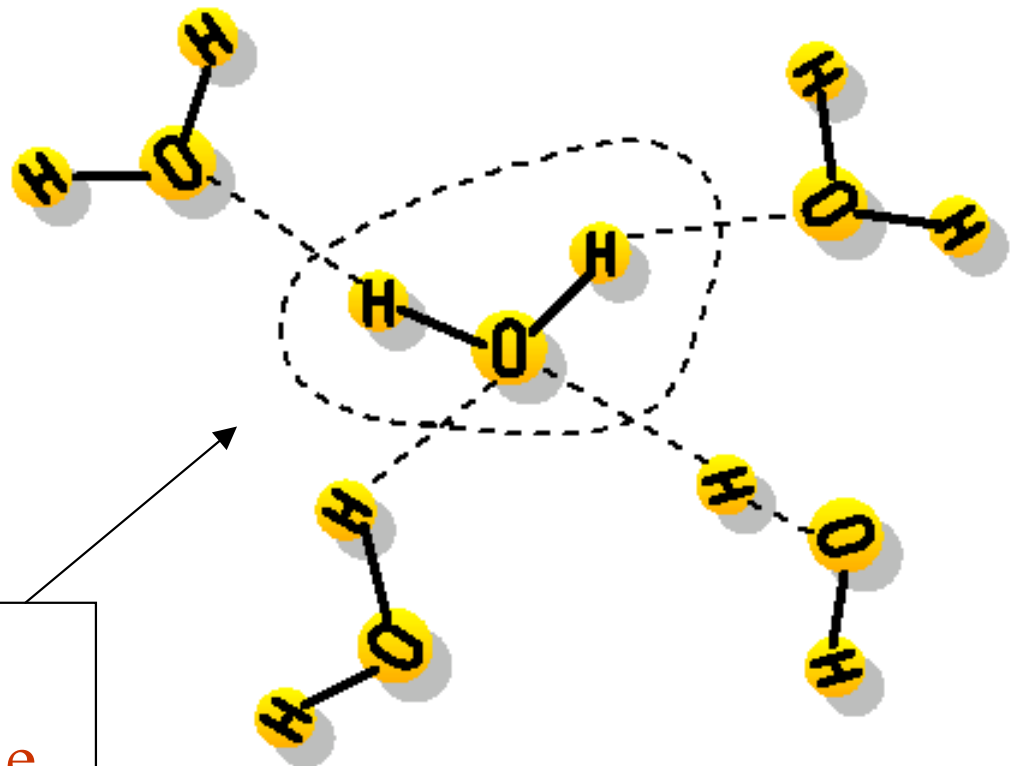
Per la reazione (cambio di solvente) :

$$CH_4(CCl_4) \rightarrow CH_4(aq)\ , \qquad \Delta S = -75\ J \cdot K^{-1} \text{ a } T = 25°C$$

Nel CCl_4 le attrazioni tra le molecole sono deboli - scarso effetto del soluto sul disordine del sistema.

Nell'H_2O si hanno attrazioni ben più forti tra le molecole, quali le dipolo - dipolo e i legami ad idrogeno.

Entropia e legami ad idrogeno

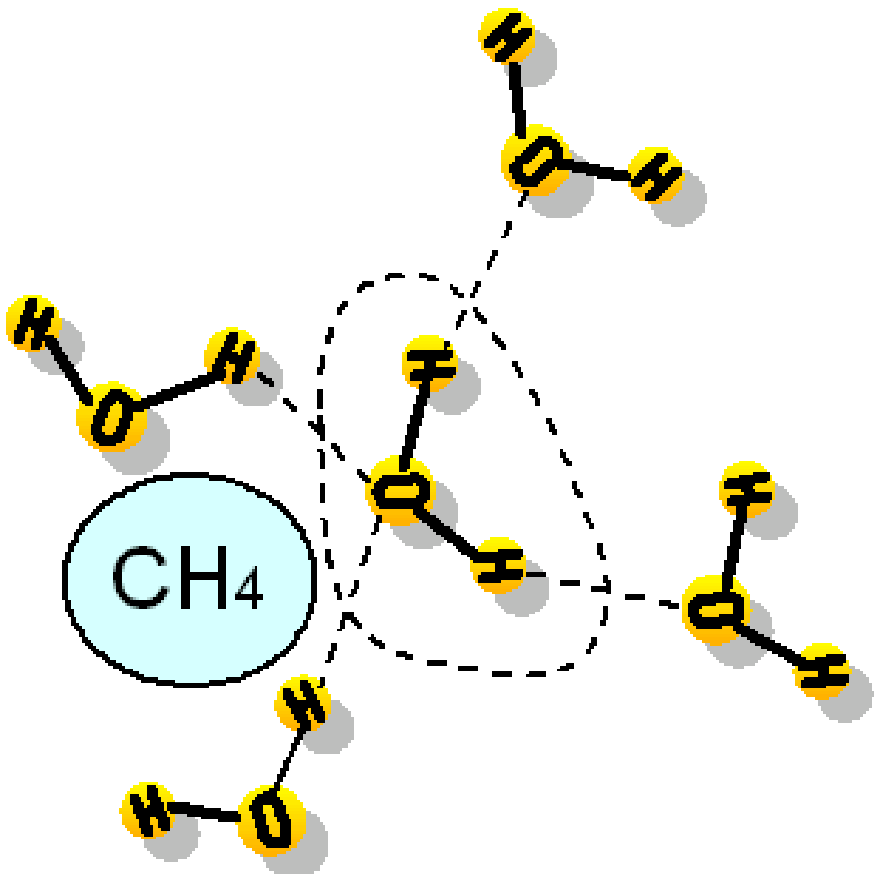


Ogni molecola di solvente è coordinata da 4 altre molecole d'acqua.

Effetto di soluti apolari

Se si introduce del CH_4 in acqua, ogni molecola di tale composto crea una cavità :

Le molecole di acqua alla superficie della cavità devono riformare i loro 4 legami ad idrogeno per accomodare il soluto CH_4.



Effetto idrofobico

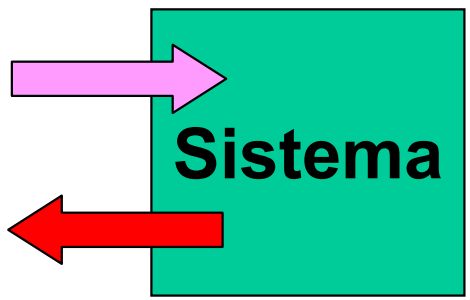
Le molecole di H_2O vicine alla cavità creata dal CH_4 sono più ordinate $\rightarrow$ il disordine diminuisce $\rightarrow$ ΔS è negativo

E' l'essenza dell'effetto idrofobico.

Le interazioni tra un substrato non-polare e una regione non-polare di un enzima.

Processi non Spontanei

Trasformazioni non spontanee - non avvengono se non si opera con qualche azione dall'esterno



Esempi

1. $2\ Fe_{(l)} + Al_2O_{3(s)} \rightarrow 2\ Al_{(s)} + Fe_2O_{3(s)}$
2. Ebollizione dell'acqua a 1 atm, 50°C
3. $H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)}$ a 25°C
4. Estensione di un elastico a riposo

Cosa si può dire sulle Reazione Inverse?

1. Il ghiaccio si forma a temperatura ambiente?
2. Lo zucchero precipita da una tazza di caffè?
3. $Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + H_{2(g)} \rightarrow Na_{(s)} + H_2O_{(l)}$?

In generale

Se un processo è spontaneo, l'inverso è non-spontaneo

I processi non-spontanei sono possibili, ma solo se si opera sul sistema.

A.A. 2006/2007

Corso SILSIS-MI

Abilitazione per Docenti delle Scuole Superiori

(Classe A13)

“Termodinamica”

(parte 4)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano

L'energia libera di Gibbs

$\Delta S_{(reaz)}$ non è sufficiente per prevedere la spontaneità di una reazione. Bisogna anche tenere conto delle variazioni dell'ambiente.

Secondo il secondo principio:

$$\Delta S(\text{universo}) = \Delta S(\text{reazione}) + \Delta S(\text{ambiente}) \geq 0$$

L'energia libera di Gibbs

Dal primo principio: $\Delta S(\text{ambiente}) = \dfrac{-\Delta H}{T}$ a P,T cost.

$$\Delta S(\text{reazione}) + \Delta S(\text{ambiente}) \geq 0$$

$$\Delta S(\text{reazione}) - \frac{\Delta H}{T} \geq 0 \longrightarrow \frac{T\Delta S - \Delta H}{T} \geq 0 \quad \text{a P,T cost.}$$

Poiché T è sempre positiva :

$T\Delta S - \Delta H > 0 \rightarrow \Delta H - T\Delta S \leq 0$, a P costante

L'energia libera di Gibbs

$\Delta H - \Delta(TS) = \Delta(H - TS) \leq 0$, a T, P costanti

Questa forma del secondo principio permette di descrivere la spontaneità in sistemi non isolati!

Definizione di una nuova funzione di stato G, **l'energia libera di Gibbs**:

$$\mathbf{G = H - TS = E + PV - TS}$$

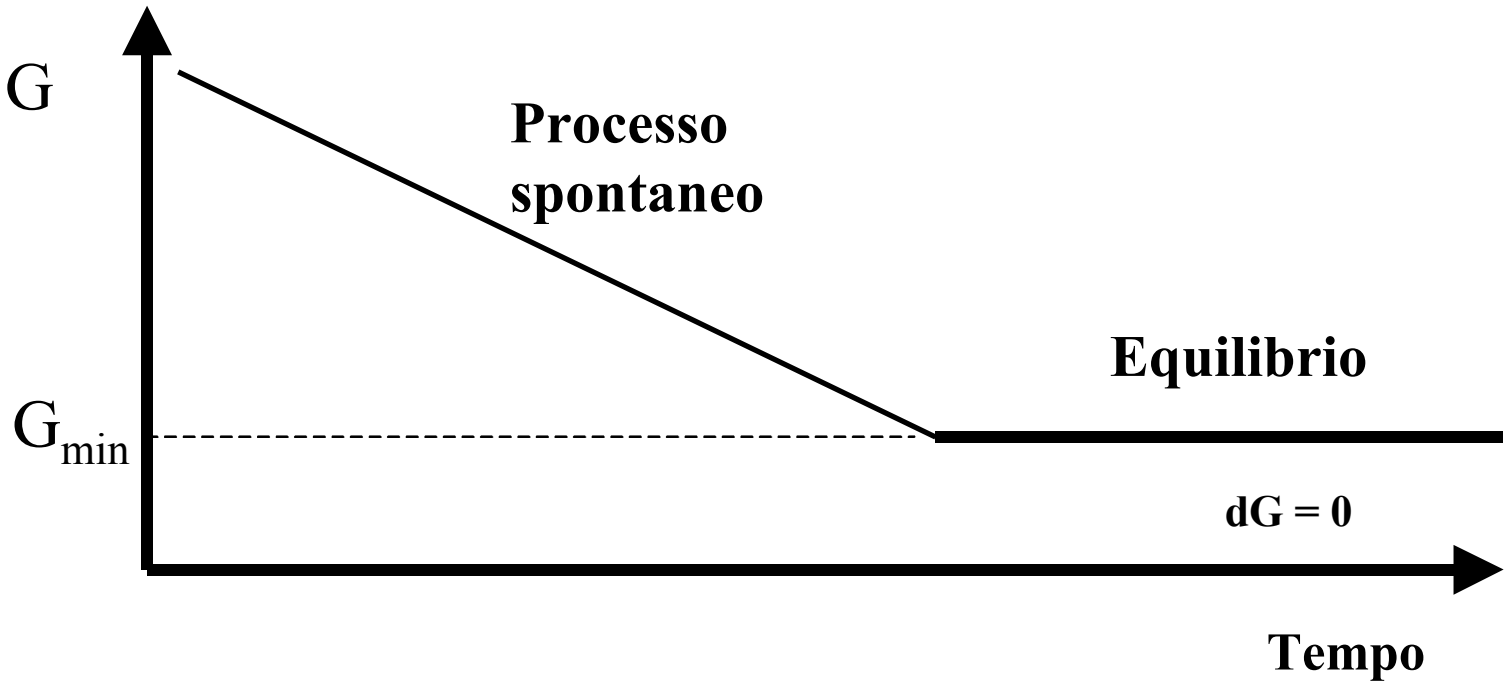
ΔG e secondo principio

Il secondo principio per sistemi non isolati :

$\Delta G \leq 0$ a P costante

Per una reazione chimica spontanea l'energia libera G del sistema diminuisce fino all'equilibrio dopo di che G resta nel suo valore minimo:

Spontaneità e ΔG



$$\Delta H - T\Delta S \leq 0$$

La spontaneità si basa su due fattori concorrenti → il fattore energetico, ΔH, e il fattore del disordine (entropico) TΔS.

Fattori energetico ed entropico

Il fattore energetico ΔH spinge la reazione nella direzione della diminuzione dell'entalpia – è il fattore dominante a basse temperature.

Se T aumenta, aumenta anche il grado di disordine, e diventa dominante nell'abbassamento di G il termine $T\Delta S$.

Nella maggior parte dei casi i due fattori sono opposti.

Importanza delle variabili T e P per l'energia libera di Gibbs

$$G = H - TS \rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$$

$$\Delta H = q_{(rev)} + V\Delta P \; ; \quad q_{(rev)} = T\,\Delta S$$

$$\Delta G = (T\Delta S + V\Delta P) - T\Delta S - S\Delta T = -S\Delta T + V\Delta P$$

In termini di piccole variazioni : $\Delta \rightarrow d$

$$dG = -SdT + VdP = G(T,P)$$

G(T,P) per processi isotermici

Per un gas perfetto le variazioni di G(T,P) in processi isotermici vale:

$$G(P_2) - G(P_1) = [H(P_2) - H(P_1)] - T[S(P_2) - S(P_1)] \text{ , } T = \text{cost.}$$

$$[H(P_2) - H(P_1)] = 0 \quad \text{a T costante}$$

$$\therefore\ G(P_2) - G(P_1) = -T[S(P_2) - S(P_1)] = -T\,\Delta S$$

G(T,P) per processi isotermici

Si sa che:

$$\Delta S = S(P_2) - S(P_1) = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$G(P_2) - G(P_1) = -T[S(P_2) - S(P_1)] = -T\,\Delta S$$

$$\therefore \quad G(P_2) - G(P_1) = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{a T costante}$$

G(T,P) per processi isotermici

$$dG = -SdT + VdP = G(T,P)$$

$$\Delta G = -\int_{T_1}^{T_2} SdT + \int_{P_1}^{P_2} VdP = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{q_{rev}}{T} dT + \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

a T costante $$G(P_2) - G(P_1) = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

Per un gas perfetto $PV = nRT$:

$$G(P_2) - G(P_1) = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

G(T,P) per processi isotermici

Per solidi o liquidi: $V \approx$ costante :

$$G(P_2) - G(P_1) \approx V(P_2 - P_1)$$

La dipendenza di G da P è assai limitata per liquidi o solidi.

Per una reazione in cui tutti i reagenti e prodotti sono solidi o liquidi :

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) \approx \Delta V(P_2 - P_1),$$

$$\Delta V = V(\text{prodotti}) - V(\text{reagenti})$$

Energia libera e Pressione

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) \approx \Delta V(P_2 - P_1),$$

Se il volume dei prodotti è superiore a quello dei reagenti (ΔV positivo), l'aumento della pressione fa aumentare ΔG di reazione.

Se almeno uno dei composti prodotti o reagenti è in forma gassosa :

$$\Delta G(P_2) - \Delta G(P_1) = \Delta n\, RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Calcolo di ΔG per reazioni chimiche. Valori standard molari di ΔG

$$\Sigma \text{ reagenti} \rightarrow \Sigma \text{ prodotti}$$

$$\Delta G = G(\text{prodotti}) - G(\text{reagenti}).$$

Per l'energia libera standard G^0 e l'energia libera standard di formazione $\Delta\bar{G}_f^0$ le definizioni sono le stesse che per ΔH^0 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$$

Esempio

Sulla base delle entalpie standard di formazione e le entropie assolute standard, calcolare ΔG^0 per la reazione :

$$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l) \quad , \quad \text{a } 25°C,$$

$$\overline{S}^0(O_2, \text{gas}) = 250.04\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\overline{S}^0(H_2, \text{gas}) = 130.57\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\overline{S}^0(H_2O, \text{liq}) = 69.95\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta\overline{H}_f^0(H_2O, \text{liq}) = -285.83\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Soluzione

$\Delta H^0 = (2\ \text{mol})(-285.83\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (2\ \text{mol})(0) - (1\ \text{mol})(0)$

$= -571.66\ \text{kJ}.$

(le entalpie standard di formazione di H_2 e O_2 puri sono zero per definizione)

$\Delta S^0 = (2\ \text{mol})\cdot(69.95\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) - (2\ \text{mol})\cdot(130.57\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$

$- (1\ \text{mol})\cdot(205.04\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) = -326.28\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

Energie libere standard di formazione

$\therefore \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 = -571.66\ \text{kJ} - (298.15\ \text{K})\cdot(-326.28\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1})$

$= -474.38\ \text{kJ}$

*Le **entropie** standard di formazione degli elementi puri non sono zero*!

Energie libere standard di formazione:

$\Delta\bar{G}_f^0$ di una sostanza è il valore di ΔG per la produzione di una mole a partire dagli elementi che costituiscono tale sostanza nei loro stati standard (a P = 1 atm. e T = 25°C).

Esempio

Secondo il calcolo precedente per la reazione

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,H_2O(l), \quad \text{à} \quad 25°C$$

$$\Delta\overline{G}_f^0\left(H_2O,liq\right) = \frac{-474.38\,kJ}{2\,mol} \qquad = -\ 237.19\ kJ\cdot mol^{-1}\ \text{a}\ 25°C$$

Secondo la legge di Hess:

$$\Delta G^0 = \sum_{A}^{\text{prodotti}} n_A \Delta\overline{G}_f^0(A) - \sum_{B}^{\text{reagenti}} n_B \Delta\overline{G}_f^0(B)$$

Significato di G

Il valore di ΔG dice se una reazione è spontanea o no e in quale direzione procederà.

Esempio :Sulla base dei dati seguenti determinare se la fotosintesi è una reazione spontanea a 25°C.

Fotosintesi : $6\ CO_2 + 6H_2O(liq) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g)$

(glucosio)

$$\Delta\overline{G}_f^0(\text{glucosio, s}) = -917.47\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\overline{G}_f^0(H_2O, \text{liq}) = -237.13\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\overline{G}_f^0(CO_2, \text{g}) = -394.36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Soluzione

$$\Delta G^0 = (1\ \text{mol})\cdot(-917.47\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (6\ \text{mol})\cdot(0)$$
$$- (6\ \text{mol})\cdot(-394.36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$- (6\ \text{mol})\cdot(-237.13\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = + 2871.47\ \text{kJ}$$

$\therefore\ \Delta G^0 > 0 \rightarrow$ la fotosintesi non è una reazione spontanea a 25°C.

Potenziale chimico

Definizione: Per potenziale chimico a P costante si intende:

$$\mu = \overline{G} = \frac{G}{n} = \frac{[H - TS]}{n}$$

Il potenziale chimico è una funzione importante per l'equilibrio chimico.

H e S sono delle funzioni di stato $\rightarrow$ $G = H - TS$ e $\mu = G/n$ sono anch'esse delle funzioni di stato.

Effetto di T sul ΔG di reazione

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\,\Delta S(T)$$

1^ Approssimazione per ΔG (T) :

$$\Delta G\,(T) \approx \Delta H\,(298\ K) - T\,\Delta S\,(298\ K)$$

Si trascura semplicemente la dipendenza di H e S da T.

Questa approssimazione è valida quando T non è troppo differente da 25°C (298 K).

Effetto di T sul ΔG di reazione

2^ Approssimazione per ΔG (T) :

$$\Delta G\,(T) = \Delta H\,(298\ K) - T\Delta S\,(298\ K)$$

$$-\quad \Delta G\,(298\ K) = \Delta H\,(298\ K) - (298\ K)\Delta S\,(298\ K)$$

$$\Delta G\,(T) - \Delta G\,(298\ K) = -\,(T - 298\ K)\,\Delta S\,(298\ K)$$

$$G(T_2) - G(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} S\,dT = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{q_{rev}}{T}\,dT$$

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S\,dT$$

P = costante

Effetto di T sul ΔG di reazione

$$\Delta G(T_2) - \Delta G(T_1) = -\int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT$$

Se il ΔS varia poco con T si arriva alla 2^ approssimazione:

$$\Delta G\,(T_2) - \Delta G\,(T_1) = -\,(T_2 - T_1)\,\Delta S\,(T_1)$$

Se ΔS è positivo, ΔG diventa più negativo quando si aumenta T;

Se ΔS è negativo ΔG diventa più positivo quando T aumenta.

Il fattore entropico -TΔS diventa sempre più importante alle alte temperature.

Effetto di T sul ΔG di reazione

$\Delta S = \Delta H/T$ a P costante:

3^ Approssimazione – equazione di Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = \Delta H\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]$$

Questa approssimazione si impiega molto nella descrizione dell'equilibrio chimico e le transizioni di fase.

Effetto di T sul ΔG di reazione

Se ΔS varia poco con T:

$$\Delta G\,(T_2) - \Delta G\,(T_1) = -\,(T_2 - T_1)\,\Delta S\,(T_1)$$

Se ΔS è positivo ΔG diventa più negativo quando di aumenta T ;

Se ΔS è negativo ΔG diventa più positivo quando T aumenta.

Il fattore entropico $-T\Delta S$ diventa sempre più importante alle alte temperature.

Transizioni di fase, fasi in equilibrio

Un sistema è nello stato di equilibrio termodinamico quando

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0.$$

Per una transizione di fase A $\rightarrow$ B:

$$\Delta G = G(\text{fase A}) - G(\text{fase B}) = 0$$

$$\therefore\ G(\text{fase A}) = G(\text{fase B}),\ \text{a } T = T_{trans} \text{ e } P = P_{trans}$$

Equilibrio e potenziali chimici

I potenziali chimici sono più convenienti per descrivere gli stati di equilibrio :

$$\mu = \overline{G} = \frac{G}{n}$$

In equilibrio $\mu_A = \mu_B$

Esempio: L'evaporazione di una mole di acqua a T = 100°C e P = 1 atm. richiede 40.6 kJ di calore. Calcolare il valore di ΔS per questo processo. Calcolare anche il ΔG per l'evaporazione di una mole di acqua a T = 25°C e P = 1 atm.

Esempio

Per una transizione a P costante $q_{trans} = \Delta H_{trans}$

$$\Delta S_{trans} = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}} = \frac{+40.6 \times 10^3 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = +109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Si suppone che ΔS e ΔH a T = 25° C sono circa gli stessi che a T = 100° C :

$$\Delta G(25°C) = \Delta H(100°C) - T\Delta S(100°C) = (+40.6 \times 10^3 \text{ J}) - (298.15 \text{ K}) \cdot (+109 \text{ J K}^{-1}) = +8102 \text{ J}$$

L'evaporazione a T = 25° C non è spontanea.

Sistemi a due componenti (bifasici)

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq n_j} = \bar{G}_j \ , \ j = 1,2$$

$dG = \mu_1 \, dn_1 + \mu_2 \, dn_2$, a T, P cost.:

$G(T,P; n_1,n_2) = \mu_1 \, n_1 + \mu_2 \, n_2 + \text{cost.}$ a T, P cost.

Volumi parziali molari :

$$V(T,P; n_1, n_2) = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 \, n_2$$

Potenziale chimico e frazioni molari

Definizione di frazione molare del componente i.^{mo} :

$$\chi_i = \frac{n_i}{(n_1 + n_2)}, \quad i = 1,2$$

All'equilibrio : $dG = 0 \rightarrow \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2 = 0$

$\mu_1 \cdot d\chi_1 + \mu_2 \cdot d\chi_2 = 0 \quad \rightarrow$ Equazione di Gibbs-Duhem

Al punto di transizione di fase liquido-gas:

$\mu(liq) \cdot d\chi(liq) = \mu(g) \cdot d\chi(g)$,

$d\chi(g) = - d\chi(liq)$ durante la transizione

$\therefore \ \mu(liq) = \mu(g)$ per una vaporizzazione reversibile.

Interazioni non covalenti e ioniche

***Reazioni non covalenti*. Interazioni idrofobiche**

Reazioni che non implicano la formazione o distruzione di legami covalenti (la formazione della doppia elica nel DNA, l'interazione tra un enzima e un inibitore).

Interazione carica – carica: Costituisce l'interazione elettrostatica più forte.

$NaCl(s) \rightarrow Na^{+}(g) + Cl^{-}(g)$, $\Delta H = +\ 785\ kJ \cdot mol^{-1}$

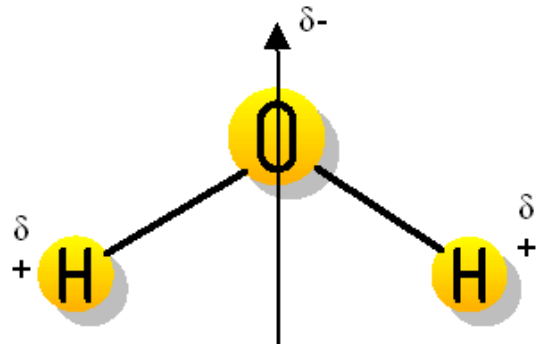
Interazione carica-dipoli

$NaCl(s) + \infty\ H_2O(l) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq) \qquad \Delta H = +\ 4\ kJ \cdot mol^{-1}$

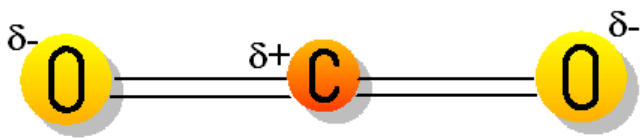
Interazioni forti tra l'acqua e gli ioni della soluzione di NaCl (rimpiazzano quasi completamente l'interazione elettrostatica diretta tra gli ioni del sale).

La molecola dell'acqua ha un momento dipolare permanente.

Molecole con o senza dipoli



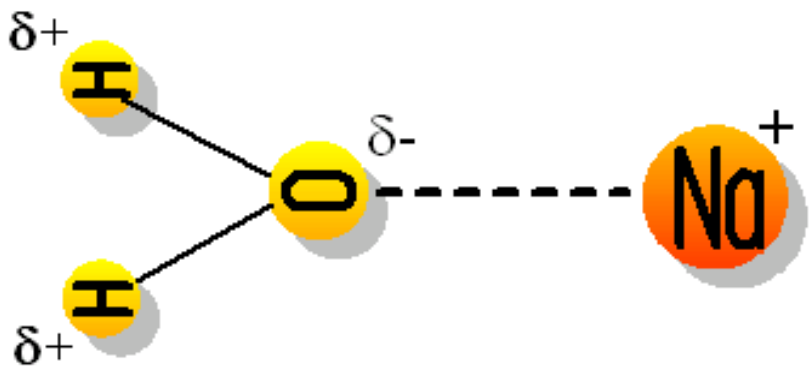
Dipolo permanente

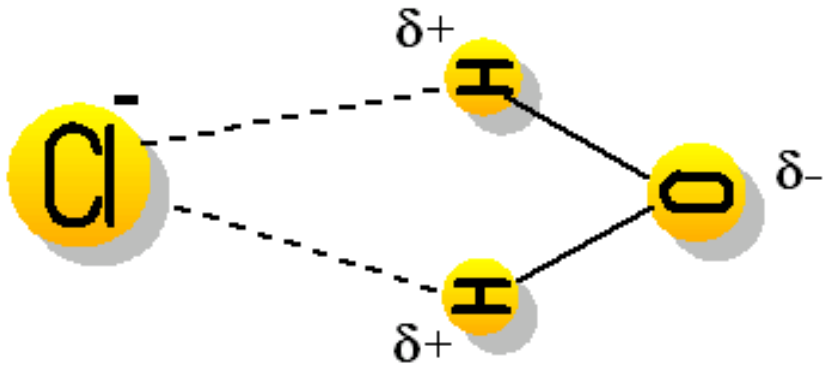


Alcun momento dipolare per la simmetria

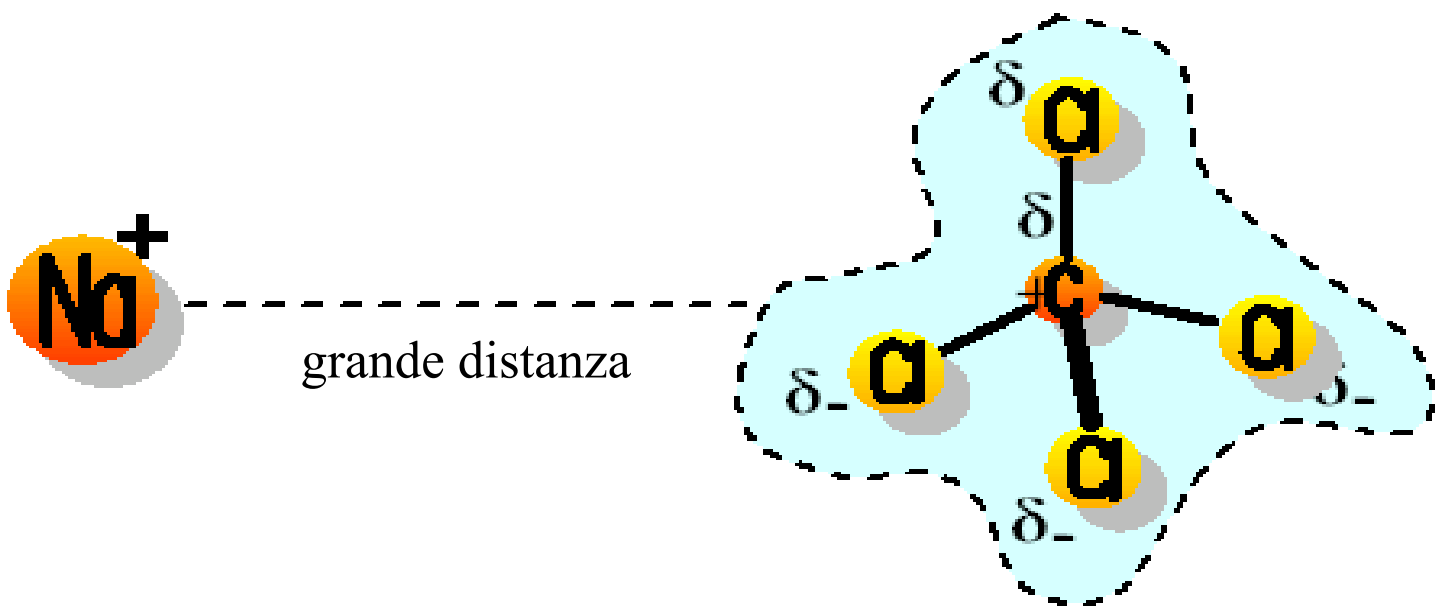
la molecola lineare CO_2 non possiede alcun momento dipolare perché ha un piano di simmetria.

Interazione carica-dipoli



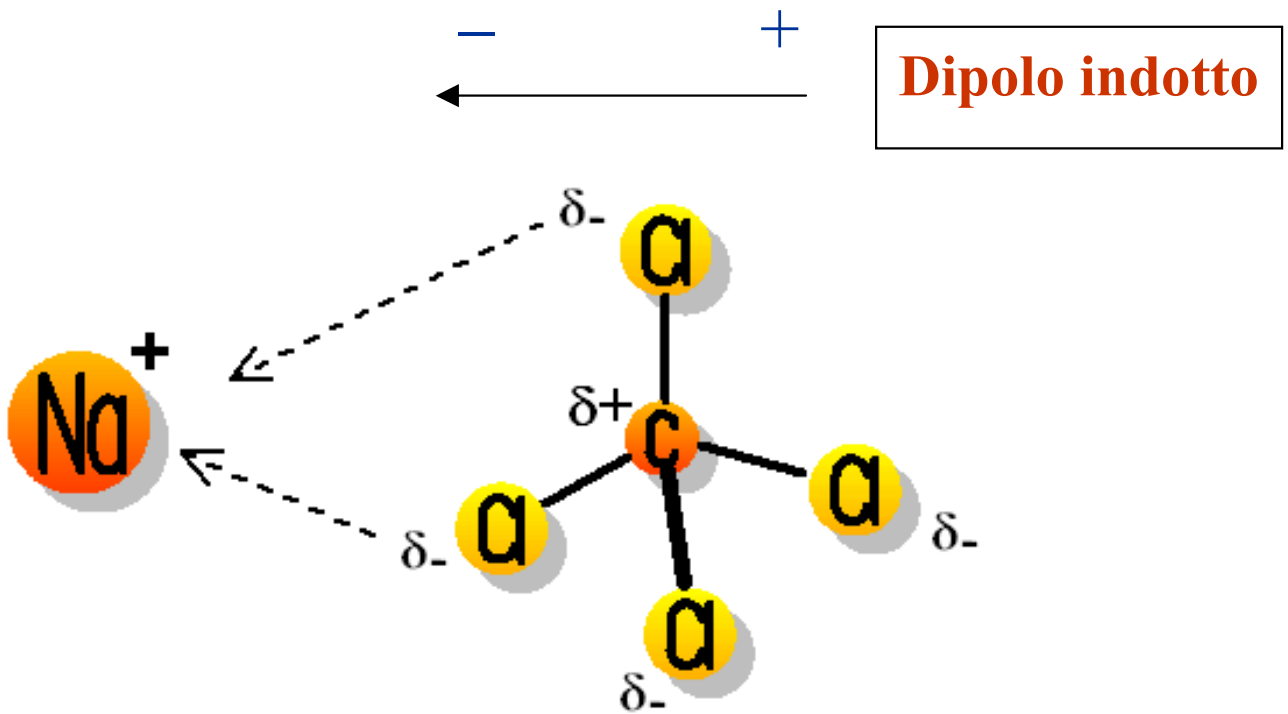


Interazione ioni-molecole apolari



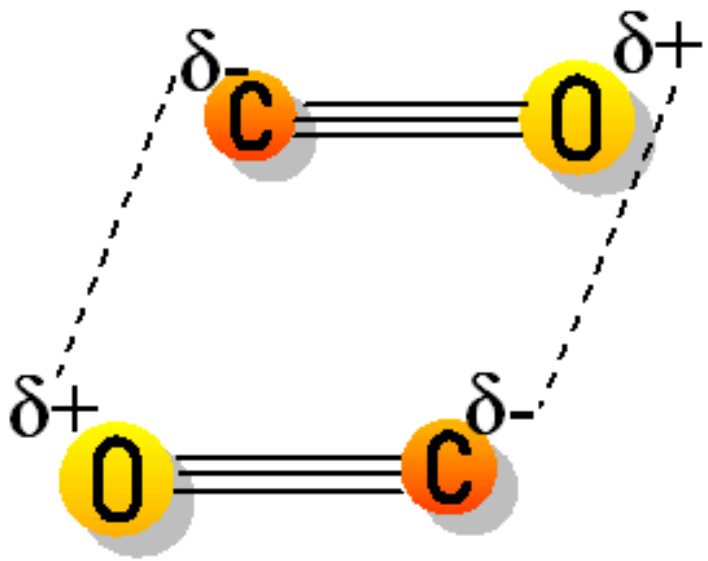
Distribuzione simmetrica di carica – nessun dipolo permanente.

Interazione carica-dipoli indotti



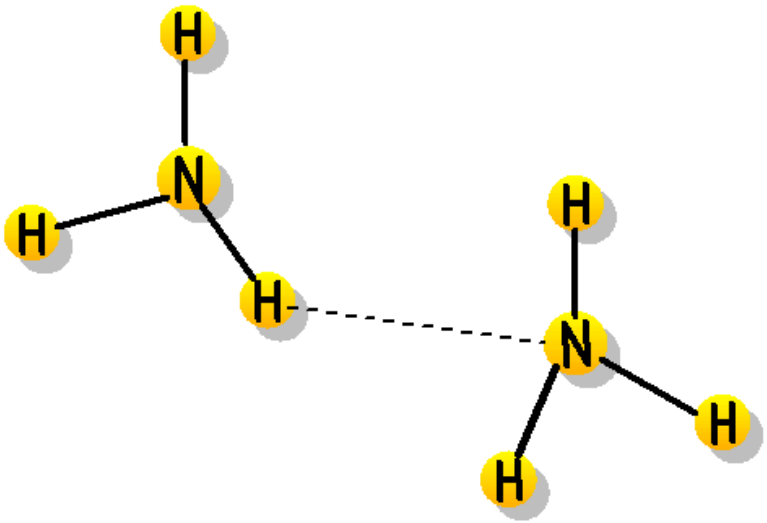
La carica positiva di Na^+ attira la densità elettronica.

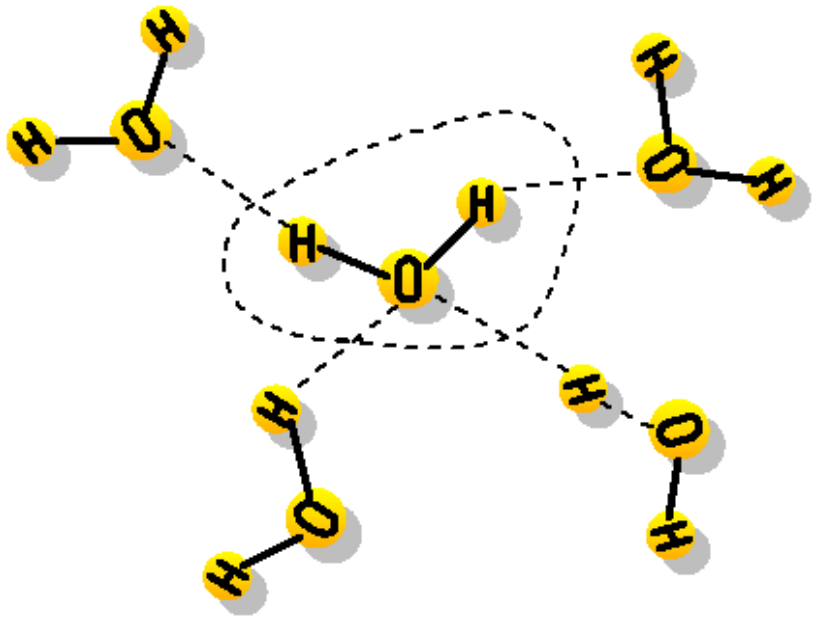
Interazione dipolo-dipolo



L'interazione elettrostatica tra due molecole dotate di dipoli permanenti :

Legami ad idrogeno

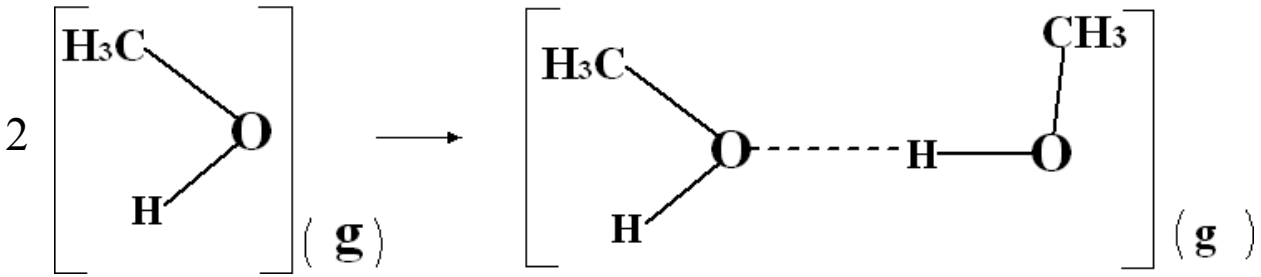




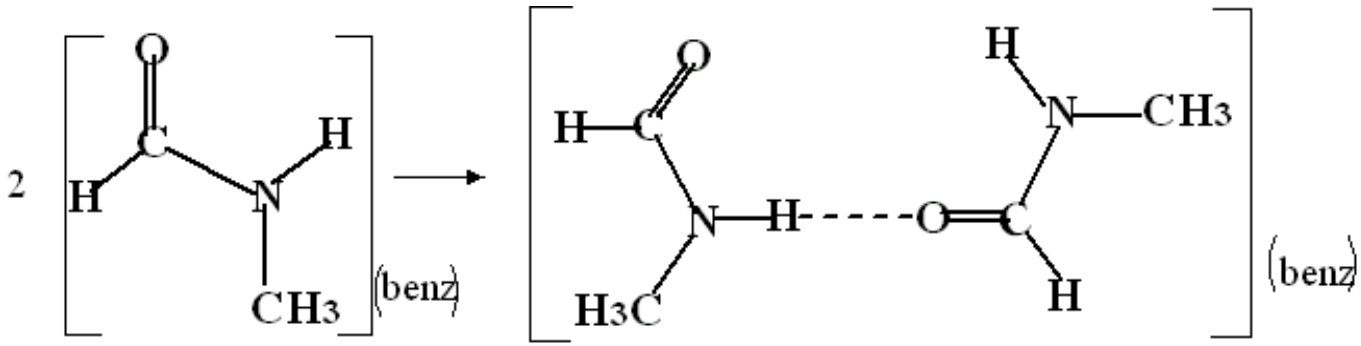
Si tratta di un legame debole tra H (già legato ad un atomo elettronegativo) ed un altro atomo elettronegativo (N, O, S).

L'entalpia di legame ad idrogeno inter-molecolare è circa 15 – 20 $kJ \cdot mol^{-1}$

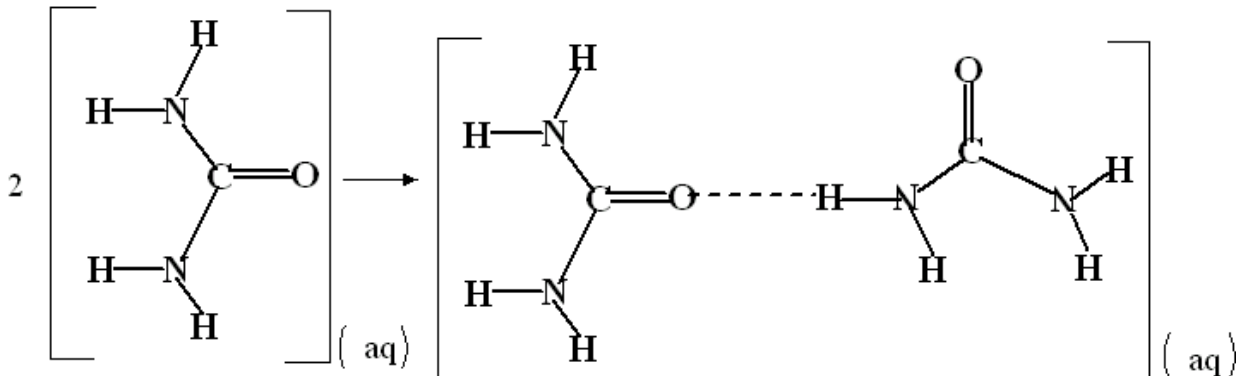
Esempi



$\Delta H = -20\ kJ \cdot mol^{-1}$



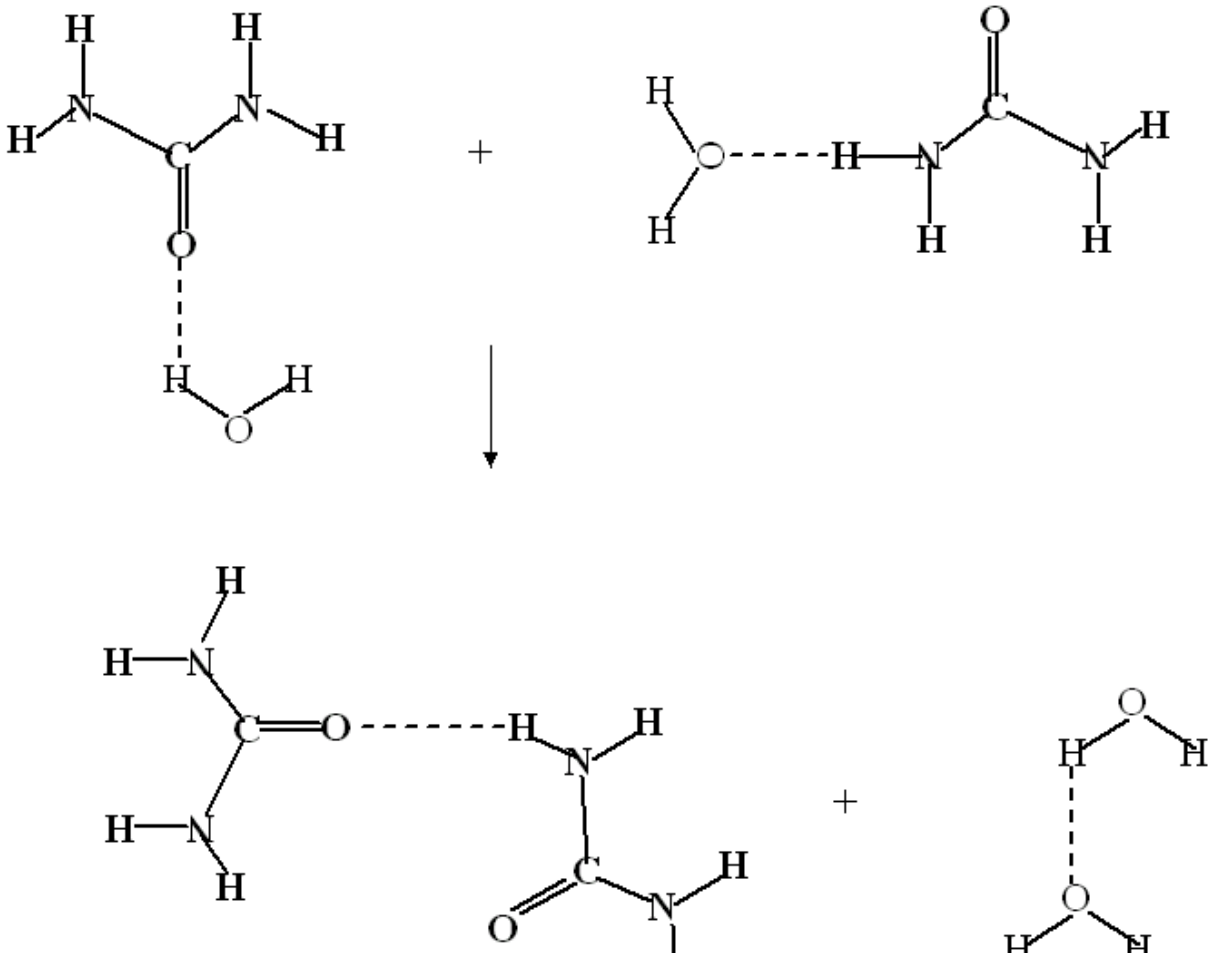
$\Delta H = -15\ kJ \cdot mol^{-1}$



$\Delta H = -5\ kJ \cdot mol^{-1}$

Esempi

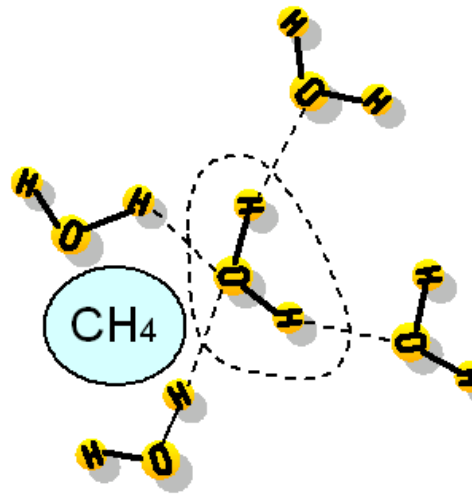
In acqua l'urea deve distruggere due legami ad idrogeno con il solvente per formarne due nuovi :



Interazioni idrofobiche

Per la solvatazione del propano:

$$C_3H_8\ (liq) \xrightarrow{H_2O} C_3H_8\ (aq)$$



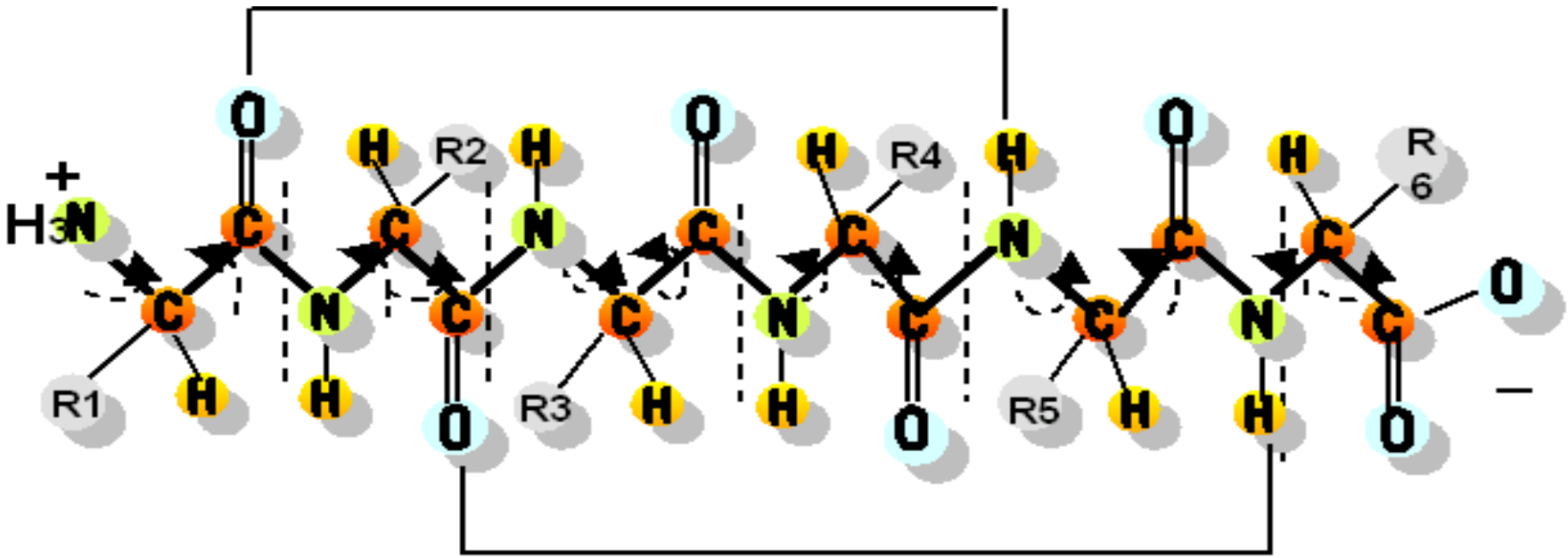
$\Delta H \approx -8\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S \approx -80\ kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta G \approx +16\ kJ \cdot mol^{-1}$

ΔH è negativo (interazioni dipolo – dipolo indotto), ma il propano è insolubile a causa dell'effetto entropico.

Interazioni nelle proteine

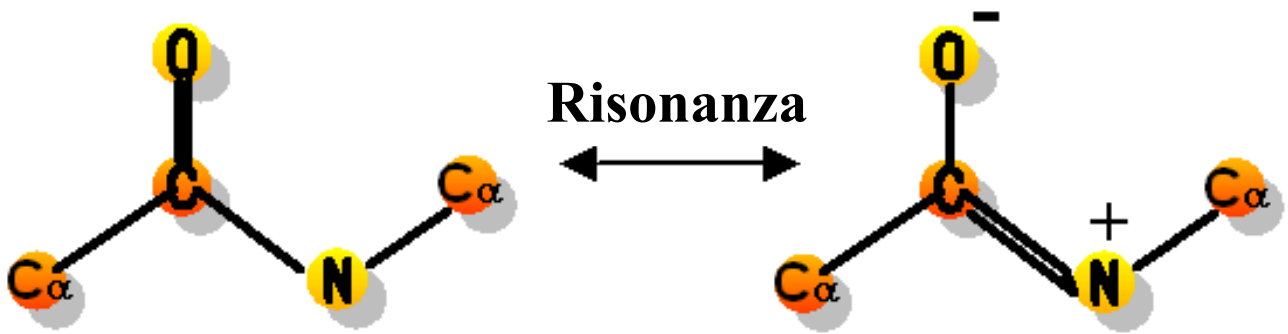
Una proteina è una catena polimerica di amminoacidi :



Esistono 20 differenti amminoacidi: 20 possibilità per ogni residuo R_i. Certi R_i sono idrofobici, altri sono idrofilici (quando R_i è carico o polare)

Interazioni nelle proteine

Ogni gruppo peptidico è planare a causa dell'effetto della seguente risonanza

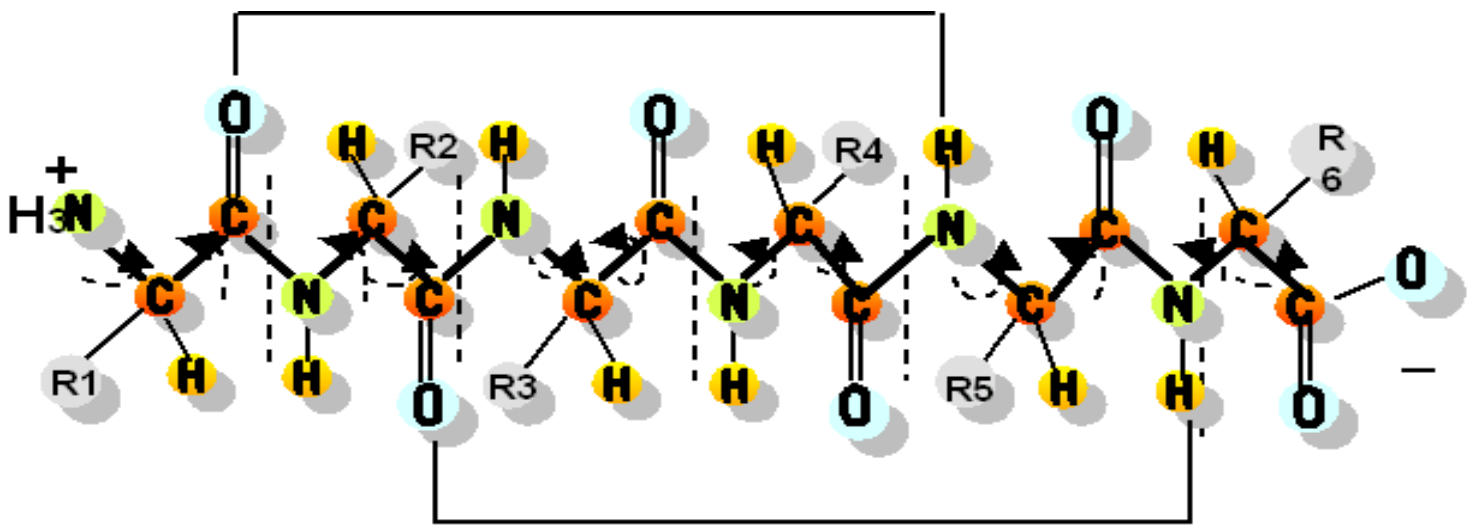


Rotazioni sono possibili solo attorno ai legami singoli su ogni lato del C_α $\rightarrow$ la struttura 3D delle proteine

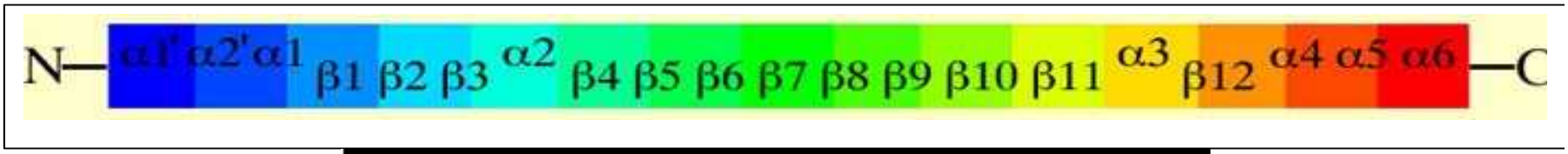
Struttura secondaria delle proteine

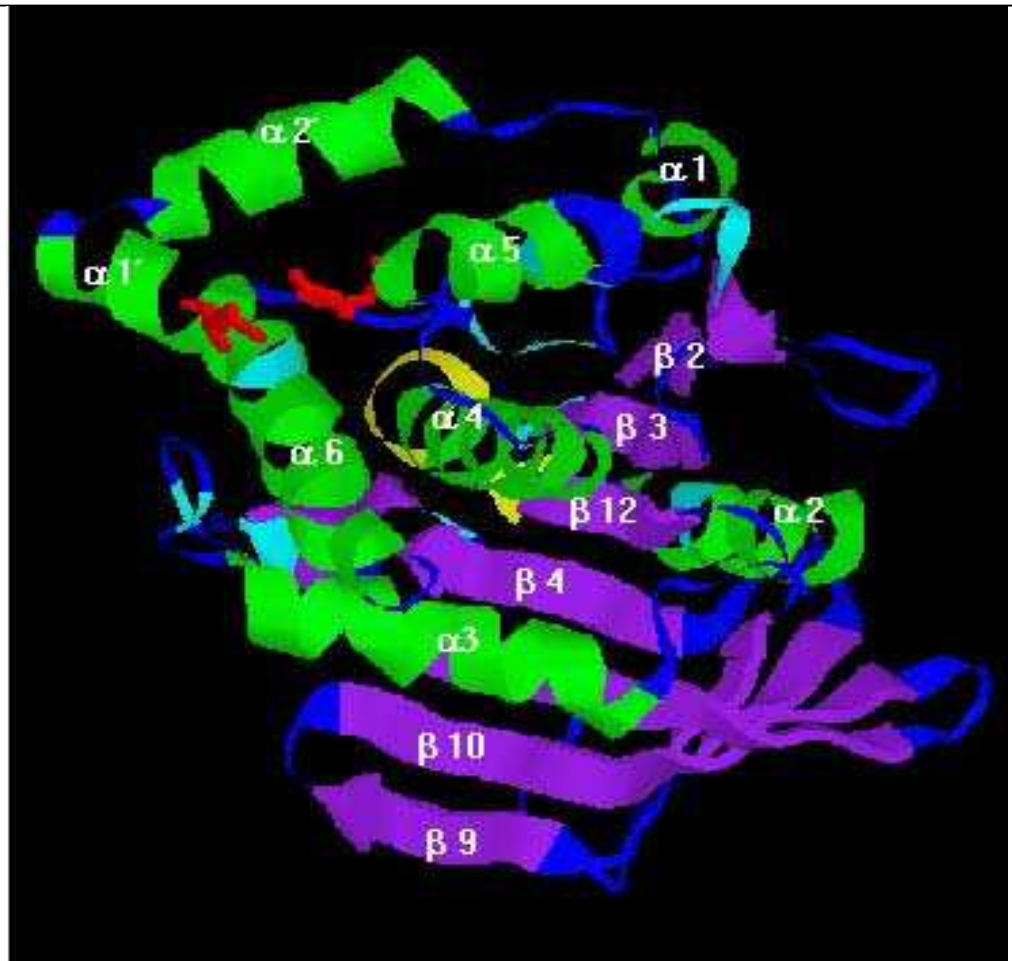
1). α elica ; 2). β Foglio plissettato.

α Elica → la formazione di una sequenza di legami ad idrogeno tra i C=O di ogni gruppo ammidico e gli N—H di residui ammidici situati 4 unità dopo nella sequenza.

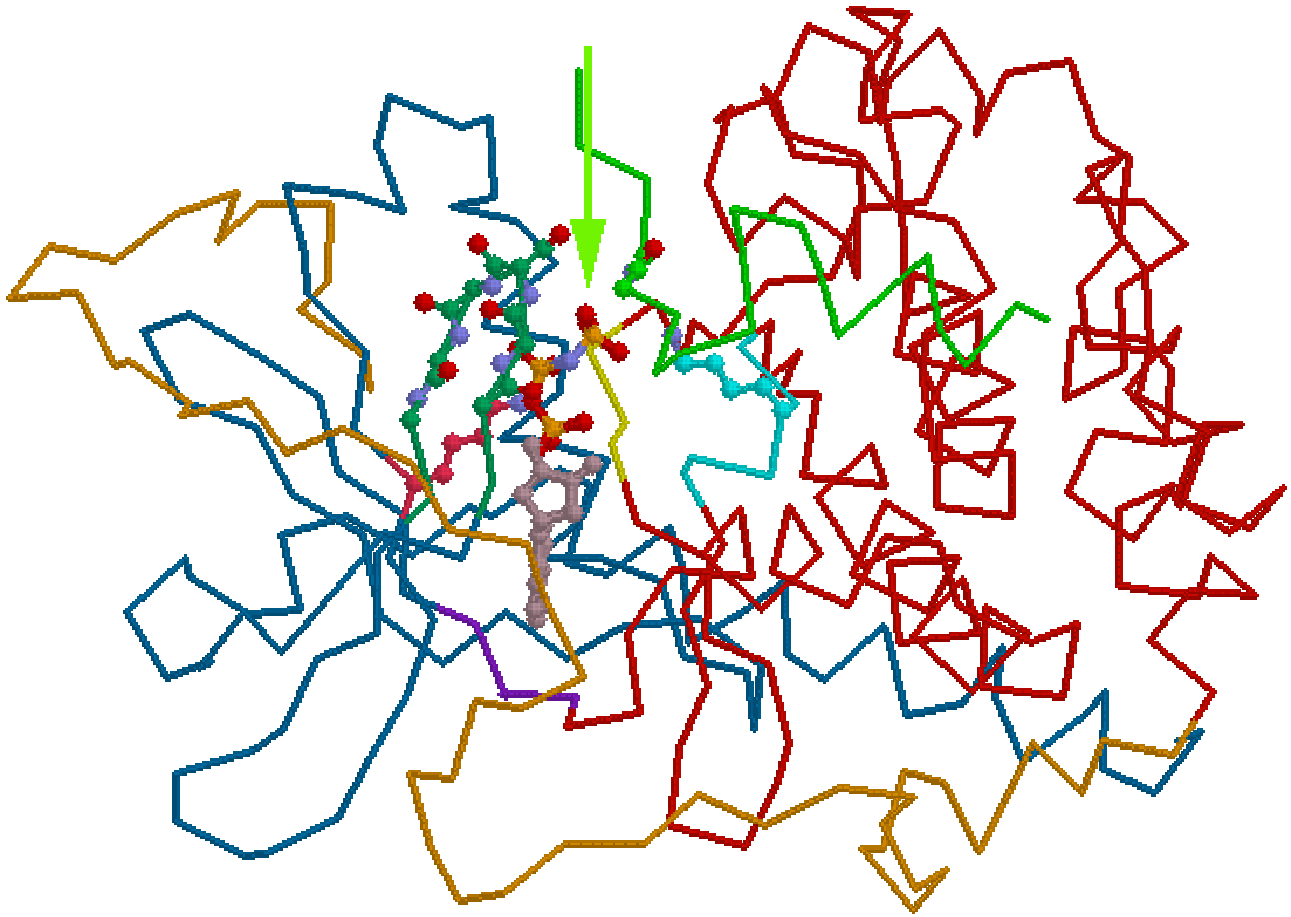


Sequenza della struttura secondaria della **proteina tirosina fosfato** (PTP):



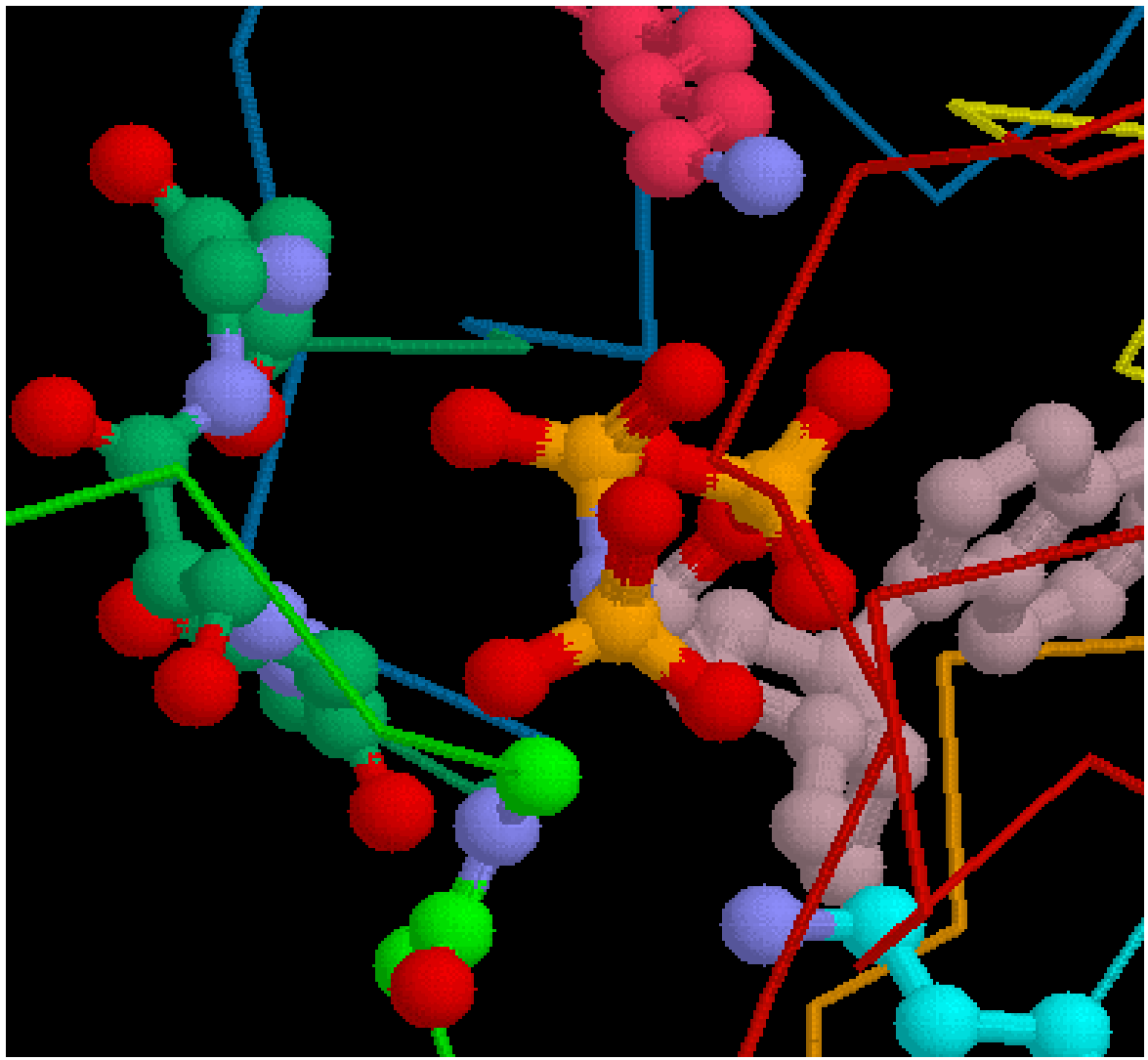


Le proteine chinasi

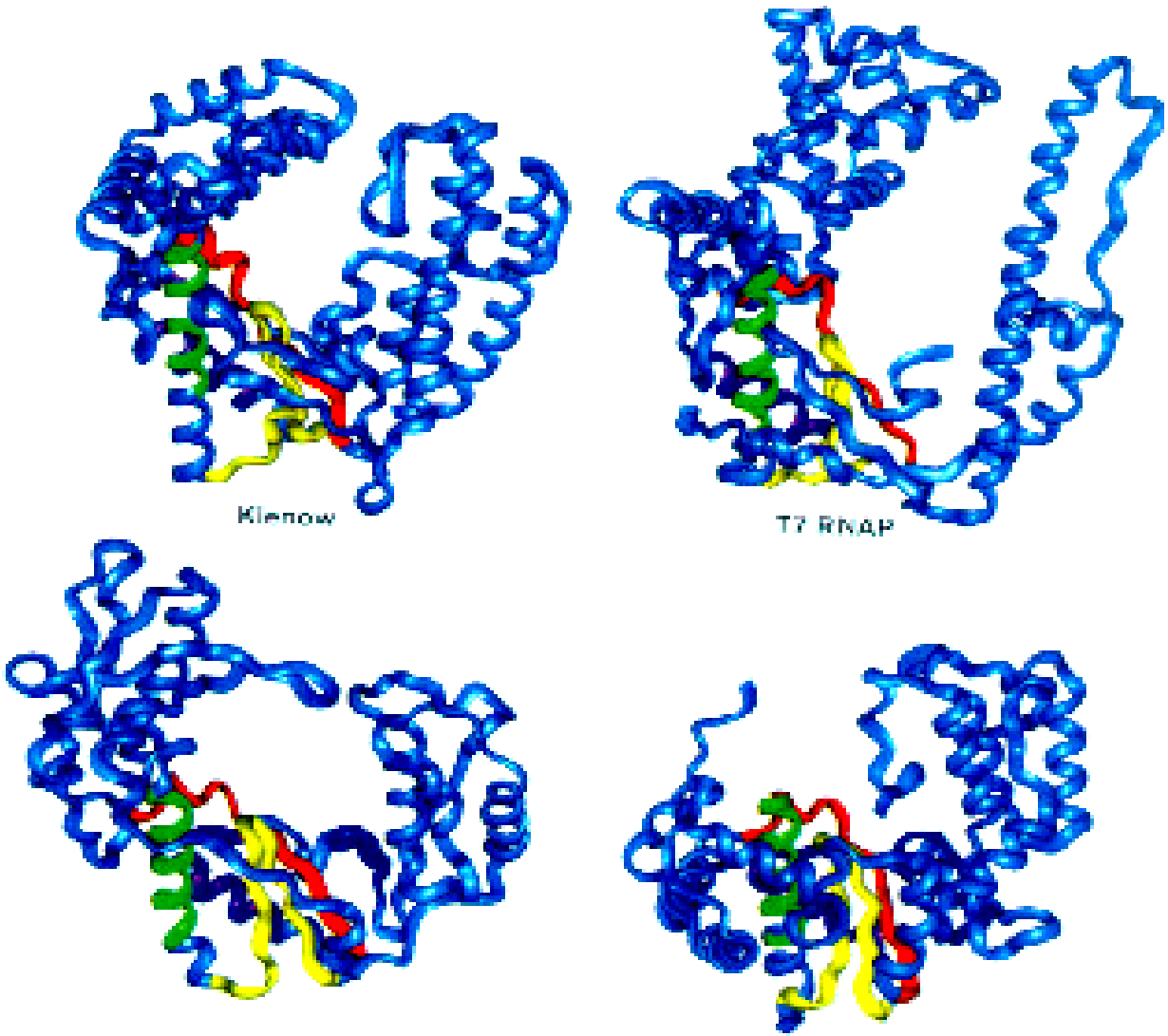


Una grande famiglia di enzimi per la fosforilazione della serina, treonina o tirosina. Tra i due lobi dell'enzima si situa il centro attivo catalitico.

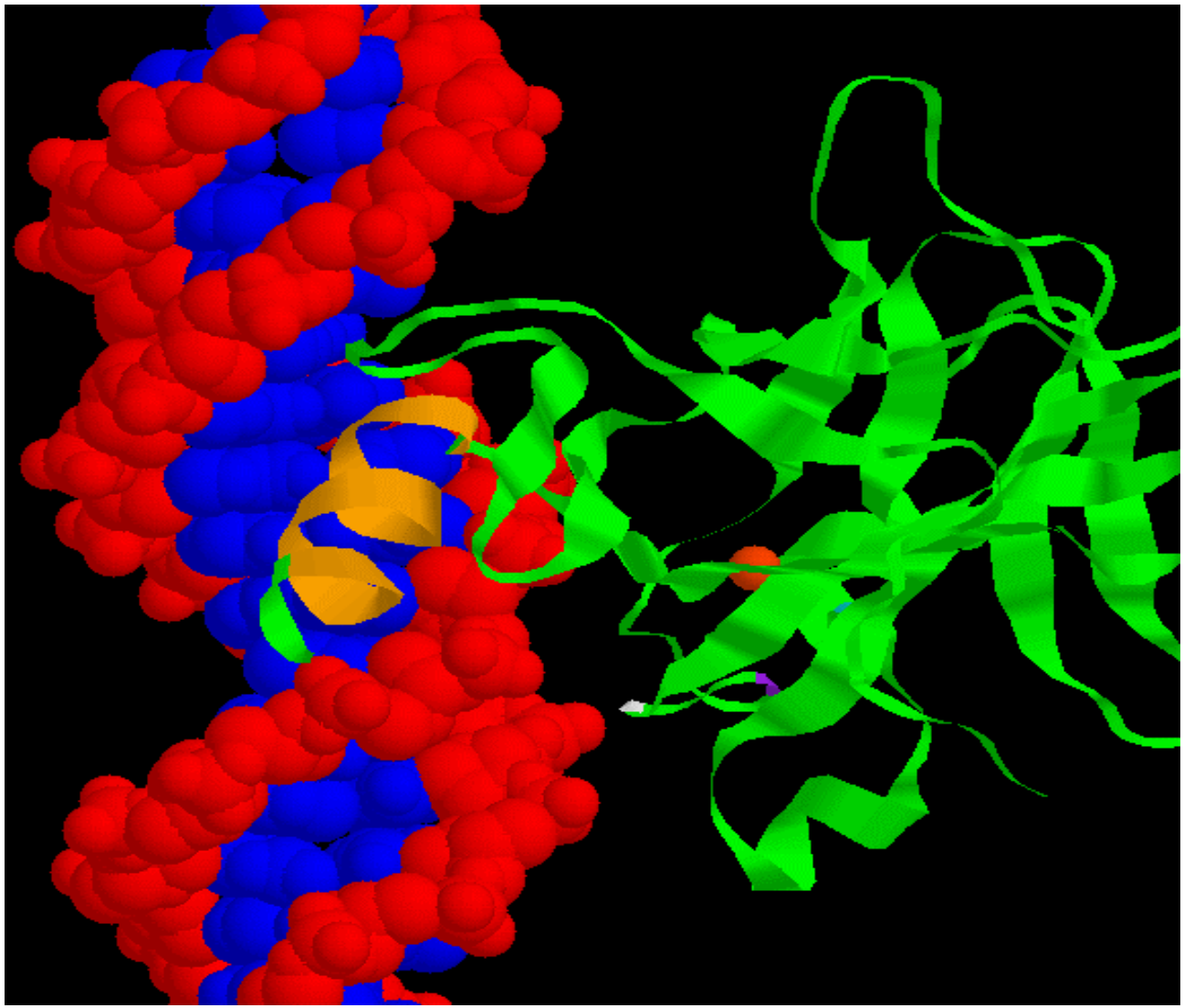
Sito catalitico della chinasi



Tre regioni (tasche) con differenti topologie (‘fingure’, ‘palm’, e ‘thumb’) in quattro differenti RNA polimerasi



Acidi nucleici (DNA)



Legami intramolecolari nel DNA e reazioni non covalenti

I legami ad idrogeno e le interazioni di London-van der Waals tra le basi → stabilizzazione della doppia elica del DNA.

La formazione della doppia elica conserva le basi isolate dal solvente, mentre i fosfati sono esposti al solvente.

Esempi di reazioni non-covalenti:

1). Transizione poli Glutammato → elica - coil in KCl 1.0 M

($\Delta H^0 = +\ 4.5$ kJ·mol^{-1} per gruppo ammidico)

Nei coil i gruppi C=O e N-H formano dei legami ad idrogeno con il solvente ma non tra loro ...

Esempi di reazioni non covalenti

2). Denaturazione del lisozima : $\Delta H^0 = +\ 450\ kJ \cdot mol^{-1}$

Molti legami ad idrogeno tra i peptidi sono distrutti a seguito della denaturazione.

3). Transizione doppio-filamento / singolo-filamento del RNA in NaCl 1 M

$\Delta H^0 \approx +\ 40\ kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta S^0 \approx +\ 104\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
(per coppie basiche).

Esempi di reazioni non covalenti

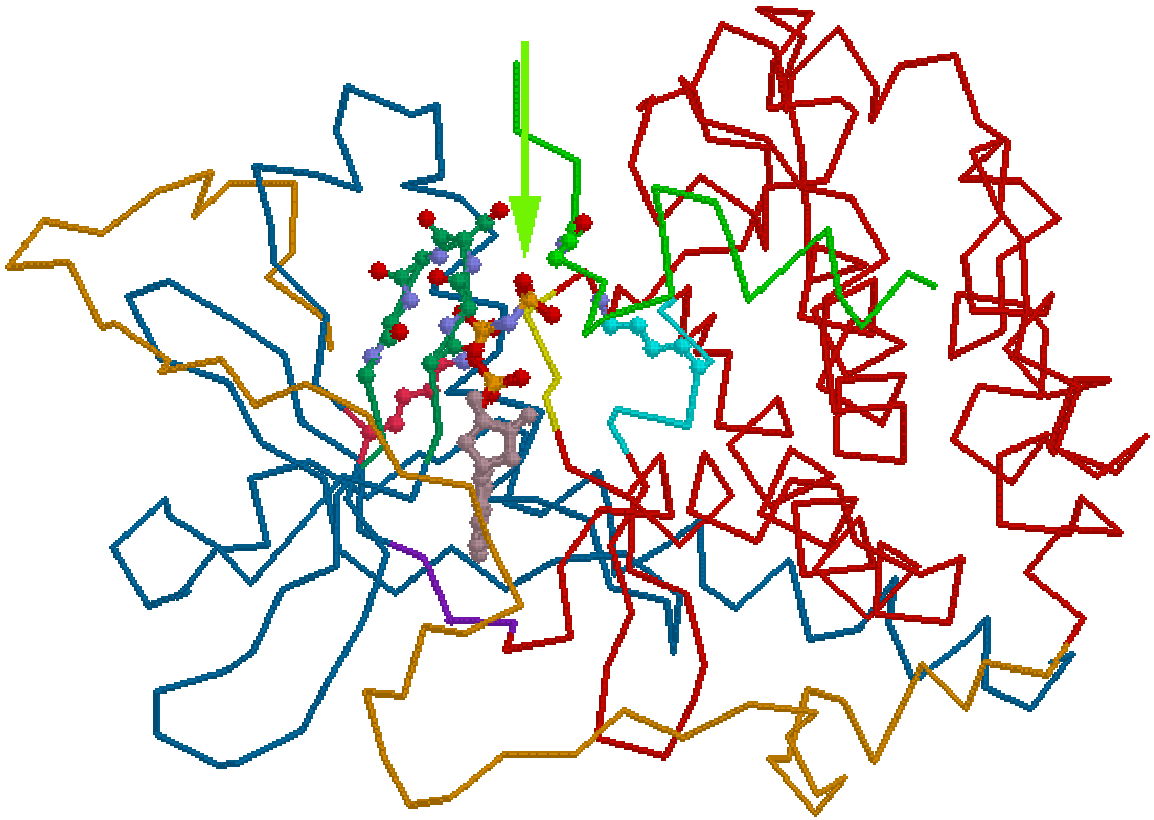
4.) Transizione doppio-filamento / singolo-filamento del DNA in NaCl 1 M.

$\Delta H^0 \approx +35\ kJ \cdot mol^{-1}$ per coppie basiche;
$\Delta S^0 \approx 88\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ per coppie basiche.

Reazioni 3 e 4: l'importanza delle interazioni di London – van der Waals tra le basi nell'elica (doppio-filamento).

ΔS è positivo in questo caso perché nella forma di singolo-filamento le possibilità per le torsioni aumentano (il disordine aumenta).

Mutazioni



Come avvengono le mutazioni? C ’è un comportamento ‘vivente’ nelle mutazioni di un enzima?

Le interazioni cooperative tra numerosi legami ad idrogeno possono trasmettere dell’informazione a lunga distanza.

Il principio di le Chatelier

Sotto l ’influenza di una perturbazione esterna un sistema varia e si modifica nella direzione della massima compensazione di tale perturbazione.

Energia libera ed equilibrio chimico

$\Delta G = 0$

$$A(gas) \rightarrow B(gas)$$

Se $\Delta G < 0$: reazione spontanea; se $\Delta G = 0$: equilibrio chimico

ΔG per una reazione reversibile indica il grado di avvicinamento verso l'equilibrio.

All'equilibrio $\Delta G = 0$.

Il principio di le Chatelier : Sotto l 'influenza di una perturbazione esterna un sistema varia e si modifica nella direzione della massima compensazione di tale perturbazione.

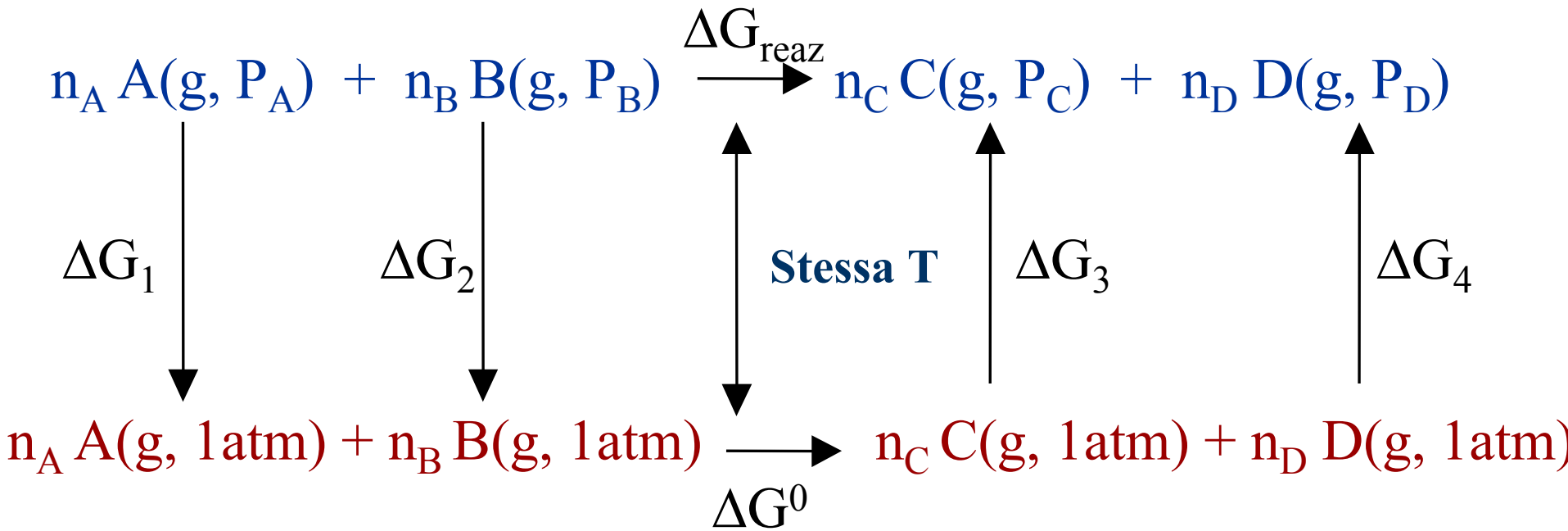
L'equilibrio chimico nel contesto del gas perfetto

$$n_a\,A(g) + n_b\,B(g) \rightarrow n_c\,C(g) + n_d\,D(g)$$

Sotto pressioni parziali P_I arbitrarie (per 1 mole di gas) .

Riferimento allo stato standard per una reazione secondo la legge di Hess:

L'equilibrio chimico nel contesto del gas perfetto



$$\Delta G_{reaz} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G^0 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

L'equilibrio chimico nel contesto del gas perfetto

$$G\left(P_f\right) - G(P_i) = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$\Delta G_1 = + n_a \, RT \ln \frac{1.00}{P_A} \qquad \Delta G_2 = + n_b \, RT \ln \frac{1.00}{P_B}$$

$$\Delta G_3 = - n_c \, RT \ln \frac{1.00}{P_C} \qquad \Delta G_4 = - n_d \, RT \ln \frac{1.00}{P_D}$$

L'equilibrio chimico nel contesto del gas perfetto

$$\Delta G_{reac} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G^0 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$= \Delta G^0 + a\,RT \ln \frac{1.00}{P_A} + b\,RT \ln \frac{1.00}{P_B} - c\,RT \ln \frac{1.00}{P_C} - c\,RT \ln \frac{1.00}{P_C}$$

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^0 + RT \ln Q \quad , \qquad Q = \left[\frac{P_C^c\, P_D^d}{P_A^a\, P_B^b} \right]$$

Le pressioni parziali P_A, P_B, … sono per 1 mole di gas. La forma corretta di utilizzare la funzione Q è per mole di reazione.

L'equilibrio chimico nel contesto del gas perfetto

$$\mu = \overline{G} = \frac{G}{n}$$

$$\Delta\overline{G} = \Delta\overline{G}^{0} + RT\ln Q$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln(P_A)$$

P_A è la pressione parziale di A relativa alla pressione standard di 1 atm.

$$\Delta G_{reac}(\text{per mole di reazione}) = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

Esempio

Calcolare ΔG per $N_2(g) + 3\ H_2(g) \leftrightarrow\ 2\ NH_3(g)$ a 25°C e alle pressioni parziali:

$P_{(NH3)} = 0.01$ atm ; $P_{(N2)} = 10.0$ atm. $P_{(H2)} = 10.0$ atm

$$\Delta\overline{G}^0 = 2 \times \Delta\overline{G}_f^0(NH_3, \text{gas}) = 2 \times (-16.45\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -\ 32.90\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta\mu = \Delta\overline{G} = \Delta\overline{G}^0 + RT \ln\left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}\ P_{H_2}^3}\right)$$

$$= -\ 32.90\ \text{kJ·mol}^{-1}\ -\ 45.64\ \text{kJ·mol}^{-1}\ = -\ 78.54\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

Effetti [c] e P sull'equilibrio chimico

Si può spostare l'equilibrio in una direzione preferita rendendo la funzione Q abbastanza piccola o abbastanza grande:

Un aumento di $P_{(NH3)}$ fa aumentare Q e rende ΔG più positivo – la reazione reversibile si sposta nella direzione dei reagenti (principio di le Chatelier).

La costante di equilibrio

All'equilibrio $\Delta G = 0$ ($\Delta \mu = 0$) e $Q = Q_{equil}$:

$$0 = \Delta \overline{G}^{0} + RT \ln Q_{equil}$$

Definizione: Costante di equilibrio $K = Q_{equil}$

$$\Delta \overline{G}^{0} = - RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{- \Delta \overline{G}^{0}}{RT}$$

$$K = e^{\frac{- \Delta \overline{G}^{0}}{RT}}$$

Effetto della temperatura

$\Delta\bar{G}^0$ non dipende che da T (tutti i reagenti e prodotti sono nei loro stati standard) $\rightarrow$ K = K(T) è costante per una T fissata.

Per uno stato arbitrario della reazione:

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^0 + RT\ln Q = -RT\ln K + RT\ln Q = RT\ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Esempio

Calcolare la costante di equilibrio per la seguente reazione a 25°C :

$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH\ (liq) \longrightarrow CH_3\text{-}CHO(g) + CO_2$

Acido piruvico — acetaldeide

Dati:

$$\Delta\overline{G}_f^0(\text{acido piruvico, l}) = -463.38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\overline{G}_f^0(\text{acetaldeide, gas}) = -133.30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\overline{G}_f^0(CO_2\text{, gas}) = -394.36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Soluzione

$$\Delta\overline{G}_f^0 = +(-133.30\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-394.36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) - (-463.38\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-}$$

$$= -64.28\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{\frac{-(-64.28\times10^3\ \text{J mol}^{-1})}{(8.3145\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1})(298\ \text{K})}} = e^{25.94} = 1.85\times10^{11}$$

Variazione della costante di equilibrio con T

K dipende solo da T. Si può predire l'effetto della T sulla costante di equilibrio impiegando il principio di le Chatelier:

Reazioni endotermiche : $A + \text{calore} \rightarrow B$

Reazioni esotermiche : $A \rightarrow B + \text{calore}$

$$\Delta \bar{G}^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta \bar{G}^0}{RT} \longrightarrow \ln K = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}^0}{R}$$

Equazione di Van't Hoff

Applicando l'approssimazione che ΔH^0 e ΔS^0 non dipendano da T:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{RT_1} + \frac{\Delta \bar{S}^0}{R}$$ ad una data temperatura T_1

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{RT_2} + \frac{\Delta \bar{S}^0}{R}$$ ad un'altra temperatura T_2

$$(\ln K_2 - \ln K_1) = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$ Equazione di Van't Hoff

Calcolo di K dal ΔH^0

Se si conosce K a $T = T_1$ si può determinare K a qualsiasi altra T_2 quando si dispone del ΔH^0 .

Se K(T) è accessibile sperimentalmente → si utilizza l'equazione di Van't Hoff per determinare ΔH^0

$$\frac{(\ln K_2 - \ln K_1)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{\Delta \bar{H}^0}{R}$$

Un grafico di ln K in funzione di T^{-1} è uguale a $-\frac{\Delta \bar{H}^0}{R}$.

Se il valore di K aumenta con T (reazione endotermica)

$\Delta \bar{H}^0 > 0$

A.A. 2006/2007
Corso SILSIS-MI

Abilitazione per Docenti delle Scuole Superiori

(Classe A13)

"Termodinamica"
(parte 5)

Prof. Attilio Citterio
Dipartimento di Chimica, Politecnico di Milano

Equilibrio chimico

ΔG_{reaz}= G(prodotti) – G(reagenti)

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{G}^0 + RT \ln Q \qquad Q = \left[\frac{P_C^c \, P_D^d}{P_A^a \, P_B^b} \right]$$

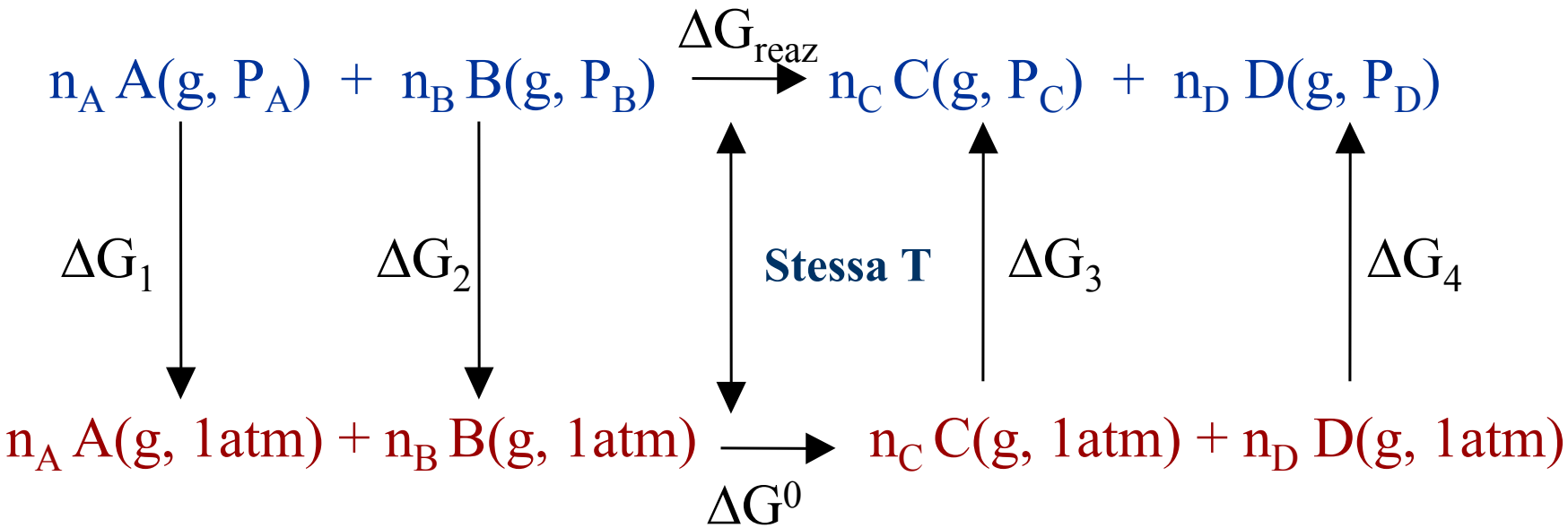
se $\Delta G < 0 \rightarrow$ reazione spontanea

se $\Delta G = 0 \rightarrow$ equilibrio chimico

$$0 = \Delta \bar{G}^0 + RT \ln Q_{equil}$$

Costante di equilibrio $K = Q_{equil} \longrightarrow \ln K = \dfrac{-\Delta \bar{G}^0}{RT}$

Equilibrio chimico - gas perfetti



$$\Delta G_{reaz} = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G^0 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

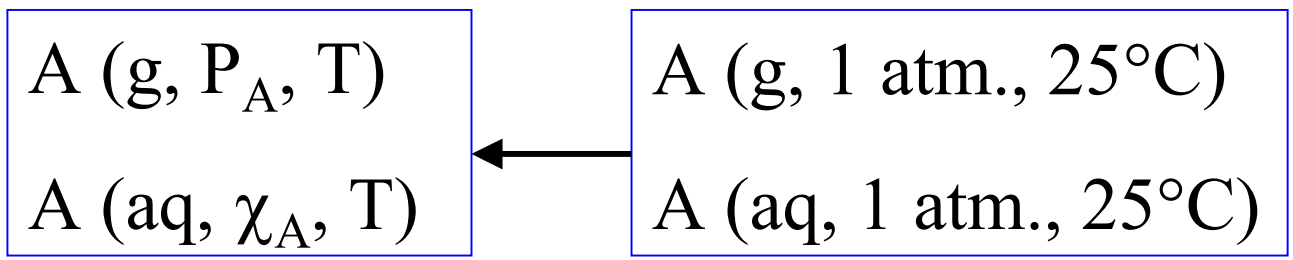
$$G(P_2) - G(P_1) = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Questa formula deriva dalla legge dei gas perfetti!

Potenziali chimici ed equilibrio

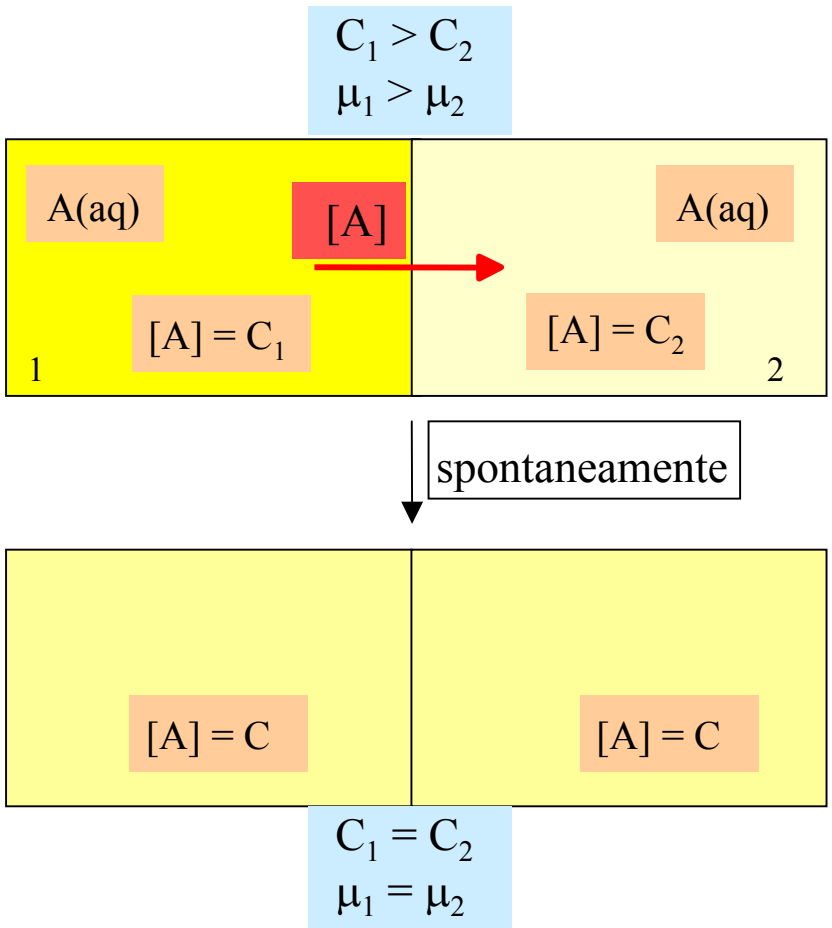
All'equilibrio: $(c\,\mu_C + d\,\mu_D) = (a\,\mu_A + b\,\mu_B)$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT\ln(P_A)$$



Principio di uguaglianza dei potenziali chimici all'equilibrio.

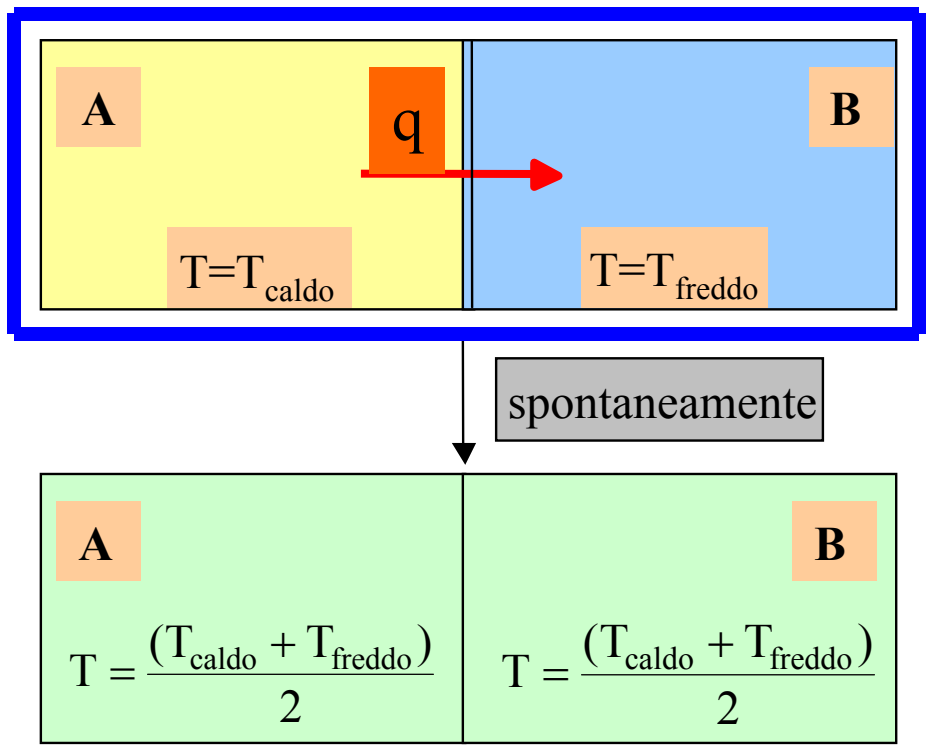
Secondo principio della termodinamica



Il flusso delle particelle fluisce spontaneamente dal sistema con il più grande μ (A) al sistema con il più piccolo μ (B).

(A e B sono dei sistemi aperti).

Secondo principio della termodinamica



Il calore fluisce spontaneamente dal sistema caldo al sistema freddo (A e B sono sia sistemi chiusi che aperti)

Tutti i sistemi chimici procedono spontaneamente verso l'equilibrio?

NO!

1.) Molti processi catalitici nell'industria: nei reattori a flusso le reazioni sono stazionarie ma non sono reversibili.

2.) Reazioni oscillanti (la reazione di Bellousov-Giabotinski). Cinetica stazionaria non lineare, lontano dall'equilibrio.

Sistemi non ideali. Attività

I sistemi reali non obbediscono alla legge del gas perfetto.

Cosa fare?

CONCENTRAZIONE $\rightarrow$ ATTIVITÀ = f(concentrazione) tale che:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln(P_A) \longrightarrow \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$\ln a_A = \frac{(\mu_A - \mu_A^0)}{RT}$$

Equilibrio ed attività

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

$$\bar{G}_A = \bar{G}_A^0 + RT \ln a_A \longrightarrow \ln a_A = \frac{\left(\bar{G}_A - \bar{G}_A^0\right)}{RT}$$

La condizione di equilibrio in termini di attività :

$$0 = \Delta \bar{G}^0 + RT \ln \left[\frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b} \right] = \Delta \mu^0 + RT \ln K$$

Non idealità: $P_A \rightarrow a_A$ per un gas non ideale

$C_A \rightarrow a_A$ per una soluzione non ideale

Relazioni tra attività e pressioni parziali di un gas

Lo stato standard per un gas perfetto in rapporto all'attività: lo stato con una pressione parziale = 1 atm (lo stato in cui $a = 1$)

Per un gas perfetto l'attività si ha tramite la pressione parziale P_A:

$$a_A = \frac{P_A\,(\text{atm.})}{1.00\,\text{atm.}}$$

Per un gas reale $\rightarrow$ tramite il coefficiente di attività γ_A :

$$a_A = \gamma_A \frac{P_A\,(\text{atm.})}{1.00\,\text{atm.}}$$

Attività e stato standard

Per lo stato standard $\left(\mu_A = \mu_A^0\right)$ per definizione.

$\therefore$ **Per uno stato standard l'attività** $a = 1$

$$\ln a_A = \frac{\left(\mu_A - \mu_A^0\right)}{RT}$$

Gas verso soluzioni: l'attività si misura a partire da differenti stati standard adottati.

Perché si ha bisogno di uno stato standard: per sapere come misurare le deviazioni dall'idealità.

Attività e stato standard

In termini di attività la condizione di equilibrio per una reazione diviene :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$0 = \Delta\bar{G}^0 + RT\ln\left[\frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b}\right] = \Delta\mu^0 + RT\ln K$$

$\left(\mu_A - \mu_A^0\right)$ è sperimentalmente misurabile.

Lo stato standard è uno stato (anche virtuale) in cui l'attività si postula uguale a 1.

Attività e stato standard

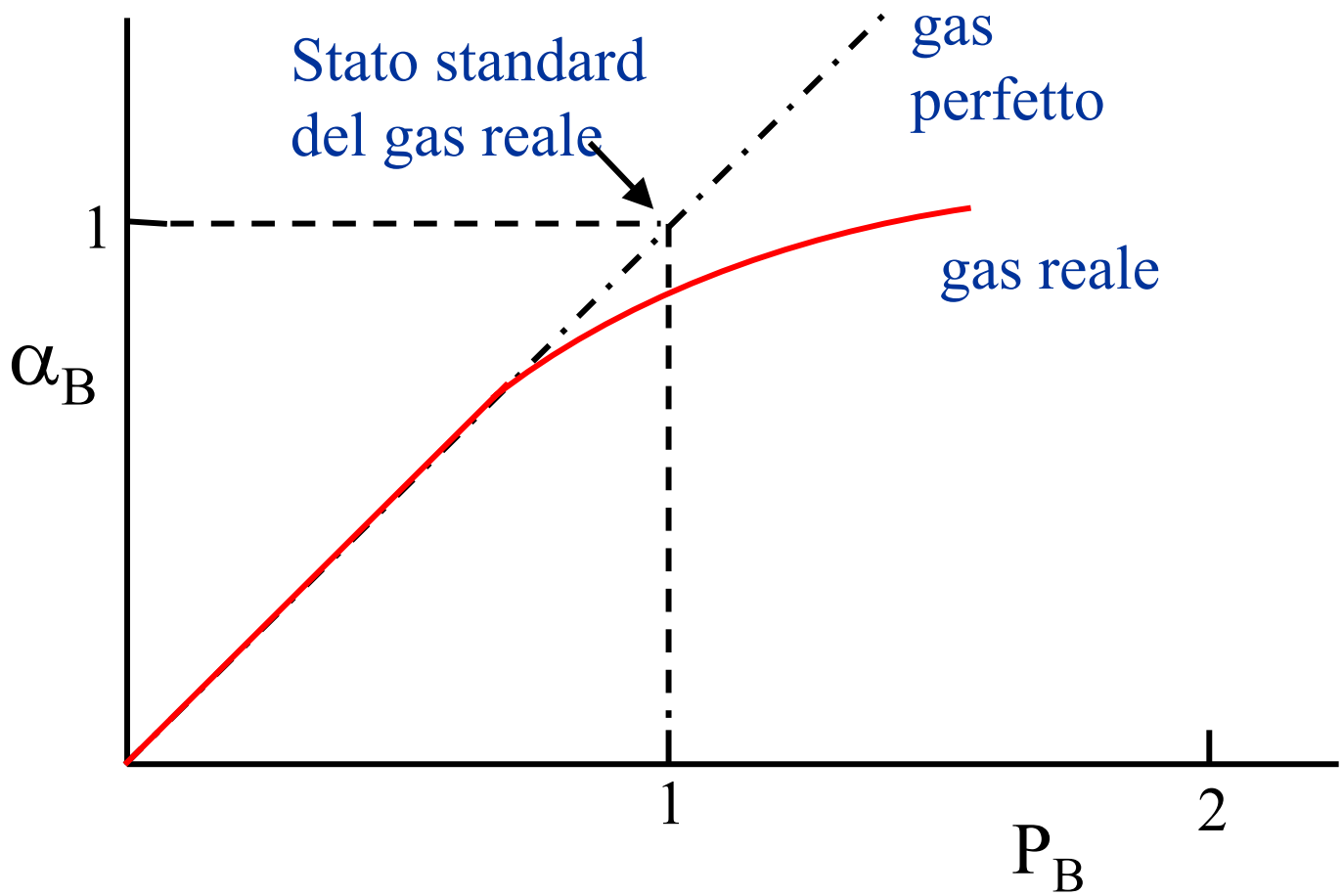
Il coefficiente d'attività è un parametro empirico.

A bassa pressione ($P << 1$ atm) $\gamma_A \rightarrow 1$

Lo stato standard di un gas reale non è il suo stato reale a 1 atm.

Lo stato standard di un gas reale è uno stato artificiale estrapolato a partire da pressioni molto basse fino a 1 atm.

Stato standard per un gas reale



Stato standard e attività per un solido o liquido.

Lo stato standard è uno stato in cui si postula l'attività uguale a 1.

Per un solido o un liquido puro lo stato standard viene definito ad 1 atm. con attività uguale a 1 (T = 25°C).

G per solidi o liquidi non varia molto con ΔP:

$a_A \approx 1$ per liquidi o solidi puri

Stato standard ed attività in soluzione

Per una soluzione di due componenti (solvente A, e soluto B) l'attività dipende dalla concentrazione di A e di B.

L'attività del solvente puro (un liquido puro in assenza di B) sarà quella del liquido puro : $a_A = 1$. E' lo stato standard **in rapporto al solvente A.**

Stato standard ed attività in soluzione

In presenza del soluto B, l'attività del solvente A dipende dalla concentrazione del soluto :

$$a_A = \gamma_A \chi_A \quad , \quad \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

γ_A è il coefficiente di attività sulla scala della frazione molare del solvente A $\chi = \dfrac{n_A}{(n_A + n_B)}$, $\chi_A + \chi_B = 1$

Poiché $\chi_A \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$ e $a_A = \chi_A = 1$ (lo stato standard per il solvente A). A basse concentrazioni di B: $a_A \approx \chi_A$

Stato standard per il soluto (B)

Quando $\chi_B < 0.5$, l'attività si esprime in termini di molarità C_B, o di molalità m_B :

Molarità : $C_B = \dfrac{(\text{moli B})}{(\text{L di soluzione})} \rightarrow \text{unità} \;\; \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Molalità : $m_B = \dfrac{(\text{moli B})}{(\text{kg di solvente})} \rightarrow \text{unità} \;\; \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Soluto: $a_B = \gamma_B C_B$, o $a_B = \gamma_B m_B$

Solvente: $a_A = \gamma_A \chi_A$

Stato standard per il soluto (B)

Per concentrazioni di B **molto basse**, $C_B \ll 1$:

$$\gamma_B \rightarrow 1, \text{ e } a_B = C_B$$

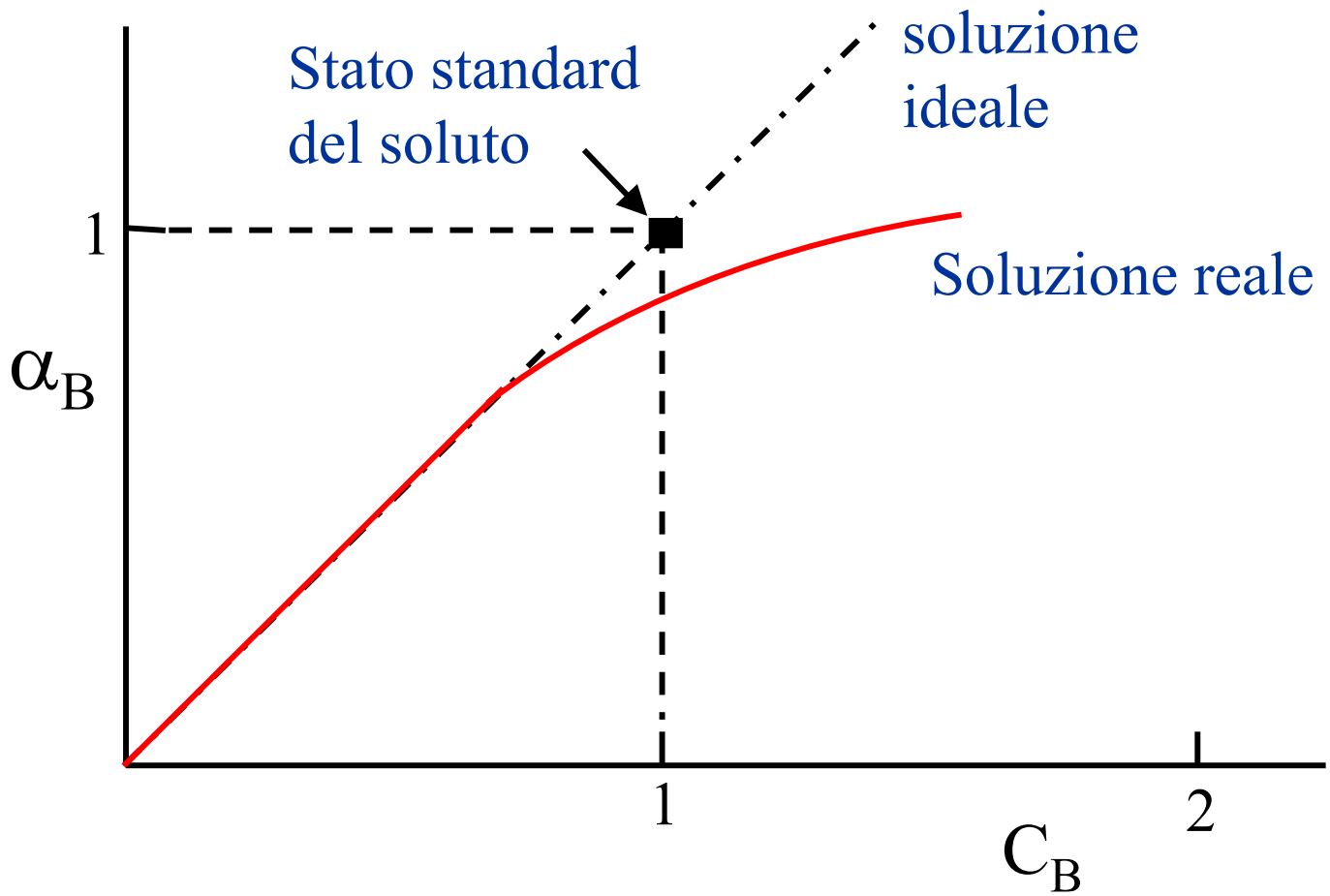
Lo stato standard per il soluto B:

in una soluzione reale è uno stato estrapolato a partire da stati a C_B molto bassa fino a

$$C_B = 1 \text{ mol.}$$

$C_B = 1$ mol , $a_B = 1$ per questo stato estrapolato.

Stato standard per il soluto (B)



Potenziali chimici di elettroliti

$a_B = \gamma_B C_B$,

o $a_B = \gamma_B m_B$

Per un elettrolita forte (il soluto è sotto forma di anioni e cationi) :

$$\mu_{Na_2SO_4} = 2\mu_{Na^+} + \mu_{SO_4^{2-}}$$ (regola della somma dei μ)

$$= 2\left[\mu^0_{Na^+} + RT \ln a_{Na^+}\right] + \left[\mu_{SO_4^{2-}} + RT \ln a_{SO_4^{2-}}\right]$$

$$= \left[2\mu^0_{Na^+} + \mu^0_{SO_4^{2-}}\right] + RT \ln a^2_{Na^+} + RT \ln a_{SO_4^{2-}}$$

Similitudine con il caso di una reazione:

$$(c\ \mu_C + d\ \mu_D) = (a\ \mu_A + b\ \mu_B)$$

Similitudine anche con l'equazione di Gibbs-Duhem per transizioni di fase.

Potenziali chimici di elettroliti

Tutto ciò si può anche esprimere come :

$$\mu_{Na_2SO_4} = \mu^0_{Na_2SO_4} + RT \ln a_{Na_2SO_4}$$

$$a_{Na_2SO_4} = a^2_{Na^+} a_{SO_4^{2-}}$$

Definizione. Coefficiente medio di attività per l'insieme dello ione e del suo contro-ione in un elettrolita forte :

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^2 \gamma_-)^{1/3}$$

(elettroliti 1-2)

$$\gamma_\pm = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

(elettroliti 1-1, 2-2, …, n-n)

Stato standard biochimico

Per molte soluzioni acquose è difficile determinare le concentrazioni precise. Un acido polivalente:

1 mol di H_3PO_4 in 1 L di soluzione acquosa sarà all'equilibrio una miscela di H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, e PO_4^{3-},

Le K_A (costante di dissociazione) per le varie dissociazioni sono molto diverse cosicché la distribuzione delle diverse specie dipende fortemente dal pH.

Stato standard biochimico

In queste condizioni è più conveniente definire
lo stato standard in relazione ad un pH fisso.

Stato standard biochimico: lo stato a pH = – log $[H^+]$ = 7.0.

L'attività dell'H^+ in questo stato è postulata uguale a 1
(malgrado la concentrazione molare sia in effetti $[H^+] = 10^{-7}$) :

$$a_{H^+} = 1 \text{ , a pH} = 7.$$

Attività nello stato biochimico

Definizione. L'attività per tutti gli altri componenti della soluzione nello stato standard biochimico :

$$a_A = \sum_{a \subset A}^{\text{prod. diss. di A}} C_{a,A} \qquad \text{(sempre a pH=7.0)}$$

Esempio: Nel caso di soluzioni 0.1 M di H_3PO_4

l'attività di $H_2PO_4^-$ è :

$$a_{H_2PO_4^-} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 0.1\ M$$

stesso se $[H_2PO_4^-] << 0.1\ M$.

Calcoli delle concentrazioni all'equilibrio

Le concentrazioni possono essere determinate a partire dalla costante di equilibrio e dal bilancio di massa e di carica.

N.B. La concentrazione di H_2O non entra mai nelle K!

La solvatazione di un acide debole :

$$AH(aq) + H_2O \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} << 1 \quad (\left[H^+\right] = \left[H_3O^+\right])$$

In realtà la forma più stabile di H^+ in acqua è

$$H_9O_4^+ = H_3O^+ + 3H_2O$$

Soluzioni tampone

Quando $[AH] >> [H^+]$:

$$K_A = \frac{(x)(x)}{[AH]_0 - x}$$, $x = [H+]$; $[AH]_o$ è la concentrazione iniziale complessiva.

Per un acido debole: $[AH] = [AH]_o - x \approx [AH]_o$

$$K_A \approx \frac{x^2}{[AH]_0}$$

Per la base coniugata corrispondente A^- :

$$A^-(aq) + H_2O(liq) \rightleftharpoons AH(aq) + OH^-(aq)$$

Soluzioni tampone

Un acido debole ha sempre una base coniugata di buona forza:

$$AH(aq) + H_2O \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$A^-(aq) + H_2O(liq) \rightleftharpoons AH(aq) + OH^-(aq)$$

$$K_B = \frac{[AH]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_W}{K_A}$$

$$K_A = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[AH]} \quad , \quad K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1.0\times10^{-14}$$

N.B. La concentrazione di H_2O non entra mai nella K!

Soluzioni tampone

Una soluzione di un acido debole AH e della sua base coniugata A^- in quantità apprezzabile (A^- sotto forma di un sale Na^+A^-):

$[AH]_o$ e $[A^-]_o$ sono quasi costanti (l'equilibrio acido si sposta più a sinistra in presenza del sale Na^+A^-):

$$AH(aq) + H_2O \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$A^-(aq) + H_2O(liq) \rightleftharpoons AH(aq) + OH^-(aq)$$

$$[AH] = [AH]_o - [H_3O^+] + [OH^-] \approx [AH]_o$$

$$[A^-] = C_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \approx C_{NaA} \approx [A^-]_o$$

Soluzioni tampone

Una soluzione tampone è resistente alle variazioni di pH :

$$K_A \approx \frac{[A^-]_0\,[H^+]}{[AH]_0}$$

$$\log K_A = \log[H^+] + \log\left(\frac{[A^-]_0}{[AH]_0}\right)$$

$$-\log[H^+] = -\log K_A + \log\left(\frac{[A^-]_0}{[AH]_0}\right)$$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_0}{[AH]_0}\right)$$

Equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_0}{[AH]_0}\right) \longrightarrow pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

La capacità di una soluzione tampone è il numero di moli AH necessari per aumentare il pH del tampone di 1 unità.

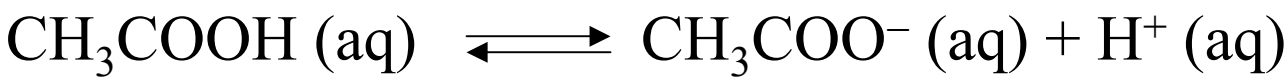
La capacità massima di un tampone si realizza quando

$[A^-]_0 \approx [AH]_0 \rightarrow pH \approx pK_A$

Esempio

Quale massa di acetato di sodio si deve aggiungere a 1 L di soluzione 0.1 M di acido acetico per avere una soluzione tampone a pH = 5?

Dati: $K_A = 1.75 \times 10^{-5}$, $pK_A = 4.76$ per la reazione:



Soluzione

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right)$$

$$\log\left(\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}\right) = pH - pK_A$$

$$\log[CH_3COO^-] = pH - pK_A + \log [CH_3COOH)$$

$$= 5.0 - 4.76 + \log(0.1\ M) = -\ 0.76$$

$$[CH_3COO^-] = 10^{-0.76} = 0.17\ M$$

Esempio 2

0.5 L di NaOH 0.1 M sono mescolati con 0.5 L di 0.25 M fenolo (PhOH) :

$$PhOH\ (aq) \rightarrow\ PhO^{-}\ (aq) + H^{+}(aq)$$

A 25°C, $pK_A = 9.98$, $\Delta\overline{H}^{0} = +\ 23.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

- a) Calcolare il pH di questa soluzione a 25°C ;
- b) Calcolare il pH dopo l'aggiunta di 0.001 moli di NaOH a 25°C;
- c) Calcolare il pH dopo l'aggiunta di 0.001 moli di HCl a 25°C;
- d) Calcolare il pH della soluzione iniziale, ma a 37°C

Soluzione

1. Bilancio di massa:

Ogni OH^- aggiunto alla soluzione elimina una molecola di PhOH e produce un PhO^- :

$$OH^- (aq) + PhOH (aq) \rightarrow PhO^- (aq) + H_2O (liq)$$

Ogni H^+ aggiunto alla soluzione elimina uno ione PhO^- e produce una molecola di PhOH :

$$H^+(aq) + PhO^-(aq) \rightarrow PhOH (aq)$$

Soluzione

1.a) All'inizio si ha $(0.5\ \text{L})\cdot(0.1\ \text{M}\cdot\text{L}^{-1}) = 0.125$ moli di fenolo.

Dopo l'aggiunta di $(0.5\ \text{L})\cdot(0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = 0.05$ moli di NaOH $\rightarrow$

0.075 moli di PhOH e 0.05 moli di PhO^- in 1.0 L di soluzione:

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[PhO^-]}{[PhOH]}\right) = 9.98 + \log\frac{0.050}{0.075} = 9.80$$

2.b) Dopo l'aggiunta di 0.001 moli di NaOH $\rightarrow$

[PhOH] = 0.074 M; [Ph O^-] = 0.051 M :

$$pH = 9.98 + \log\frac{0.051}{0.074} = 9.82$$

Soluzione

3.c) Dopo l'aggiunta di 0.001 moli di HCl → [PhOH] = 0.076 M;

[PhO^-] = 0.049 M

$$pH = 9.98 + \log \frac{0.049}{0.076} = 9.79$$

4.d) $$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{-\left(+23\,600\ \mathrm{J\,mol^{-1}}\right)}{8.3145\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}}\left[\frac{1}{310\ \mathrm{K}} - \frac{1}{298\ \mathrm{K}}\right]$$

$$\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = e^{0.369} = 1.446$$

Soluzione

$$pK_1 = 9.98 \rightarrow K_1 = 10^{-9.98} = 1.047\times10^{-10}$$

$$K_2 = K_1\times1.446 = (1.047\times10^{-10})\,(1.446) = 1.514\times10^{-10}$$

$$pK_2 = -\log(1.514\times10^{-10}) = 9.82$$

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[PhO^-]}{[PhOH]}\right) = 9.82 + \log\frac{0.050}{0.075} = 9.64$$

Una variazione di T di 12°C influenza il pH di una soluzione tampone molto più dell'aggiunta di 0.001 moli di acido o di base. Una buona soluzione- tampone è molto resistente alle variazioni di pH ad una data T.

Celle galvaniche e potenziali standard di riduzione

Reazioni di trasferimento di elettroni (redox):

$$Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}$$

La specie che prende elettroni (riduzione) e quella che fornisce elettroni (ossidazione) dipende dai potenziali di ionizzazione Ip.

$$IP_2(M^0) = E_{el}(M^{2+}) - E_{el}(M^0) \rightarrow |\, IP_2(Zn^0)\,| < |\, IP_2(Cu^0)\,|$$

$$2Ag^+ + Cu^0 \rightarrow 2Ag^0 + Cu^{2+}$$

$$|\, IP(Cu^0)\,| < |\, IP(Ag^0)\,| \rightarrow \Delta G_{redox} < 0$$

Coppie redox: $Cu^{2+}/\, Cu^0$; $Zn^{2+}/\, Zn^0$; $Ag^+/\, Ag^0$

Lavoro elettrico in reazioni redox

Ogni reazione redox può scomporsi (formalmente) in due parti (semi-reazioni):

$$
\begin{array}{cl}
 & Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- + Ip(Zn^0) \\
+ & \\
 & Cu^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cu^0 - Ip(Cu^0) \\
\hline
 & Cu^{2+} + Zn^0 \rightarrow Cu^0 + Zn^{2+}
\end{array}
$$

$|IP(Zn^0)| < |IP(Cu^0)| \rightarrow (\Delta G < 0)$

Affinità per la riduzione: $A_{red}(Cu^{2+}) \approx - IP(Cu^0)$

$|A_{red}(Cu^{2+})| > |A_{red}(Zn^{2+})|$

La spontaneità di una reazione di trasferimento di elettroni si può utilizzare per fare del lavoro elettrico.

Bilancio di reazioni redox

$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$ (non bilanciata!)

1. Semi-reazione di riduzione:

$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O \quad | \times 2$$

2. Semi-reazione di ossidazione:

$$NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \quad | \times 5$$

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Reazioni di trasferimento di elettroni

$$2Ag^{+} + Cu^{0} \rightarrow 2Ag^{0} + Cu^{2+}$$

Coppie redox: Cu^{2+}/ Cu^{0} ; Ag^{+}/ Ag^{0}

Potenziali di ionizzazione per una coppia redox:

$IP_2(M^0) = E_{el}(M^{2+}) - E_{el}(M^0) \rightarrow |\, IP_2(Cu^0)\,| > |\, IP(Ag^0)\,|$

Affinità per la riduzione: $A_{red}(Cu^{2+}) \approx - IP(Cu^0)$

$|\, A_{red}(Cu^{2+})\,| < |\, A_{red}(Ag^{+})\,|$

Lavoro elettrico in reazioni redox

Ogni reazione redox può scomporsi (formalmente) in due parti (semi-reazioni):

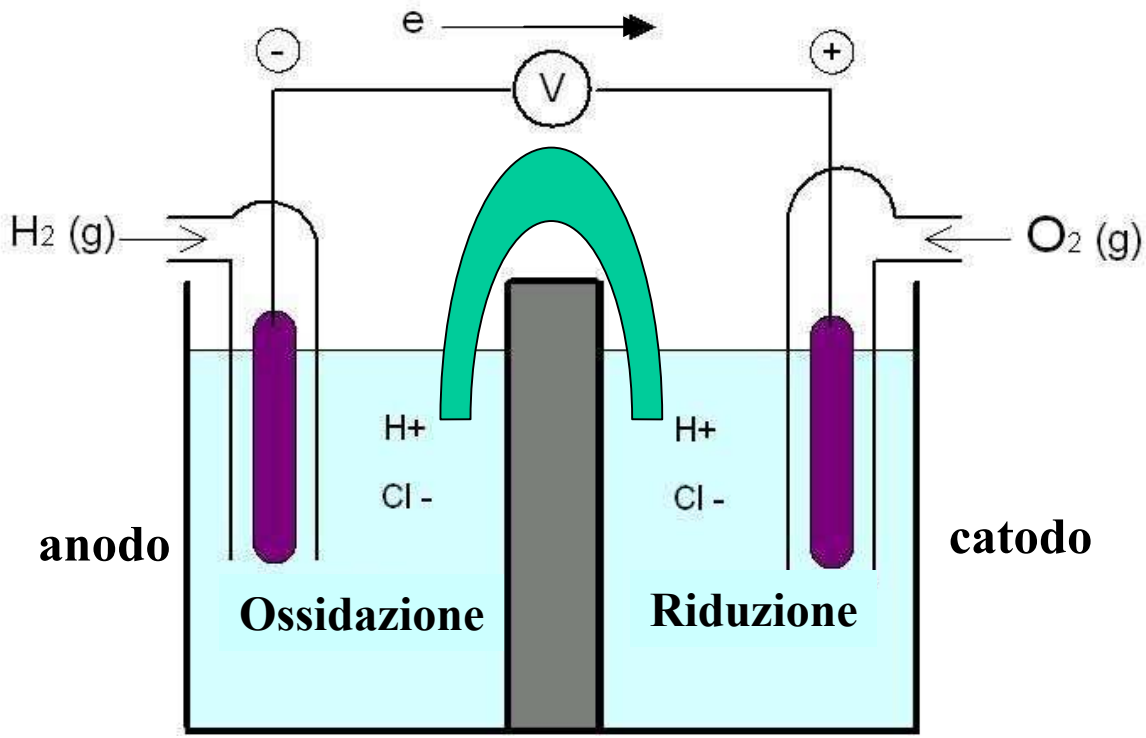
$$
\begin{array}{l|l}
 & Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- + Ip(Cu^0) \\
+ & \\
 & 2Ag^+ + 2\,e^- \rightarrow 2Ag^0 - Ip(Ag^0) \\
\hline
 & 2Ag^+ + Cu^0 \rightarrow 2Ag^0 + Cu^{2+}
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{l}
|\,IP(Cu^0)| < |IP(Ag^0)| \\
|\,A_{red}(Cu^{2+})\,| < |\,A_{red}(Ag^+)\,|
\end{array}
\rightarrow \quad (\Delta G < 0)
$$

La spontaneità di una reazione di trasferimento di elettroni si può utilizzare per fare del lavoro elettrico.

Celle galvaniche (Pile)

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(liq)$$



Conduzione di corrente attraverso un elettrolita a seguito del trasporto ionico sotto una differenza di potenziale redox.

Semi-reazioni elettrodiche

Ossidazione all'anodo **(s**emi-reazione anodica**)** :

$$H_2(g, P_{H_2}) \rightarrow 2H^+(C_{H^+}) + 2e^-$$

Riduzione al catodo (semi-reazione catodica**)** :

$$2e^- + \frac{1}{2}O_2(g, P_{O_2}) + 2H^+(C_{H^+}) \rightarrow H_2O(liq)$$

Reazione galvanica della cella = somma delle due semi-reazioni :

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(liq)$$

Lavoro elettrico

La spontaneità di una reazione di trasferimento di elettroni si può utilizzare per fare del lavoro elettrico.

Per una cella galvanica l ’entità del lavoro elettrico è :

$$W = - I .t.\varepsilon ,$$

I è la corrente, t è il tempo, ε è il potenziale di cella.

I.t = numero di elettroni *n* trasferiti per cella.

Energie libera e lavoro elettrico

La variazione di energia libera molare per la reazione della cella è proporzionale al lavoro elettrico:

$$\Delta\overline{G}(J \cdot mol^{-1}) = -n\,F\,\varepsilon$$

ε è in volt (V), F = 96 485 ($C \cdot mol^{-1}$) è la costante di Faraday (1 C·V = 1 J.)

ε è il potenziale (elettrico) della cella (Volt)

$$\varepsilon^0_{cella} = \varepsilon^0_{catodo} - \varepsilon^0_{anodo}$$

Potenziale di cella

Quando la reazione è spontanea ΔG è negativo:

il voltaggio ε è così postulato positivo.

Si può applicare un potenziale esterno per opporsi al potenziale di cella al fine di ridurre la corrente a zero.

Il valore di questo potenziale esterno è la misura del potenziale di cella.

Potenziali standard di riduzione

Il potenziale di una pila è la differenza tra il potenziale di riduzione all'anodo e al catodo. Per ogni elettrodo il potenziale di riduzione se basa sul ΔG della semi-reazione:

$$\text{Forma ossidata} + n\ e^- \rightarrow \text{forma ridotta},$$

$$\Delta G_{red} < 0 \text{ sul catodo}$$

Solo la differenza tra i due potenziali di semi-reazione (potenziali di riduzione) è misurabile.

Elettrodo standard

$$H^+(aq, C_{H^+} = 1\,M) + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2(g, P_{H_2} = 1\,atm.)$$

$\varepsilon^0 = 0.0$ V per definizione

Per tutti le altre reazioni i potenziali di riduzione sono misurati rispetto all'elettrodo ad idrogeno:

Se una forma ossidata è **più adatta** alla riduzione di H^+, il potenziale di riduzione sarà **positivo** (catodo rispetto a H^+/H_2).

Se una forma ossidata è **meno adatta** alla riduzione di H^+, il potenziale di riduzione sarà **negativo** (anodo rispetto a H^+/H_2).

Potenziale standard di cella

Il potenziale di cella è la differenza tra il potenziale di riduzione del catodo meno il potenziale di riduzione dell'anodo (perché all'anodo avviene il processo opposto cioè l'ossidazione):

$$\varepsilon^0_{\text{cella}} = \varepsilon^0_{\text{catodo}} - \varepsilon^0_{\text{anodo}}$$

$$\Delta\overline{G}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) = -\text{n}\,\text{F}\,\varepsilon$$

N.B. ε^0 non dipende dal numero di elettroni n trasferiti!

I potenziali ε^0 sono tabulati per molte reazioni redox $\rightarrow$ si può determinare i ΔG^0 standard (l'attività = 1).

Equazione de Nernst

Per una cella arbitraria la reazione elettrochimica non è necessariamente in equilibrio (batteria galvanica) :

$$\Delta\bar{G} \equiv \Delta\mu = -n\,F\,\mathcal{E}$$

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{G}^{0} + RT\ln Q \quad \equiv \quad \Delta\mu = \Delta\mu^{0} + RT\ln Q, \quad Q = \left[\frac{a_C^{c}\, a_D^{d}}{a_A^{a}\, a_B^{b}}\right]$$

$$\Delta\bar{G}(J\,mol^{-1}) = -n\,F\,\mathcal{E}$$

$$-n F\varepsilon = -nF\varepsilon^{0} + RT\ln Q \longrightarrow \boxed{\mathcal{E} = \mathcal{E}^{0} - \frac{RT}{nF}\ln Q}$$

Pile e attività di ioni

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (V), \qquad Q = \left[\frac{a_C^c \, a_D^d}{a_A^a \, a_B^b} \right]$$

$a_B = \gamma_B [B]$; $a_A = \gamma_A [A]$ … $\rightarrow$ metodi molto efficaci per determinare i coefficienti di attività con l'approccio elettrochimico.

Costante di equilibrio e ΔE

Se si applica un potenziale esterno opposto $\rightarrow$ $\varepsilon = 0$

All'equilibrio: $\Delta G = 0 \rightarrow \varepsilon = 0$, Q(equilibrio) = K :

$$\mathcal{E}^0 = \frac{RT}{nF} \ln K \longrightarrow \ln K = \frac{nF\mathcal{E}^0}{RT}$$

$$K = \exp\left(\frac{nF\mathcal{E}^0}{RT}\right)$$

Esempio

In base ai potenziali di riduzione standard (a 25°C):

$Zn^{2+}(aq, a = 1) + 2\ e^- \rightarrow Zn(s)$, $\varepsilon^0 = -0.763$

$Fe^{3+}(aq, a = 1) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq, a = 1)$, $\varepsilon^0 = +0.771$

calcolare il ε^0, ε, $\Delta\mu^0$, $\Delta\mu$ e K per una cella a 25°C, o l'anodo è un elettrodo di Zn(s) in una soluzione di 0.1 M $Zn^{2+}(aq)$ e il catodo è un elettrodo di Pt(s) in una soluzione di 0.2 M $Fe^{3+}(aq)$ e 0.05 M $Fe^{2+}(aq)$.

Soluzione

Se l'elettrodo ha un potenziale di riduzione più piccolo, esso è l'anodo (in questo caso è Zn).

Anodo (ossidazione) : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

\+

Catodo (riduzione): $2\ Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\ Fe^{2+}(aq)$

$$Zn(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$$

Il numero di elettroni che escono dall'anodo dovrebbe essere uguale al numero di elettroni che entrano nel catodo!

Soluzione

Catodo Anodo

$$\mathcal{E}^0_{\text{cell}} = \mathcal{E}^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \mathcal{E}^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$= 0.771 - (-0.763) = +\,1.534\ \text{V}$$

$\Delta\mu^0 = -\,n\cdot F\cdot\varepsilon^0 = -\,2\cdot(96\,485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot(+1.5343\ \text{V})$

$= -\,296\,016\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$(1\ \text{C}\cdot\text{V} = 1\ \text{J})$

Soluzione

$$Zn(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{a_C^c\, a_D^d}{a_A^a\, a_B^b}\right]$$

$$= +1.534\,V - \frac{(8.3145\,CV\,K^{-1}\,mol^{-1})(298\,K)}{2\,(96\,485\,C\,mol^{-1})} \ln\frac{(0.1)(0.05)^2}{(0.2)^2}$$

$$= +1.534\ V\ - 0.065\ V = +1.469\ V.$$

$$\Delta\mu = -n\cdot F\cdot\varepsilon = -(2)\cdot(96\,485\ C\cdot mol^{-1})\cdot(+1.469\ V)$$

$$= -283\,473\ J\cdot mol^{-1}$$

Pila Zn/Fe

+ | Anodo (ossidazione) : $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ e^-$

Catodo (riduzione): $2\ Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2\ Fe^{2+}(aq)$

$Zn(s) + 2\ Fe^{3+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2\ Fe^{2+}(aq)$

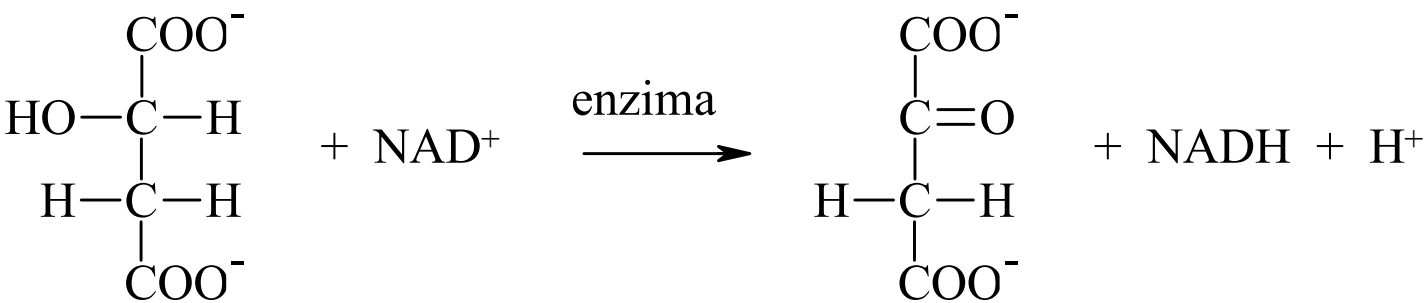
Catodo Anodo

$$\mathcal{E}^0_{cell} = \mathcal{E}^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \mathcal{E}^0_{Zn^{2+}/Zn}$$

$$\Delta\bar{G} \equiv \Delta\mu = -n\,F\,\mathcal{E} \longrightarrow \mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{nF}\ln Q$$

Reazioni di ossidoriduzione biologiche

Essenziali nei processi di stoccaggio di energia (il ciclo di Krebs).



Malato
(forma ridotta)

Ossalacetato
(forma ossidata)

Redox malato/ossalacetato

Si tratta di una reazione redox con le seguenti semi-reazioni :

$NAD^+ + H^+ + 2\,e^- \rightarrow NADH$, $\quad \varepsilon^{0\prime}_{catodo} = -0.320$ V

$Malate \rightarrow Ossalacetato + 2H^+ + 2\,e^-$, $\quad \varepsilon^{0\prime}_{anodo} = -0.166$ V

$$\varepsilon^{0\prime} = \varepsilon^{0\prime}_{catodo} - \varepsilon^{0\prime}_{anodo} = -0.320\ \text{V} + 0.166\ \text{V} = -0.154\ \text{V}$$

$$\Delta\mu^{0\prime} = -n\,F\,\varepsilon^{0\prime} = -(2)\cdot(96\,485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1})\cdot(-0.154\ \text{V})$$
$$= +29.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

In condizioni standard questa reazione è non-spontanea. Quando la concentrazione di NADH è molto piccola diventa spontanea.

Redox malato/ossalacetato

$$\Delta\mu' = \Delta\mu^{0'} + RT \ln\left(\frac{[NADH][oxaloac.]}{[NAD^+][malate]}\right)$$

N.B. H^+ non compare nell'espressione per Q' perché $a_{H+} = 1$ nello stato standard biochimico (pH = 7.0 , 25°C)

Se [NADH] / [NAD^+] diventa troppo piccolo, RT lnQ' < 0 e la reazione procede spontaneamente finché [NADH] aumenta sotto un valore critico (un regolatore biochimico).

La catena di trasporto elettronico

(NADH + H^+) partecipa nella catena di trasporto elettronico nei mitocondri. Una ossidazione diretta sarebbe:

Riduzione : $O_2 + 4\ H^+ + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$ $\varepsilon^{0'} = +\ 0{,}82$ V

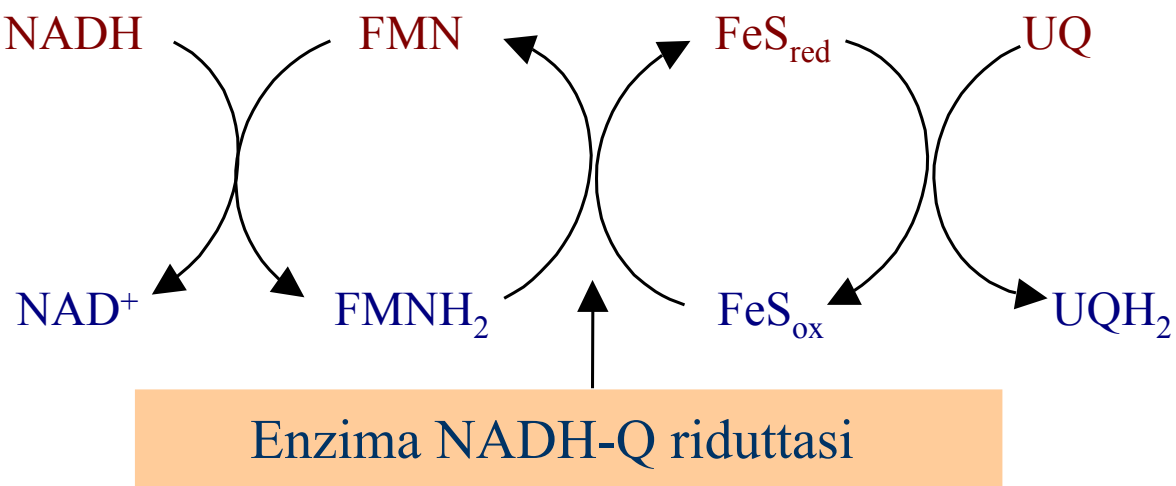
Ossidazione : $2\ NADH + 2\ H^+ + O_2 \rightarrow 2\ NAD^+ + 2\ H_2O$ $\varepsilon^{0'} = -\ 0.32$ V

$2\ NADH + H^+ + O_2 \rightarrow 2\ NAD^+ + 2\ H_2O$ $\varepsilon^{0'} = +\ 1.14$ V

In realtà l'ossidazione biologica di NADH + H^+ passa per una serie di reazioni accoppiata: la catena di trasporto elettronico.

Catena di trasporto elettronico

Nell'enzima NADH-Q riduttasi ci sono due gruppi riducibili : la flavina (FMN) e il centro ferro-zolfo (FeS_{ox}):



1). NADH riduce FMN che a sua volta riduce FeS_{ox} ; 2). FMN e FeS_{ox} sono rigenerati; 3). Il prodotto finale → ubichinone UQ nella sua forma ridotta UQH_2 .

NADH-Q riduttasi

La reazione complessiva di questa catena redox :

$$2\ NADH + 2\ H^+ + \ 2\ UQ \ \rightarrow \ 2\ NAD^+ + 2\ UQH_2$$

$$\varepsilon^{0\prime} \ = + 0.42\ V$$

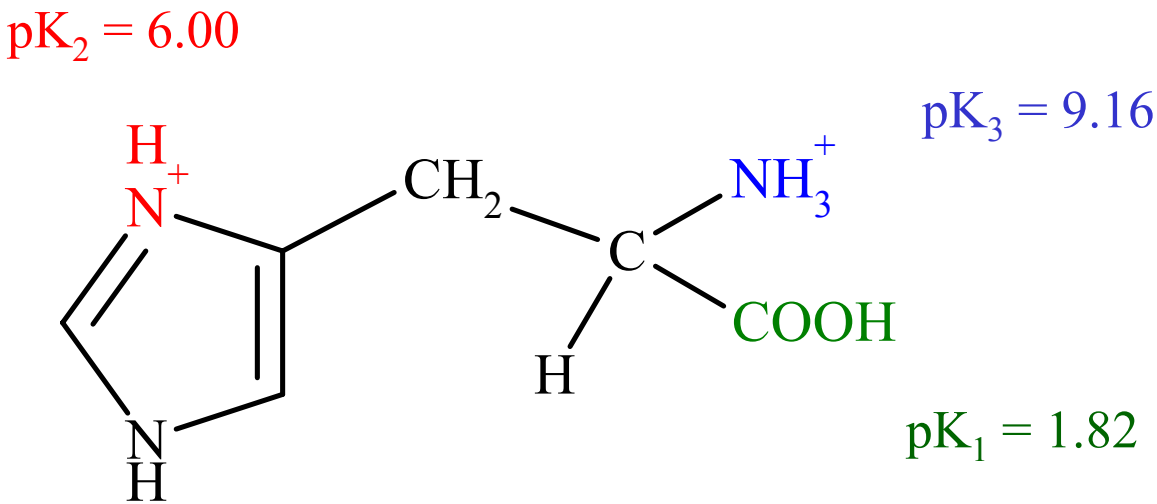
$$\Delta\mu^{0\prime} = -\ n\ F\ \varepsilon^{0\prime} \ = -\ (4)\cdot(96\ 485\ C\cdot mol^{-1})\cdot(+0.42\ V)$$

$$= -162 \ \ kJ\cdot mol^{-1}$$

(Nello stato standard biologico)

Applicazioni biochimiche della termodinamica

L'amminoacido Istidina :



Questo acido si dissocia in tre stadi:

Dissociazioni dell'Istidina

1) $^{+}H_3NRH^{+}COOH \rightarrow {}^{+}H_3NRH^{+}COO^{-} + H^{+}$, $pK_1 = 1.82$

2) $^{+}H_3NRH^{+}COO^{-} \rightarrow {}^{+}H_3NRCOO^{-} + H^{+}$, $pK_2 = 6.0$, $\Delta H^0 = 29.9\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

(ImH^{+}) (Im)

3) $^{+}H_3NRCOO^{-} \rightarrow H_2NRCOO^{-} + H^{+}$, $pK_3 = 9.16$, $\Delta H^0 = 43.6\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Come calcolare il rapporto tra il numero di gruppi imidazolo neutri (Im) e protonati (ImH^{+}) in una proteina a pH = 7.0 e a pH = 5.0?

$$pH = pK_A + \log \frac{[Im]}{[ImH]}$$

Dissociazioni dell'Istidina

$$\log \frac{[\mathrm{Im}]}{[\mathrm{ImH}]} = \mathrm{pH} - \mathrm{pK_A} \rightarrow \frac{[\mathrm{Im}]}{[\mathrm{ImH}]} = 10^{(\mathrm{pH}-\mathrm{pK_A})}$$

$K_A = K_2$ qui

$$\text{a pH} = 7.00 \rightarrow \frac{[\mathrm{Im}]}{[\mathrm{ImH}]} = 10^{1}$$

$$\text{a pH} = 5.00 \rightarrow \frac{[\mathrm{Im}]}{[\mathrm{ImH}]} = 10^{-1} = 0.100$$

La dipendenza delle concentrazioni dal pH spiega perché la struttura e la funzione di un enzima sono molto sensibili al pH della soluzione.

La termodinamica del metabolismo (glicolisi)

La glicolisi fa parte del metabolismo. Si tratta della conversione del glucosio in piruvato con una serie di reazioni enzimatiche.

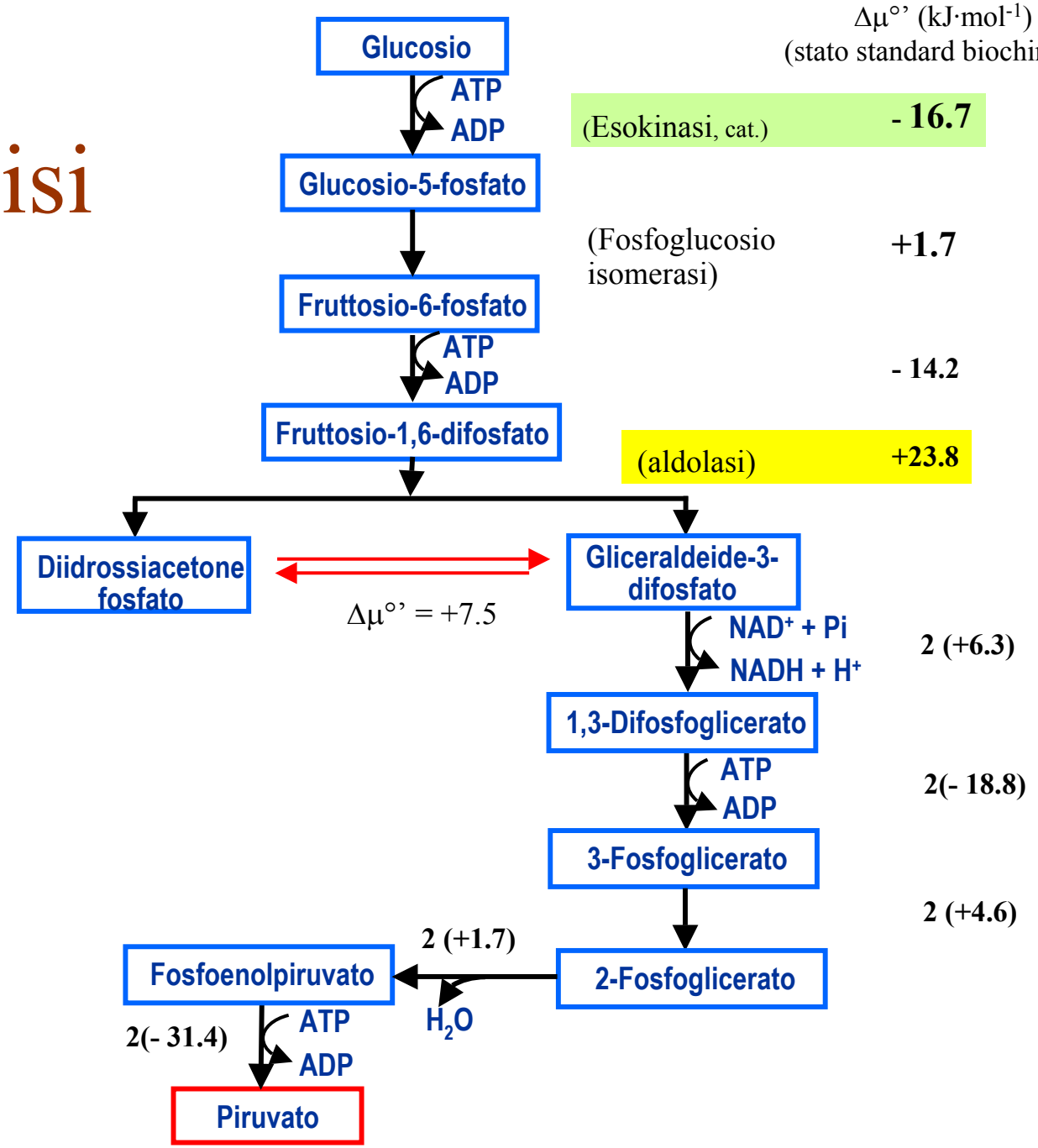
La reazione complessiva è:

Glucosio + 2 NAD^+ + 2 ADP + 2 Pi $\rightarrow$ 2 piruvato + 2 NADH + 2 ATP + 2 H^+ + 2 H_2O.

(Pi = fosfato , $\Delta\mu^{0'} = -80.6$ kJ·mol^{-1} a pH=7 e 25°C)

Il meccanismo reale è molto più complicato.

Glicolisi


Δμ°' (kJ·mol-1)
(stato standard biochimico)
Glucosio
ATP
ADP
(Esokinasi, cat.)
- 16.7
Glucosio-5-fosfato
(Fosfoglucosio isomerasi)
+1.7
Fruttosio-6-fosfato
ATP
ADP
- 14.2
Fruttosio-1,6-difosfato
(aldolasi)
+23.8
Diidrossiacetone fosfato
Δμ°' = +7.5
Gliceraldeide-3-difosfato
NAD+ + Pi
NADH + H+
2 (+6.3)
1,3-Difosfoglicerato
ATP
ADP
2(- 18.8)
3-Fosfoglicerato
2 (+4.6)
2 (+1.7)
Fosfoenolpiruvato
2-Fosfoglicerato
H2O
2(- 31.4)
ATP
ADP
Piruvato

Stadi della glicolisi (1)

I vari stadi componenti il processo sono catalizzati da un enzima.

Stadio 1 :

Glucosio + Pi $\rightarrow$ glucosio-6-fosfato + H_2O

$\Delta\mu^{0\prime} = +\ 14.3\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

ATP + $H_2O \rightarrow$ ADP + Pi , $\Delta\mu^{0\prime} = -31.0\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Glucosio + ATP $\rightarrow$ glucosio-6-fosfato + ADP

$\Delta\mu^{0\prime} = -16.7\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

La fosforilazione del glucosio diventa spontanea grazie all'accoppiamento tra queste due reazioni.

Stadi della glicolisi (2)

Stadio 2 : Isomerizzazione del glucosio-6-fosfato :

Glucosio-6-fosfato $\rightarrow$ Fruttosio-6-fosfato

$\Delta\mu^{0\prime} = +1.7 \ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Questa reazione è non-spontanea in condizioni standard.

Ma la glicolisi non avviene in condizioni standard:

$\Delta\mu'(\text{glicolisi}) \neq \Delta\mu^{0\prime}$:

$$\Delta\mu' = \Delta\mu^{0'} + RT\ln Q' \ , \qquad Q' = \frac{[\text{fruttosio} - 6 - \text{fosfato}]}{[\text{glucosio} - 6 - \text{fosfato}]}$$

Stadi della glicolisi (2)

Si può variare il segno del $\Delta\mu'$ con una variazione di Q' :

$$\Delta\overline{G}^{0'} + RT\ln Q' < 0\ ?$$

$$\ln Q' < \frac{-(+1700\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}})}{(8.3145\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\cdot(298\ \mathrm{K})} \rightarrow \ln Q' < -0.686 \rightarrow Q' < 0.5$$

Per tutte le Q' < 0.5 (basse concentrazioni) la reazione dello stadio 2 si realizza spontaneamente.

Stadi della glicolisi (4)

Lo stadio 4 è uno stadio poco favorito:

Fruttosio-1,6-difosfato $\rightarrow$ Diidrossiacetone fosfato +
Gliceraldeide-3-fosfato. $\Delta\mu^{0\prime} = +23.8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

E' una reazione non-spontanea nelle condizioni standard. Ma in realtà $\Delta\mu'$ è molto piccolo ($\approx 1\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Il successivo stadio della glicolisi riduce la concentrazione dei prodotti di questo 4° stadio:

Stadi della glicolisi (5)

Gliceraldeide-3-fosfato + NAD^+ + Pi $\rightarrow$

1,3-difosfoglicerato + NADH + H^+

Questo stadio implica l'ossidante biologico – nicotinammide-adenin-dinucleotide (NAD) :

$$NAD^+ + H_2 \rightarrow NADH + H^+$$

Il $\Delta\mu'$ reale è molto piccolo permettendo di aggiustare Q' e rendere la reazione spontanea.

Stadi della glicolisi (6)

Lo stadio 6 consiste in due reazioni accoppiate :

a) 1,3-difosfoglicerato + $H_2O \rightarrow$ 3-fosfoglicerato + Pi

$\Delta\mu^{0\prime} = -49.8$ kJ·mol^{-1}

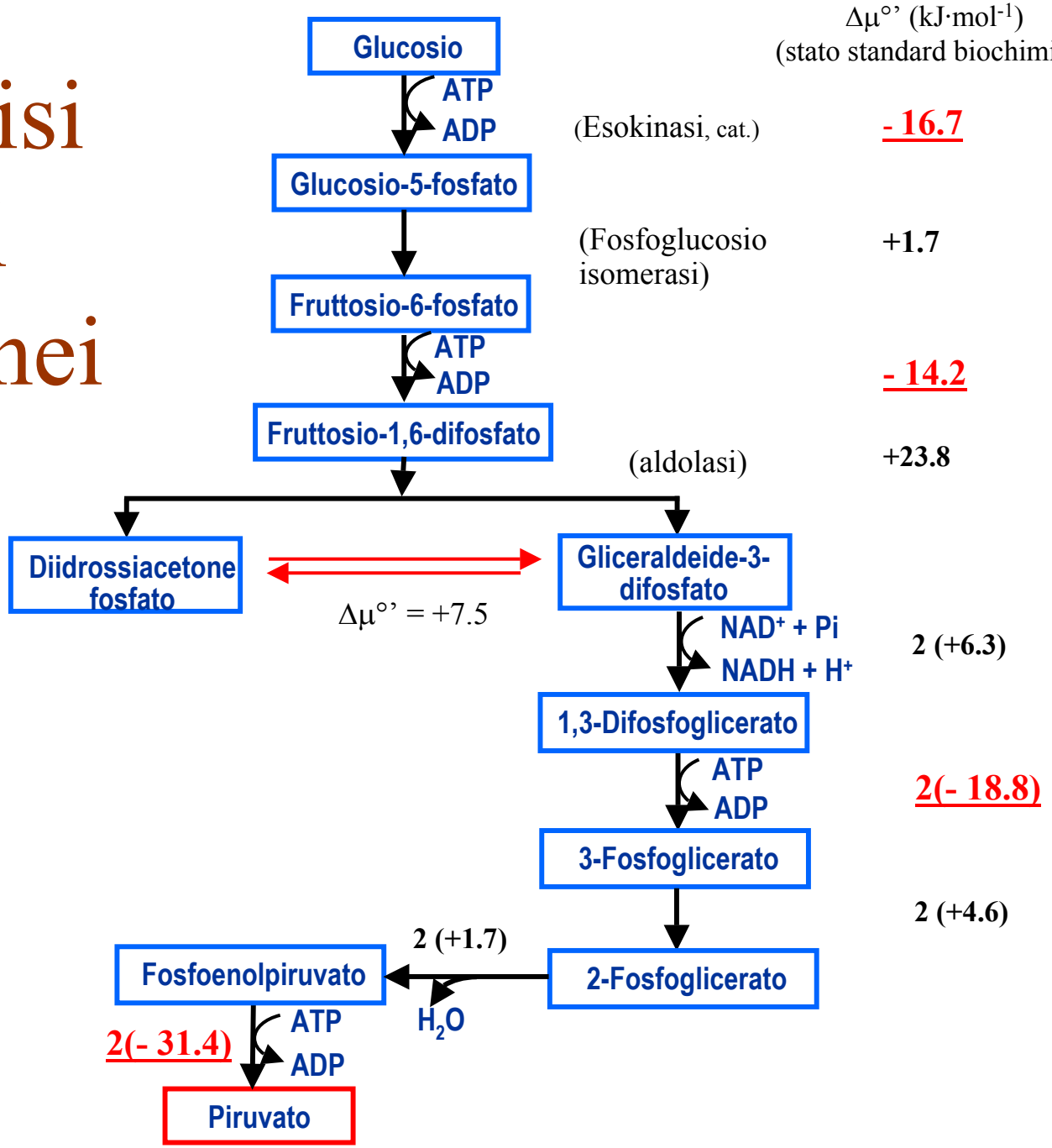
b) ADP + Pi $\rightarrow$ ATP + H_2O $\Delta\mu^{0\prime} = +31.0$ kJ·mol^{-1}

1,3-difosfoglicerato + ADP $\rightarrow$ 3-fosfoglicerato + ATP

$\Delta\mu^{0\prime} = \Delta\mu^{0\prime}$ (a) + $\Delta\mu^{0\prime}$ (b) = **-**18.8 kJ·mol^{-1}

In questo caso una reazione molto spontanea è accoppiata ad una reazione molto non-spontanea e il processo globale è spontaneo e realizza un accumulo di energia sotto forma di ATP.

Glicolisi stadi spontanei



Calcoli su Sistemi Acido/Base

- Consigliata la stampa di 4 lucidi per foglio!
- Serve inoltre il file di caratteri ACS allegato.

Definizioni Acido/Base

- Acido di Arrhenius - dà H^+ in H_2O
- Base di Arrhenius - dà OH^- in H_2O
- Acido di Brönsted - donatore di H^+
- Base di Brönsted - accettore di H^+
- Acido di Lewis - accettore di e^-
- Base di Lewis - donatore di e^-

$$\mathbf{HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-}$$

HCl - acido — Cl^- - base coniugata

H_2O - base — H_3O^+ - acido coniugato

Definizioni Acido/Base

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

NH_3 - base

H_2O - acido

NH_4^+ - acido coniugato

OH^- - base coniugata

Definizioni Acido/Base

- H_2O è amfiprotica - può essere un acido o base
- Autoprotolisi - dissociazione sia in un acido che in una base

Definizioni Acido/Base

- Autoprotolisi

$2\ H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$

$(H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-)$

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

(a 25°C)

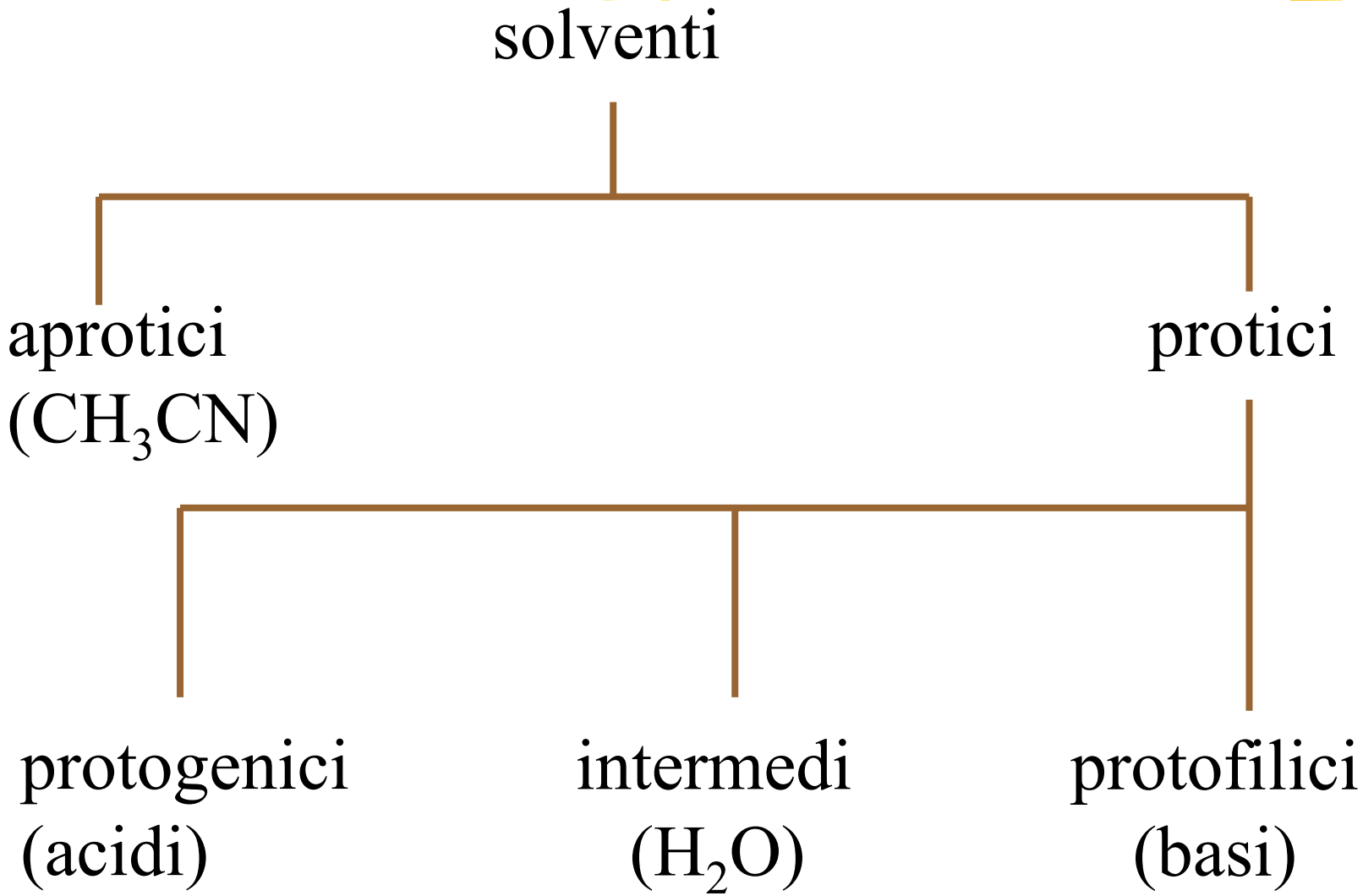
Definizioni Acido/Base

- Altri solventi possono sottostare all'Autoprotolisi

$$2CH_3OH \rightleftarrows CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$K = 2 \cdot 10^{-17}$$

Definizioni Acido/Base



Definizioni Acido/Base

- K_a è la costante di "dissociazione acida" - cioè la costante di equilibrio della ionizzazione in acqua del composto

- K_b è la costante basica o costante di "idrolisi basica"

Definizioni Acido/Base

- Acidi Forti
  - si dissociano completamente

$$HCl + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$K_a = \left(\frac{[H_3{}^+O][Cl^-]}{[HCl]} \right); \quad [HCl] \cong 0$$

$K_a > 1;\ pK_a < 0$

Definizioni Acido/Base

- Basi Forti
  - si dissociano completamente

$$KOH \Rightarrow K^+ + OH^-$$

$$K_b = \left(\frac{[K^+][OH^-]}{[KOH]} \right); \quad [\,KOH\,] \cong 0$$

$K_b > 1;\ pK_b < 0$

$K_a < 10^{-14};\ pK_a > 14$

Definizioni Acido/Base

- Acidi Deboli
  - NON completamente dissociati

$$CH_3CO_2H \rightleftarrows H^+ + CH_3CO_2^-$$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \right); [CH_3CO_2H] \neq 0$$

$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4{,}8$

Definizioni Acido/Base

- Tipici valori di K_a per acidi deboli biprotici

Acido	pK_{A1}	pK_{A2}	K_{A1}/K_{A2}
Adipico	4.4	5.3	7.9
Carbonico	6.4	10.3	$7.9 \cdot 10^3$
Fumarico	3.0	4.4	25
Maleico	2.0	6.3	$2.0 \cdot 10^4$
Malonico	2.8	5.7	794
Ossalico	1.1	4.3	$1.6 \cdot 10^3$
Salicilico	3.0	13.4	$2.5 \cdot 10^{10}$
Solforoso	1.9	7.2	$2.0 \cdot 10^5$
Tartarico	3.0	4.4	25

Definizioni Acido/Base

- Basi Deboli
  - NON completamente associati

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \left(\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \right); \qquad [NH_3] \neq 0$$

$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $pK_b = 4{,}8$
$K_a = 5{,}1 \cdot 10^{-10}$; $pK_a = 9{,}2$

Definizioni Acido/Base

- Generiche reazioni - acidi

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right)$$

Definizioni Acido/Base

- Generiche reazioni - basi

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

$$K_b = \left(\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \right) = \left(\frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \right)$$

Definizioni: pH e pK_a

- $pH = -\log [H^+]$
- $pOH = -\log [OH^-]$
- $pK_a = -\log K_a$
- $pK_b = -\log K_b$

Definizioni pOH e pK_w

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

$pH + pOH = -\log[H^+] + -\log[OH^-]$

$= -\log[H^+][OH^-]$

$= -\log K_w = pK_w = 14$

$pH + pOH = 14$

Definizioni: pK_a vs. pK_b

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_a$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^- \qquad K_b$$

$$K_aK_b = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]}\right)\left(\frac{[OH^-][HA]}{[A^-]}\right)$$

$$K_aK_b = [H^+][OH^-] = K_w$$

Equilibri Semplici - Bilanci

- Bilancio di carica: elettroneutralità
  - Ioni con carica *m* contano *m* volte
- Bilancio di massa: conservazione massa

Es. soluzione 0.0300 M KH_2PO_4 + 0.0350 M KOH

$$[H^+] + [K^+] = [OH^-] + [H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + 3[PO_4^{3-}]$$

$$0.0300\ M = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Trattamento Sistematico di Equilibri

- Scrivere le reazioni chimiche
- Scrivere l'equazione del bilancio di carica
- Scrivere l'equazione del bilancio di massa
- Scrivere le espressioni delle K_{eq}
- Contare il N° equazioni/N° incognite; se uguale a 1 il sistema è sotto controllo.
- Risolvere il sistema per le incognite.

Calcoli (semplificati) - Acidi Forti

- due regimi da considerare
  - alte concentrazioni
  - basse concentrazioni

Calcoli - Acidi Forti

- alta concentrazione
  - per es. HCl 0.010M

$$HCl \Rightarrow H^+ + Cl^- \qquad K_a = \infty\ (10^2)$$

$$[H^+] = 0.010$$

$$pH = 2.00$$

Calcoli - Acidi Forti

- bassa concentrazione
  - per es. HCl 1.0×10^{-8} M
  - $[H^+] = 1.0 \times 10^{-8}$?

Calcoli - Acidi Forti

- due equilibri da considerare
  - $HCl \Rightarrow H^+ + Cl^-$
  - $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$
- deve sussistere il seguente bilancio di carica
  - $[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$

Calcoli - Acidi Forti

$[Cl^-] = 10^{-8}$

$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$;

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$[H^+] = 10^{-8} + \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = 10^{-8}[H^+] + 10^{-14}$$

Calcoli - Acidi Forti

$$[H^+]^2 - 10^{-8}[H^+] - 10^{-14} = 0$$

$$[H^+] = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$[H^+] = -9.5 \times 10^{-8};\ 1.05 \times 10^{-7}$$

Calcoli - Acidi Forti

- 1.0×10^{-8} M HCl
- $[H^+] = 1.05 \times 10^{-7}$
- pH = 6.980

Calcoli - Acidi Deboli

$$HA \Rightarrow H^+ + A^-$$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right)$$

Bilancio di carica $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$

se $[A^-] >> [OH^-]$ allora $[H^+] \approx [A^-]$

Calcoli - Acidi Deboli

- Bilancio di Massa -

Concentrazione Formale (F)

$$F = [HA] + [A^-]$$

si consideri $x = [H^+]$ $(= [A^-])$

Calcoli - Acidi Deboli

	HA	⇄	H^+	+	A^-
iniz.	[F]		[0]		[0]
equil.	[F-x]		[x]		[x]

$$K_a = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right) = \frac{x^2}{F - x}$$

Calcoli - Acidi Deboli

$$x^2 + K_a x - K_a F = 0$$

risolvere l'equazione quadratica

o

per approssimazioni successive

Calcoli - Acidi Deboli

- Approssimazioni successive

1. Ignorare x al denominatore

$$K_a = \frac{x^2}{F - x} \approx \frac{x^2}{F}$$

$$x = \left(FK_a\right)^{1/2} = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

Calcoli - Acidi Deboli

- Approssimazioni successive

2. Se x è trascurabile rispetto ad F allora si può ritenere che:

$$(F - x) = F$$

E i conti sono fatti!

Calcoli - Acidi Deboli

- Approssimazioni successive

3. Se x è significativo rispetto a F allora si usa il valore di x al denominatore e si ricalcola

$$(F - x) = F'; \quad K_a = \frac{x^2}{F'}$$

Calcoli - Acidi Deboli

- Approssimazioni Successive

4a. Se le variazioni in x sono trascurabili allora i calcoli sono fatti!

4b. Se la variazione è significativa ripetere 3.

Calcoli - Acidi Deboli

- pH di una soluzione di acido acetico $1.00 \cdot 10^{-2}$ F?

  ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$)

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

iniz.	0.010	0	0
equil.	0.010 -x	x	x

Calcoli - Acidi Deboli

$$K_a = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right) = \frac{x^2}{F - x}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.010 - \cancel{x}}$$

$$1.75 \times 10^{-7} = x^2; \quad x = 4.18 \times 10^{-4}$$

Calcoli - Acidi Deboli

$4.18 \cdot 10^{-4}$ è significativo rispetto a $1.00 \cdot 10^{-2}$?

Si!

$$(F - x) = F'; \quad K_a = \frac{x^2}{F'}$$

$$(1.00 \times 10^{-2} - 4.2 \times 10^{-4}) = 0.96 \times 10^{-2}$$

Calcoli - Acidi Deboli

$$1.75\times10^{-5} = \frac{x^2}{9.6\times10^{-3}}$$

$$1.7\times10^{-7} = x^2;$$

$$x = 4.1\times10^{-4}$$

Calcoli - Acidi Deboli

x è variato per cui si deve continuare.

$$(F - x) = F'; \quad K_a = \frac{x^2}{F'}$$

$$(1.00 \times 10^{-2} - 4.1 \times 10^{-4}) = 0.96 \times 10^{-2}$$

Calcoli - Acidi Deboli

$x = 4.1 \times 10^{-4} = [H^+] = [A^-]$

pH = 3.39

$[HA] = 9.6 \times 10^{-3}$

Calcoli - Basi Deboli

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

Per le basi deboli si usa lo stesso approccio usato per gli acidi deboli, ECCETTO che: $x = [OH^-]$

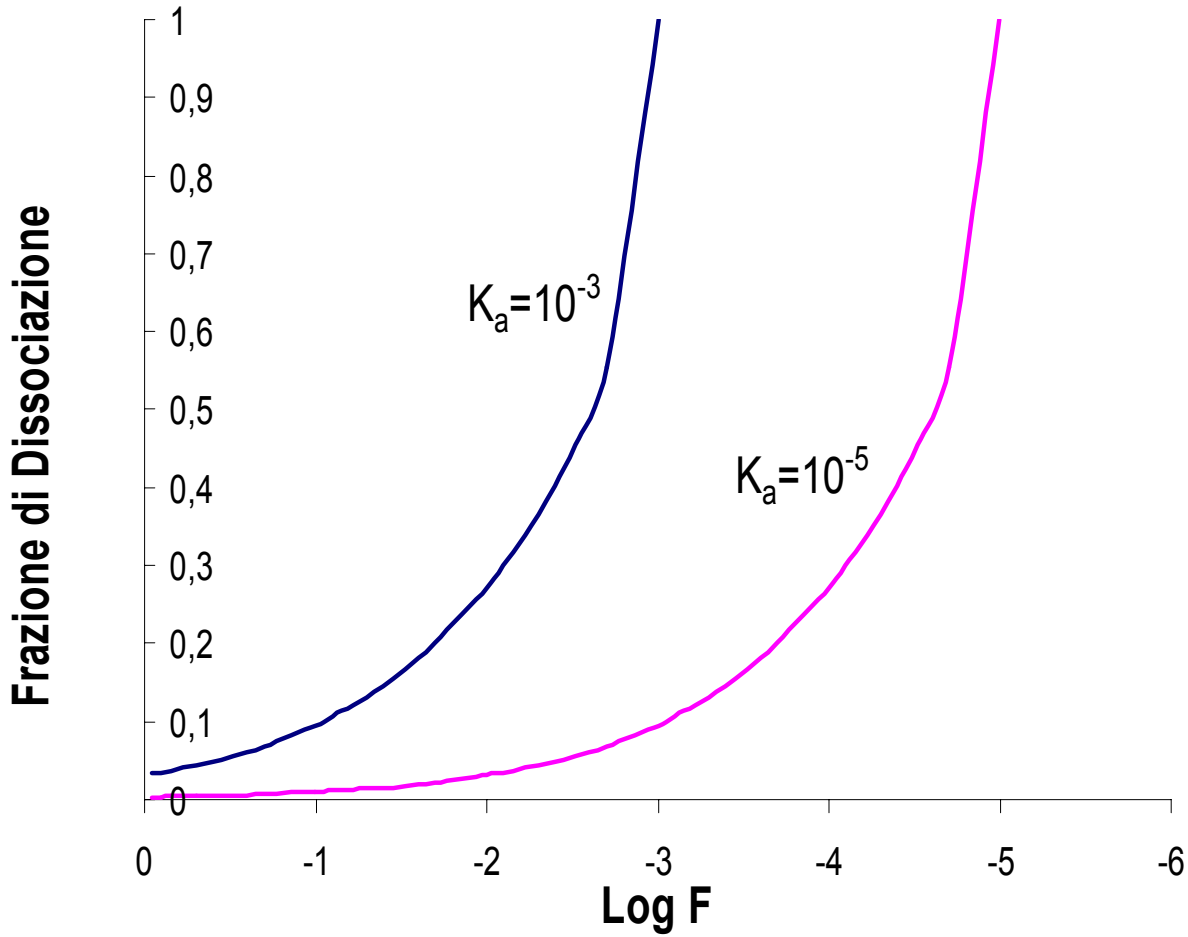
$$K_b = \frac{x^2}{F - x}$$

Frazione di Dissociazione

La frazione di dissociazione, α, è la frazione di acido nella forma A^-

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[A^-]+[HA]} = \frac{[A^-]}{F} = \frac{x}{F}$$

Frazione di Dissociazione



Sale di un Acido Debole

Acetato di Sodio - CH_3CO_2Na

I sali si dissociano COMPLETAMENTE

$$CH_3CO_2Na \Rightarrow Na^+ + CH_3CO_2^-$$

Sale di un Acido Debole

- Che reazione avviene in soluzione?

$$CH_3CO_2^- + H_2O \rightleftarrows CH_3CO_2H + OH^-$$

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

$$K_b == \left(\frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} \right); \quad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Sale di un Acido Debole

- NaA 0.100 F, $K_a = 1.00 \cdot 10^{-4}$

	H_2O +	A^- ⇄	HA +	OH^-
iniz.		0.10	0	0
equil.		0.10 -x	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \cdot 10^{-14}}{1.00 \cdot 10^{-4}} = 1.00 \cdot 10^{-10}$$

Sale di un Acido Debole

$$1.00\times10^{-10} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

$$1.00\times10^{-11} = x^2$$

$$x = 3.16\times10^{-6} = [OH^-]$$

Sale di un Acido Debole

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{3.16 \times 10^{-6}}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-9}$$

$$pH = 8.50$$

Sale di una Base Debole

$(CH_3)_3NHCl \Rightarrow (CH_3)_3NH^+ + Cl^-$

Che reazione avviene in soluzione?

$(CH_3)_3NH^+ \rightleftarrows (CH_3)_3N + H^+$

$HA \rightleftarrows A^- + H^+$

$$K_a = \left(\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \right)$$

Tamponi

- Una soluzione tampone si oppone alle variazioni di pH quando si aggiunge un acido o una base o quando si diluisce

Tamponi

Un tampone è una miscela di un ACIDO

e la sua

BASE CONIUGATA

HA e NaA

Tamponi

- soluzione di HA, $1.00 \cdot 10^{-1}$ F ($K_a = 1.00 \cdot 10^{-4}$)

	$HA \rightleftarrows$	$H^+ +$	A^-
iniz.	0.10	0	0
equil.	0.10 -x	x	x

Tamponi

$$1.00\times10^{-4} = \frac{x^2}{0.10-x}$$

$$1.00\times10^{-5} = x^2$$

$$x = 3.1\times10^{-3} = [A^-] = [H^+]$$

(3 successive approssimazioni)

Tamponi

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

equil. $9.7 \cdot 10^{-2}$ $3.1 \cdot 10^{-3}$ $3.1 \cdot 10^{-3}$

Se aggiungiamo A^- alla soluzione, si ha poca variazione in [HA] perché l'equilibrio è già parecchio spostato a sinistra, cioè $[HA] \approx F_{HA}$

Tamponi

- NaA 0.100 F, K_b = ?

$$K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$$

$$H_2O + A^- \Leftrightarrow HA + OH^-$$

init.	0.10	0	0
equil.	0.10 -x	x	x

Tamponi

$$1.00\times10^{-10} = \frac{x^2}{0.10 - x}$$

$$1.00\times10^{-11} = x^2$$

$$x = 3.16\times10^{-6} = [OH^-] = [HA]$$

Tamponi

0.0032% formazione di HA

$$H_2O + A^- \Leftrightarrow HA + OH^-$$

equil.	$1.00 \cdot 10^{-1}$	$3.16 \cdot 10^{-6}$	$3.16 \cdot 10^{-6}$

Se si aggiunge HA alla soluzione, si ha scarsa variazione in $[A^-]$ perché l'equilibrio è già spostato ampiamente a sinistra, cioè. $[A^-] \approx F_{NaA}$

Tamponi

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

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

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

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

Tamponi

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^-$$

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

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

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

Tamponi

eq. Henderson-Hasselbalch

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

$$pH \cong pK_a + \log \frac{F_{NaA}}{F_{HA}}$$

Tamponi

$$H_2O + B \rightleftarrows OH^- + BH^+$$

$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{K_a K_b}{[H^+]}$$

$$K_b = \frac{K_a K_b [BH^+]}{[H^+][B]} \qquad K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Tamponi

$$H_2O + B \quad \Leftrightarrow \quad OH^- \quad + \quad BH^+$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[Acid]}$$

Tamponi

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\text{moli}A^- / \text{Lsoluzione}}{\text{moli}HA / \text{Lsoluzione}}$$

$$= \frac{\text{moli}A^-}{\text{moli}HA}$$

NON SERVE CONOSCERE IL VOLUME!

Tamponi

- soluzione di 0.10 moli di HA, 0.20 moli di LiA, ($K_a = 1.00 \cdot 10^{-4}$)

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

$$pH = 4.00 + \log \frac{0.20}{0.10} = 4.30$$

Tamponi

- ad 1 L della soluzione precedente aggiungere 10 ml di NaOH 1M

$$HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O \quad K=?$$

$$K = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{1}{K_b} = 1.00 \times 10^{10}$$

$$K_w = K_a K_b \qquad K_b = 1.00 \times 10^{-10}$$

Tamponi

- 10 ml di NaOH 1.00 M =
  $1.00 \cdot 10^{-2}$ moli di OH^-

	HA	+ OH^-	$\Rightarrow$ A^-	+ H_2O
iniz.	0.10	0.01	0.20	
eq.	0.10 -.01	0	0.20+.01	
	0.09		0.21	

Tamponi

$$pH = 4.00 + \log \frac{0.21}{0.09} = 4.37$$

- 50 ml di NaOH 1.00 M

	HA	$+$	OH^-	$\Rightarrow$	A^-	$+ H_2O$
iniz.	0.10		0.05		0.20	
eq.	0.05		0		0.25	

$$pH = 4.00 + \log \frac{0.25}{0.05} = 4.70$$

Tamponi

- a 1 L di H_2O si aggiungono 50ml di NaOH 1M

$$\frac{0.050\ moli\ OH^-}{1.05\ L} = 4.73\times10^{-2}\ M = [OH^-]$$

$$K_w = [H^+][OH^-];\quad [H^+] = 2.10\times10^{-13}$$

$$pH = 12.77$$

Tamponi

$$OH^- + HA \rightleftarrows A^- + H_2O$$

- Perché varia il pH, dove è H^+ nella reazione?

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

$$OH^- + HA \rightleftarrows A^- + H_2O$$

Acidi e Basi Poliprotici

- acido diprotico

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad K_{a1}=1.00\cdot 10^{-3}$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2}=1.00\cdot 10^{-10}$$

$$K_{a1} > K_{a2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- H_2A è un acido debole ma molto più forte di HA^-
- Si assume una dissociazione trascurabile di HA^- (trattare H_2A come un acido monoprotico)

Acidi e Basi Poliprotici

- H_2A 0.100 F

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

iniz.	0.1	0	0
eq.	0.1-x	x	x

$$x = 9.51 \cdot 10^{-3} = [H^+] = [HA^-]$$

$$[H_2A] = 0.1 - x = 9.0 \cdot 10^{-2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- $[A^{2-}]$?

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$[A^{2-}] = K_{a2} = 1.00 \cdot 10^{-10}$$

$[HA^-] >> [A^{2-}]$; assunto valido

Acidi e Basi Poliprotici

- base diprotica

  $A^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA^-$ $\quad K_{b1} = ?$

  $HA^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2A$ $\quad K_{b2} = ?$

- $K_w = K_aK_b$ richiede la stessa coppia base acido coniugato
- $K_w = K_{a1}K_{b2} = K_{a2}K_{b1}$

Acidi e Basi Poliprotici

- A^{2-} è una base debole, ma molto più forte di HA^-
- Si assume trascurabile l'associazione di HA^- (trattare A^{2-} come una base monoprotica)

Acidi e Basi Poliprotici

- Na_2A 0.100 F

	$H_2O + A$	$\rightleftarrows$	OH^-	+	HA^-
iniz.	0.1		0		0
eq.	0.1-*x*		*x*		*x*

Acidi e Basi Poliprotici

$$K_{b1} = 1.00 \cdot 10^{-4}$$

$$x = 3.1 \cdot 10^{-3} = [OH^-] = [HA^-]$$

$$[H^+] = 3.2 \cdot 10^{-12} \quad pH = 11.50$$

$$[A^{2-}] = 0.1 - x = 9.7 \cdot 10^{-2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- $[H_2A]$?

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

$$[H_2A] = 9.9 \cdot 10^{-12}$$

$[HA^-] >> [H_2A]$; assunto valido

Acidi e Basi Poliprotici

- forma intermedia, NaHA
- in soluzione $Na^+ + HA^-$

1) $HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$ K_{a2}

2) $HA^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2A$ K_{b2}

$K_{a2} = 1.00 \cdot 10^{-10} : K_{b2} = 1.00 \cdot 10^{-11}$

Acidi e Basi Poliprotici

- forma intermedia, NaHA

1) $HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$ K_{a2}

2) $HA^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2A$ K_{b2}

ogni protone formato nella prima reazione reagirà con OH^- nella seconda reazione per spostarla a destra

Acidi e Basi Poliprotici

- forma intermedia, NaHA

Pensare alla reazione 2 come trasferimento di protone

2a) $HA^- + H^+$ a H_2A K=?

Acidi e Basi Poliprotici

- forma intermedia, NaHA

1) $HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$

2a) $HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A$

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

Acidi e Basi Poliprotici

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]} \qquad [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}} \qquad [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Acidi e Basi Poliprotici

$$[H^+] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 = K_{a2}[HA^-] - \frac{[H^+]^2[HA^-]}{K_{a1}} + K_w$$

$$[H^+]^2 + \frac{[H^+]^2[HA^-]}{K_{a1}} = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

Acidi e Basi Poliprotici

$$[H^+]^2 + \frac{[H^+]^2[HA^-]}{K_{a1}} = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

$$[H^+]^2\left(1 + \frac{[HA^-]}{K_{a1}}\right) = K_{a2}[HA^-] + K_w$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a2}[HA^-] + K_w}{\left(1 + \frac{[HA^-]}{K_{a1}}\right)} = \frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- Equazione per una forma intermedia

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

$K_{a2} = 1.00 \cdot 10^{-10}$: $K_{b2} = 1.00 \cdot 10^{-11}$

($K_{a1} = 1.00 \cdot 10^{-3}$), NaHA 0.100 F

$$[H^+] = \left(\frac{10^{-3}10^{-10}[0.100] + 10^{-3}10^{-14}}{10^{-3} + [0.100]} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = 3.14 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6.502$$

Polyprotic Acids and Bases

- Equation for intermediate form

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

$$\text{if } K_{a2}[HA^-] >> K_w$$

$$[H^+] \cong \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-]}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- Equazione per forme intermedie

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

se $K_{a2}[HA^-] >> K_w$; $[HA^-] >> K_{a1}$

$$[H^+] \cong \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-]}{[HA^-]} \right)^{1/2} = \left(K_{a1}K_{a2} \right)^{1/2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

$$[H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{½}$$

$$\log[H^+] = ½\log K_{a1}K_{a2}$$

$$\log[H^+] = ½(\log K_{a1} + \log K_{a2})$$

$$-\log[H^+] = ½((-\log K_{a1}) + (-\log K_{a2}))$$

$$pH = ½(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Acidi e Basi Poliprotici

- NaHA 0.10 F
  (K_{a1} = 1.00· 10^{-3}; K_{a2}= 1.00· 10^{-10})

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = \left(K_{a1}K_{a2}\right)^{1/2} = \left(1.00 \times 10^{-13}\right)^{1/2}$$

$$[H^+] = 3.16 \times 10^{-7} \qquad pH = 6.50$$

Polyprotic Acids and Bases

- NaHA 0.100 F

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = \left(\frac{(10^{-3})(10^{-10})[.100]}{(10^{-3}) + [.100]} \right)^{1/2}$$

$$[\mathrm{H}^+] = 3.15 \times 10^{-7} \qquad \mathrm{pH} = 6.502$$

Acidi e Basi Poliprotici

- $[A^{2-}]$?

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \qquad [A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{10^{-10}[.100]}{[3.15\times10^{-7}]} = 3.18\times10^{-5}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- $[H_2A]$?

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

$$[H_2A] = \frac{[3.15 \times 10^{-7}][0.100]}{10^{-3}} = 3.15 \times 10^{-5}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- NaHA 1.00 x 10^{-3} F

  (K_{a1} = 1.00· 10^{-3}; K_{a2}= 1.00· 10^{-10})

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

$[H^+] = 2.35 \cdot 10^{-7}$ $\quad$ pH = 6.630

$[H_2A^+] = 2.34 \cdot 10^{-7}$ $\quad$ $[A^-] = 4.26 \cdot 10^{-7}$

Acidi e Basi Poliprotici

- acido triprotico

$$H_3A \rightleftarrows H^+ + H_2A^- \qquad K_{a1}$$

$$H_2A^- \rightleftarrows H^+ + HA^{2-} \qquad K_{a2}$$

$$HA^{2-} \rightleftarrows H^+ + A^{3-} \qquad K_{a3}$$

$$K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- acid triprotico

$$H_3A^{2+} \rightleftarrows H^+ + H_2A^+ \qquad K_{a1}$$

$$H_2A^+ \rightleftarrows H^+ + HA \qquad K_{a2}$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_{a3}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- acido triprotico - H_3A^{2+}
- trattarlo come acido monoprotico

$$H_3A^{2+} \rightleftharpoons H^+ + H_2A^+$$

$$F\text{-}x \qquad x \qquad x$$

Acidi e Basi Poliprotici

- acido triprotico - H_2A^+

$$H_2A^+ \rightleftarrows H^+ + HA \qquad K_{a2}$$

- forma intermedia

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[H_2A^+] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [H_2A^+]} \right)^{1/2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- acido triprotico - HA

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_{a3}$$

- forma intermedia

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a2}K_{a3}[HA] + K_{a2}K_w}{K_{a2} + [HA]} \right)^{1/2}$$

Acidi e Basi Poliprotici

- base triprotica

$$A^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA^- \qquad K_{b1} = ?$$

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2A \qquad K_{b2} = ?$$

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3A^+ \qquad K_{b3} = ?$$

Acidi e Basi Poliprotici

- base triprotica

$$K_w = (K_{b1})(K_{a3})$$

$$K_w = (K_{b2})(K_{a2})$$

$$K_w = (K_{b3})(K_{a1})$$

Acidi e Basi Poliprotici

- base triprotica

$$A^{2-} + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA^-$$

- trattarla come base monoprotica

$$HA^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_2A$$

$$H_2A + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3A^+$$

- forme intermedie

Acidi e Basi Poliprotici

- tamponi

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$$

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Specie Principali

- Determinazione qualitativa delle concentrazioni relative di acido(i) e base(i) coniugate in soluzione

Specie Principali

- Acido HA; $pK_a = 4.20$

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

quando $[A^-] = [HA]$: $pH = 4.20$

Specie Principali

- se pH < 4.20

$$pH = 4.20 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0; \quad \frac{[A^-]}{[HA]} < 1; \; [HA] > [A^-]$$

Specie Principali

- se pH > 4.20

$$pH = 4.20 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0; \quad \frac{[A^-]}{[HA]} > 1; \; [A^-] > [HA]$$

Specie Principali

- Acido Diprotico H_2A^+ ;
  (pK_{a1} = 2.50; pK_{a2} = 8.60)

$$H_2A^+ \rightleftarrows H^+ + HA$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Specie Principali

- Acido Diprotico

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA]}{[H_2A^+]}$$

o

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Specie Principali

- se pH < 2.50

$$pH = 2.50 + \log \frac{[HA]}{[H_2A^+]}$$

$$\log \frac{[HA]}{[H_2A^+]} < 0; \quad \frac{[HA]}{[H_2A^+]} < 1; \quad [H_2A^+] > [HA]$$

Specie Principali

- se pH < 2.50

$$pH = 8.60 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0; \quad \frac{[A^-]}{[HA]} < 1; \; [HA] > [A^-]$$

Specie Principali

- se pH < 2.50

$$[H_2A^+] > [HA] > [A^-]$$

Specie Principali

- se pH > 8.60

$$pH = 2.50 + \log \frac{[HA]}{[H_2A^+]}$$

$$\log \frac{[HA]}{[H_2A^+]} > 0; \quad \frac{[HA]}{[H_2A^+]} > 1; \quad [HA] > [H_2A^+]$$

Specie Principali

- se pH > 8.60

$$pH = 8.60 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} > 0; \quad \frac{[A^-]}{[HA]} > 1; \; [A^-] > [HA]$$

Specie Principali

- se pH > 8.60

$$[A^-] > [HA] > [H_2A^+]$$

Specie Principali

- se 2.50 < pH < 8.60

$$pH = 2.50 + \log \frac{[HA]}{[H_2A^+]}$$

$$\log \frac{[HA]}{[H_2A^+]} > 0; \quad \frac{[HA]}{[H_2A^+]} > 1; \quad [HA] > [H_2A^+]$$

Specie Principali

- se 2.50 < pH < 8.60

$$pH = 8.60 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} < 0; \quad \frac{[A^-]}{[HA]} < 1; \; [HA] > [A^-]$$

Specie Principali

- se 2.50 < pH < 8.60

$$[HA] > [H_2A^+]$$

$$[HA] > [A^-]$$

sarà

$$[H_2A^+] < > [A^-]?$$

Specie Principali

- se $2.50 < pH < 8.60$
- se $pH < \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

  $[H_2A^+] > [A^-]$
- se $pH > \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

  $[A^-] > [H_2A^+]$

Composizione Frazionale

- Determinazione quantitativa delle concentrazioni relative di acido(i) e base(i) coniugate in soluzione

Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]};\ F = [HA] + [A^-];\ \ [A^-] = F - [HA]$$

$$K_a = \frac{[H^+]\left(F - [HA]\right)}{[HA]}$$

$$[HA]K_a = [H^+]F - [H^+][HA]$$

Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$[HA]K_a = [H^+]F - [H^+][HA]$$

$$[H^+][HA] + [HA]K_a = [H^+]F$$

$$[HA]\left([H^+] + K_a\right) = [H^+]F$$

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{\left([H^+] + K_a\right)}$$

Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$[HA] = \frac{[H^+]F}{([H^+] + K_a)}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\alpha_{A^-} = ?$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{F} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} \qquad \alpha_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{K_a F} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+][A^-]}{K_a F} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{K_a}\alpha_{A^-} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{([H^+] + K_a)}$$

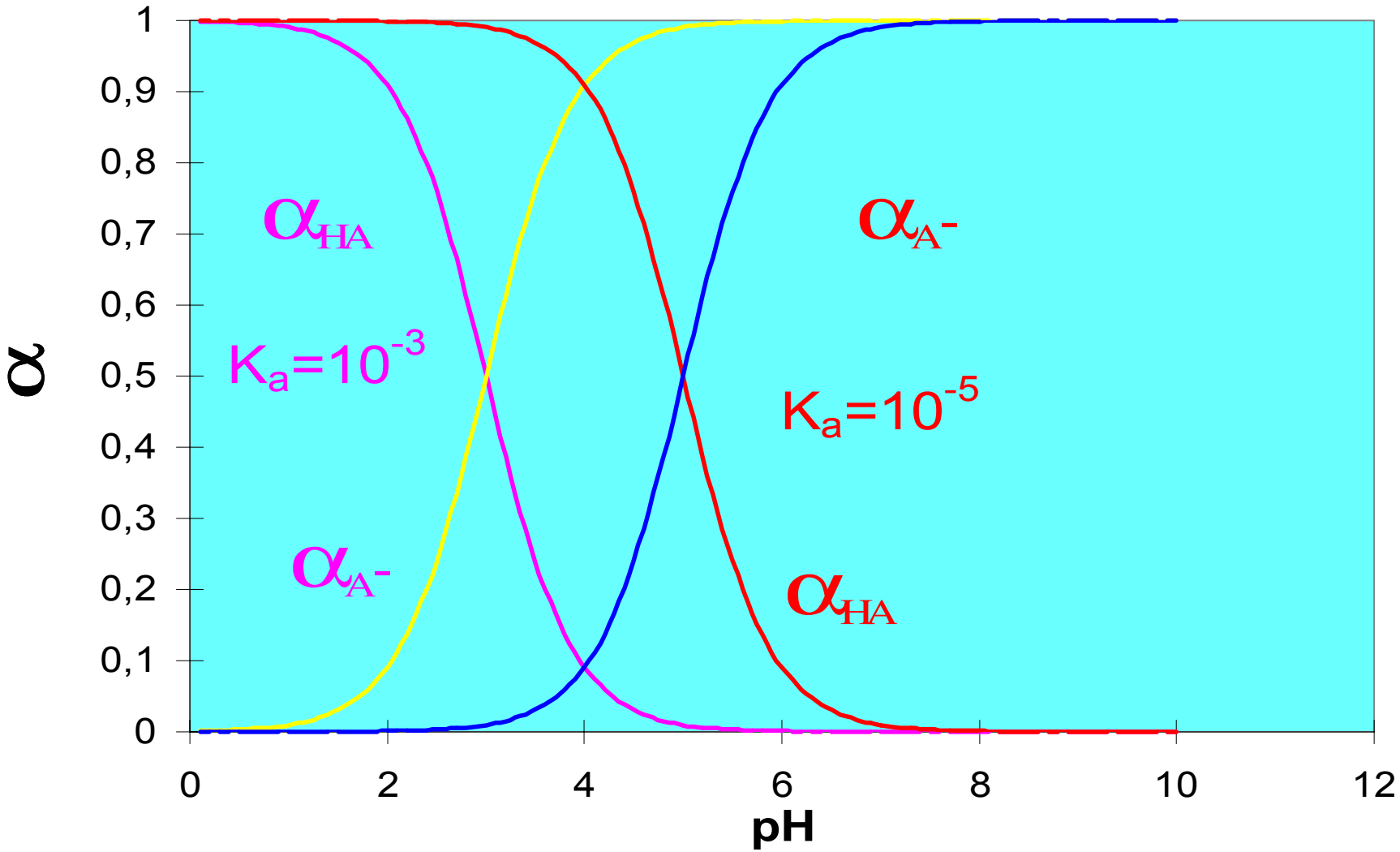
Composizione Frazionale

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)}$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{([H^+] + K_a)}$$

Composizione Frazionale



Composizione Frazionale

$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$

$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$

Composizione frazionale di H_2A?

$$F = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad [HA^-] = \frac{[H_2A]K_{a1}}{[H^+]}$$

Composizione Frazionale

$$[HA^-] = \frac{[H_2A]K_{a1}}{[H^+]} \qquad K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA^-]}{[H^+]} = \frac{K_{a2}K_{a1}[H_2A]}{[H^+]^2}$$

$$F = [H_2A] + \frac{K_{a1}[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}[H_2A]}{[H^+]^2}$$

Composizione Frazionale

$$F = [H_2A] + \frac{K_{a1}[H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}[H_2A]}{[H^+]^2}$$

$$F = [H_2A]\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a2}K_{a1}}{[H^+]^2}\right)$$

$$\frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{\left([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}\right)} = \alpha_{H_2A}$$

Composizione Frazionale

$$\frac{[H_2A]}{F} = \frac{[H^+]^2}{\left([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}\right)}$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \qquad [H_2A] = \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a1}}$$

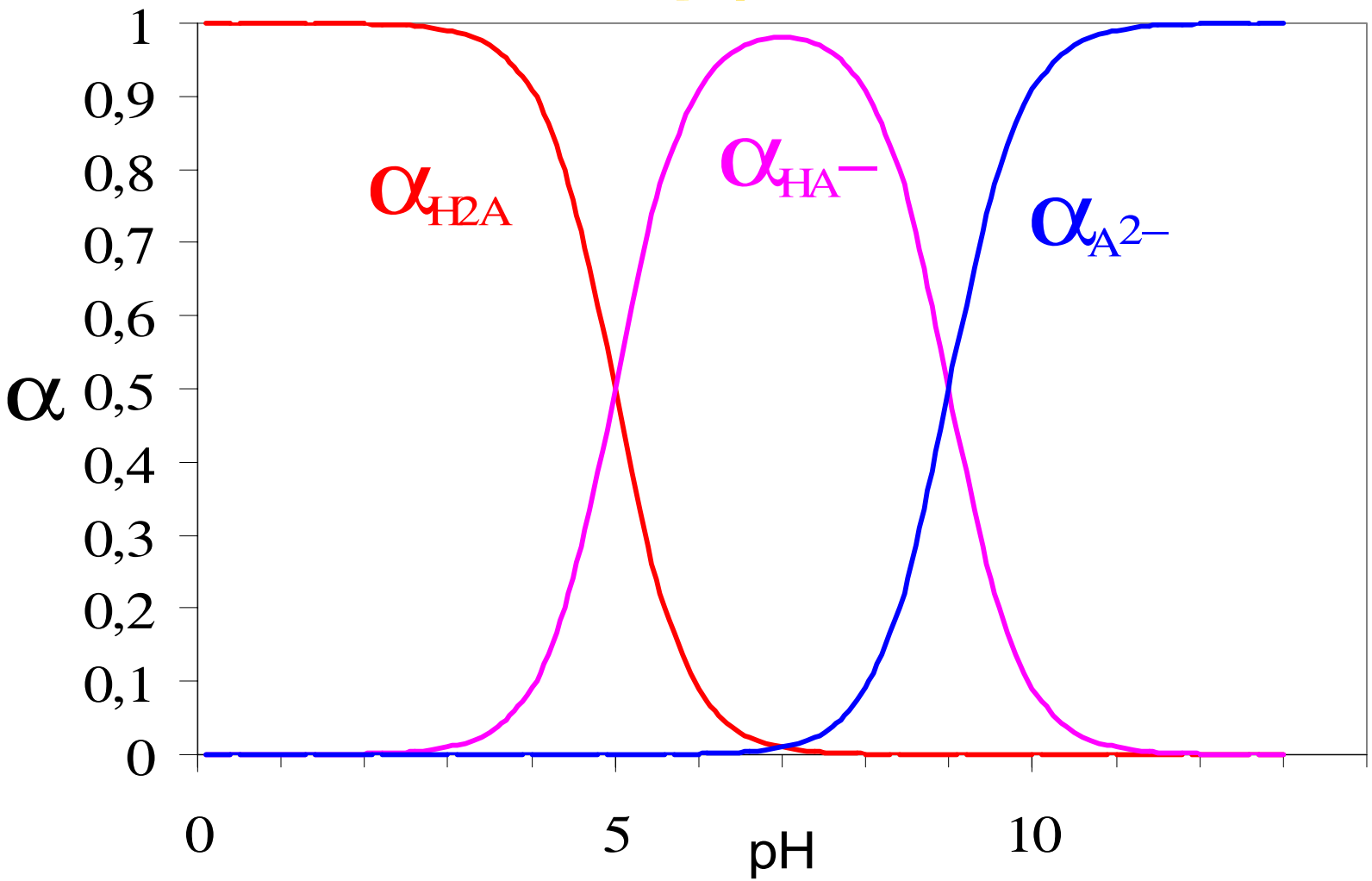
$$\frac{[HA^-][H^+]}{FK_{a1}} = \frac{[H^+]^2}{\left([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}\right)}$$

Composizione Frazionale

$$\frac{[HA^-]}{F} = \frac{K_{a1}[H^+]}{\left([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}\right)} = \alpha_{HA^-}$$

$$\frac{[A^{2-}]}{F} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{\left([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}\right)} = \alpha_{A^{2-}}$$

Composizione Frazionale



Isoionico/Isoelettrico

- Il pH Isoionico è il pH di una soluzione della forma neutra di un acido poliprotico
- Il pH Isoelettrico è il pH di una soluzione di un acido poliprotico in cui la conc. della forma(e) anioniche = la conc. della forma(e) cationiche

Isoionico/Isoelettrico

- Isoionico - H_2A^+

$$H_2A^+ \rightleftarrows H^+ + HA$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

- pH = ?

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA^-] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA^-]} \right)^{1/2}$$

Isoionico/Isoelettrico

- Isoelettrico - H_2A^+
- al punto isoelettrico $[H_2A^+] = [A^-]$

$$H_2A^+ \rightleftarrows H^+ + HA$$

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

- pH = ?

Isoionico/Isoelettrico

- Isoelettrico - H_2A^+ ; $[H_2A^+] = [A^{2-}]$

$$[H_2A] = \frac{[H^+][HA]}{K_{a1}} \qquad [A^{2-}] = \frac{K_{a2}[HA]}{[H^+]}$$

$$\frac{[H^+][HA]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}[HA]}{[H^+]}$$

$$[H^+] = \left(K_{a1}K_{a2}\right)^{1/2}$$

Isoionico/Isoelettrico

- Isoionico - H_2A^+

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA]} \right)^{1/2}$$

- Isoelettrico - H_2A^+

$$[H^+] = \left(K_{a1}K_{a2} \right)^{1/2}$$

Titolazioni

- Le titolazioni Acido/Base implicano l'aggiunta quantitativa di una base ad una soluzione acida o di un acido ad una soluzione basica
- Determinare il pH in funzione della quantità di titolante aggiunto

Titolazioni

- Punto di equivalenza - la quantità del titolante aggiunto è esattamente la quantità necessaria per la reazione stechiometrica con l'analita
- numero uguale di moli di acido e base (NON coppia acido/base coniugata acid/base)

Titolazioni - Forte/Forte

- titolare 50.00 mL di NaOH $1.000 \cdot 10^{-2}$ M con HCl 0.1000 M

Che reazione avviene?

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

Titolazioni - Forte/Forte

- Punto di Equivalenza (V_e)

(mL acido)·(M acido) = (mL base)·(M base)

(mL HCl)(.1000)=(50)(.01)

mL HCl = 5.000 = V_e

= 5.000 x 10^{-1} mmoli H^+

Titolazioni - Forte/Forte

- $V < V_e$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

iniz. (V)(M) 0.5 mmoli = (50ml)(.01M)

eq. 0 .5-(V)(M)

$$[OH^-] = \left(\frac{.5-(V)(M)}{50mL+V}\right)\left(\frac{1Molare}{1000mMolare}\right)$$

Titolazioni - Forte/Forte

- $V > V_e$

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$$

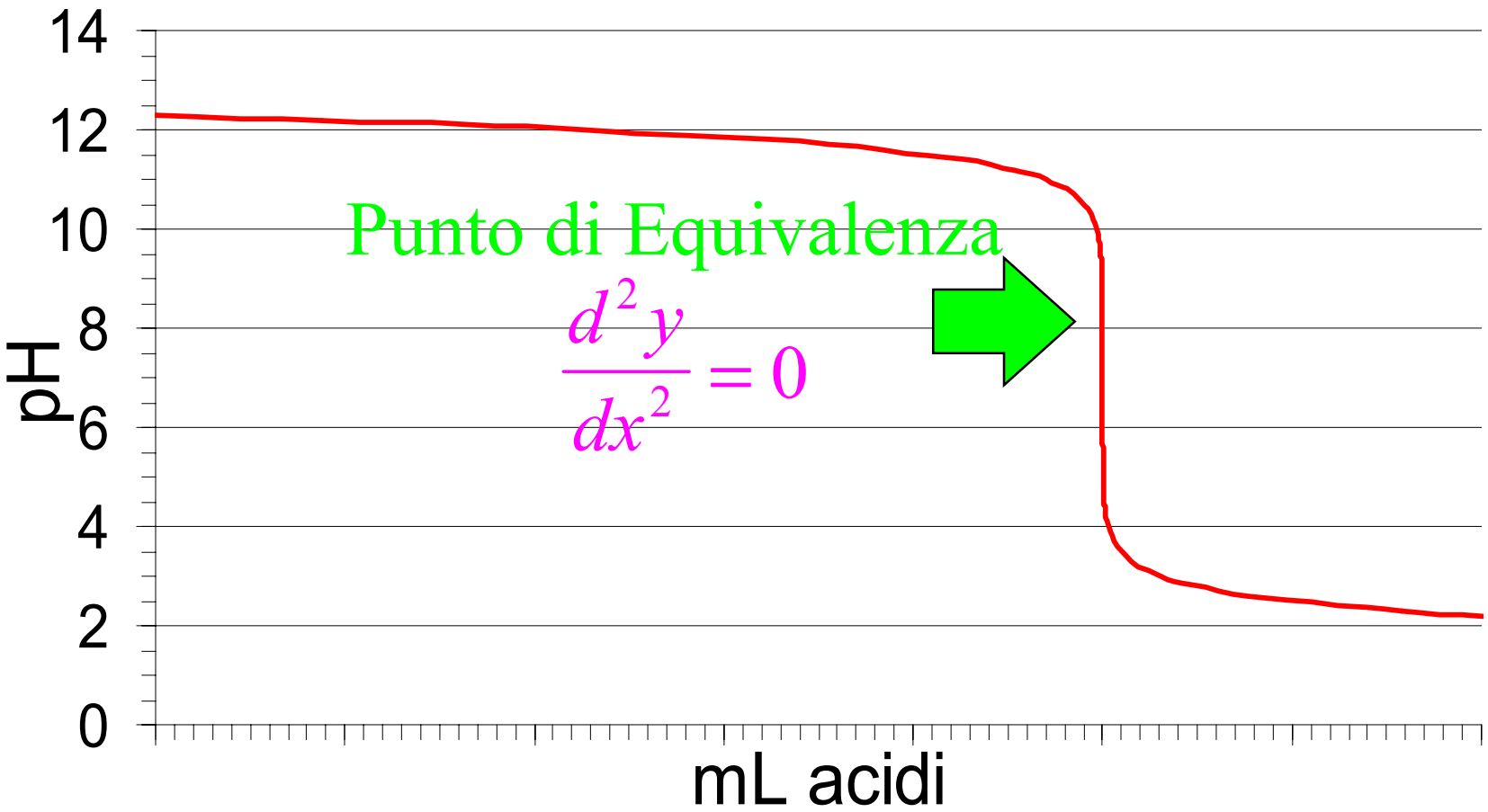
iniz. (V)(M) 0.5 mmoli = (50ml)(.01M)

eq. (V)(M)-.5 0

$$[H^+] = \left(\frac{(V)(M)-.5}{50mL+V}\right)\left(\frac{1Molare}{1000mMolare}\right)$$

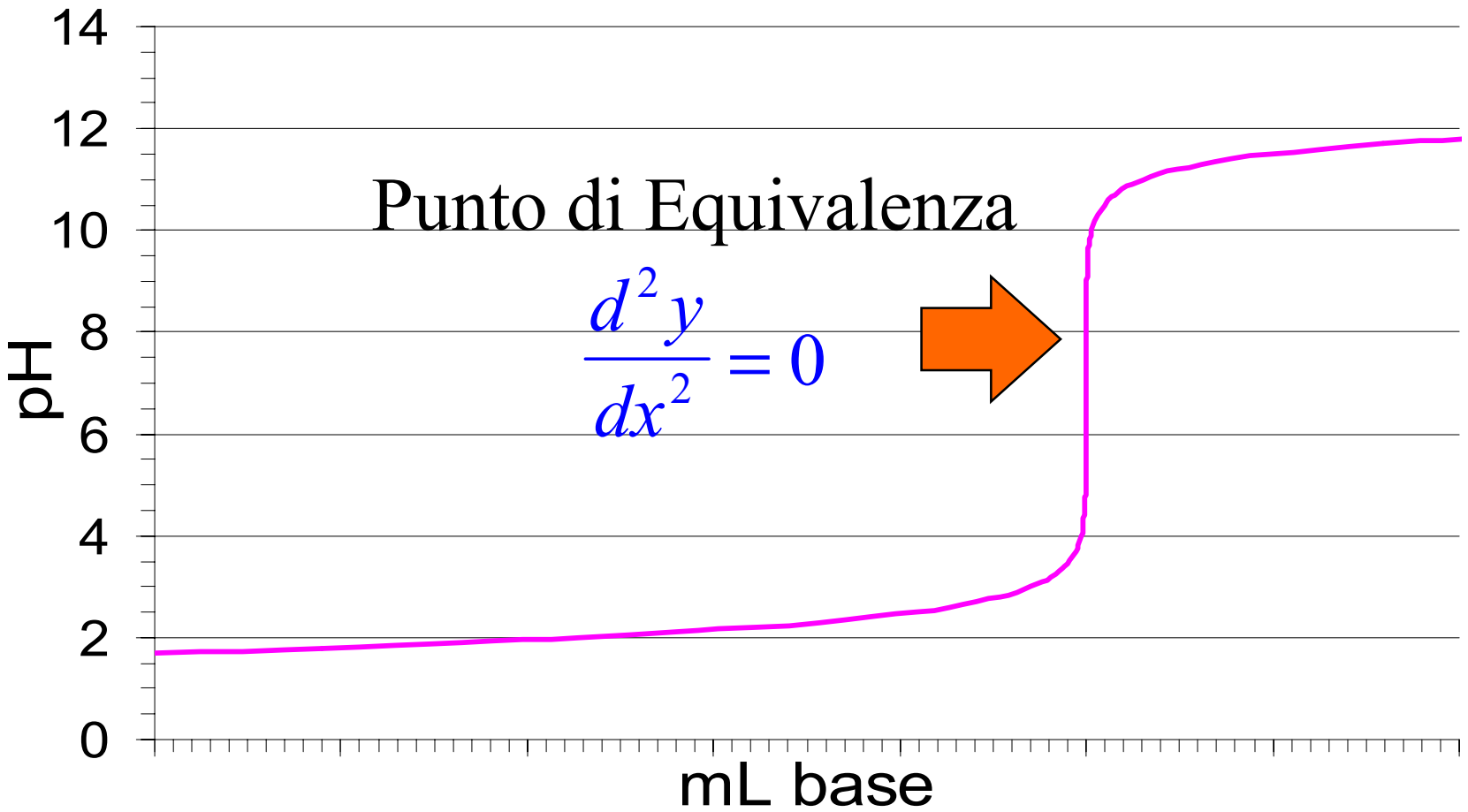
Titolazioni

Titolazioni di Basi Forti con Acidi Forti



Titolazioni

Titolazioni di Acidi Forti con Basi Forti



Titolazioni - Acido debole/base forte

- Titolare una soluzione di acido debole (HA) con la base forte (OH^-)
- $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ $\quad K_a = 1.00 \cdot 10^{-5}$

Quale è la reazione della titolazione?

$OH^- + HA \rightleftarrows H_2O + A^-$ $\quad K = ?$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- In dipendenza dalla quantità di titolante aggiunto, dominano differenti reazioni.
- Esistono 4 regioni da considerare.

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 1: V = 0

	HA	⇄	H^+	+	A^-
iniz.	F		0		0
eq.	F-*x*		*x*		*x*

PROBLEMA di ACIDO DEBOLE

(si noti: i calcoli sono in concentrazione)

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 1: V = 0

$$K_a = \frac{x^2}{F - x}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 2: $0 < V < V_e$

$$OH^- + HA \rightleftarrows H_2O + A^-$$

	OH^-	HA	H_2O	A^-
in.	$(V)(M)$	$(F)(V_a)$		0
eq.	0	$(F)(V_a)-(V)(M)$		$(V)(M)$

TAMPONE!

(si noti i calcoli sono in moli)

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 2: $0 < V < V_e$

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

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

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: $V = V_e$

$$OH^- + HA \rightleftarrows H_2O + A^-$$

in.	$(V)(M)$	$(F)(V_a)$		0
eq.	0	0		$(F)(V_a)$

Equivalente ad una soluzione di A^-

$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: $V = V_e$

$$H_2O + A^- \rightleftarrows HA + OH^-$$

in.	F′	0	0
eq.	F′-*x*	*x*	*x*

$$F' = \frac{(F)(V_a)}{(V_a + V_e)}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: $V = V_e$
- il numero di moli è lo stesso ma il volume è aumentato, perciò la concentrazione formale diminuisce

$$K_b = \frac{x^2}{F' - x}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 4: $V > V_e$

$$OH^- + HA \rightleftarrows H_2O + A^-$$

	OH^-	HA	H_2O	A^-
in.	$(V)(M)$	$(F)(V_a)$		0
eq.	$(V)(M)-(F)(V_a)$	0		$(F)(V_a)$

Eccesso OH^-

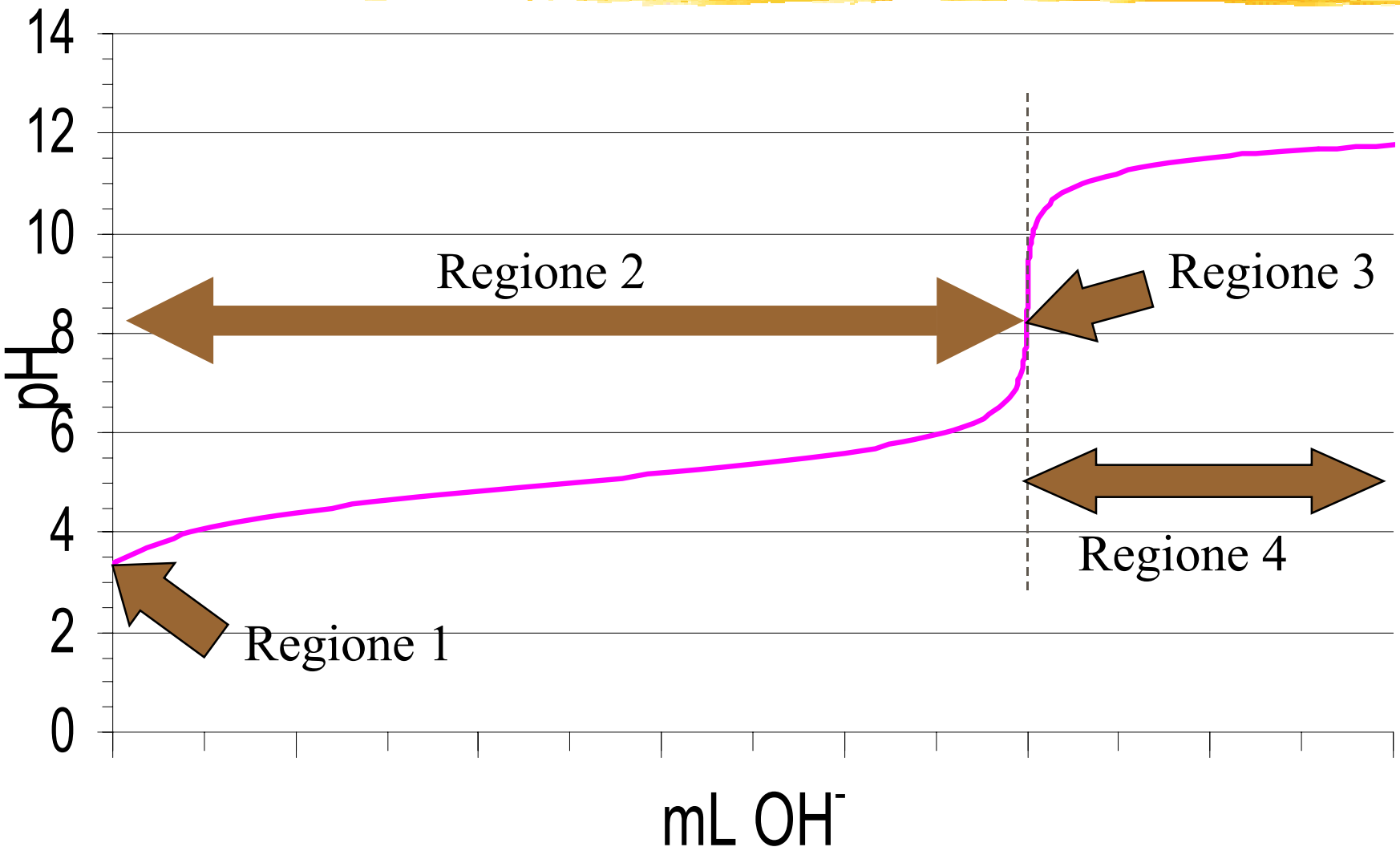
Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 4: $V > V_e$

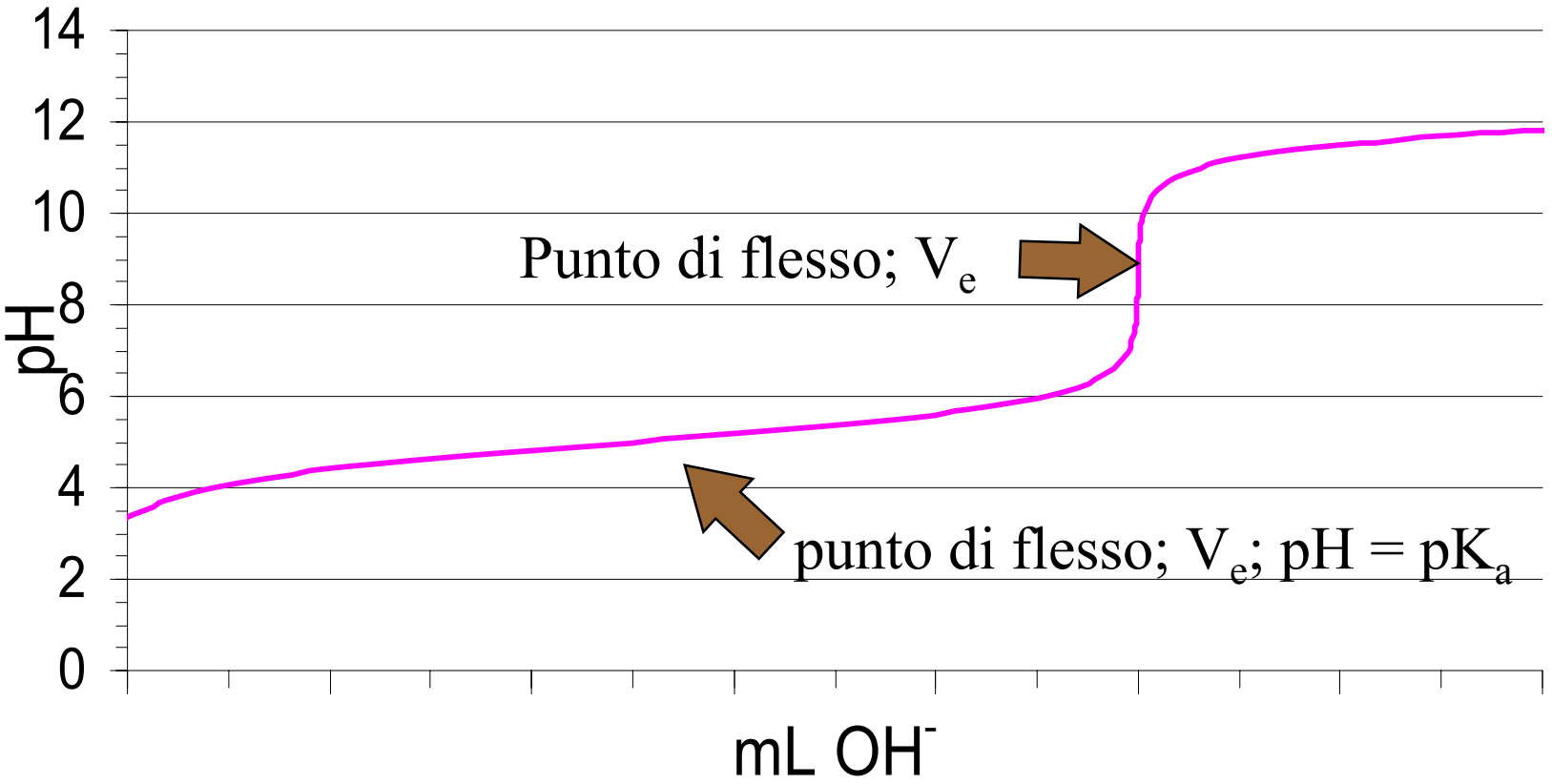
$$OH^- + HA \rightleftarrows H_2O + A^-$$

$$[OH^-] = \frac{(V)(M) - (F)(V_a)}{V_a + V}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte



Titolazioni - Acido debole/base forte



Titolazioni - Acido debole/base forte

- Esempio

  $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ $\quad K_a = 1.00 \cdot 10^{-5}$

  $F = 2.00 \cdot 10^{-2}$ M, $V_a = 50.00$ mL

  Titolante: $1.000 \cdot 10^{-1}$ M LiOH

  $V_e = 10.00$ mL = 1.000 mmoli

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 1: V = 0

	HA	⇄	H^+	+	A^-
iniz.	.02		0		0
eq.	.02-*x*		*x*		*x*

$$1.0\times10^{-5} = \frac{x^2}{.02-x}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 1: V = 0

$$x = 4.42 \cdot 10^{-4} = [H^+] = [A^-]$$

$$pH = 3.354$$

$$[HA] = 0.02 - x = 1.96 \cdot 10^{-2}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 2: V = 3.00 mL

	OH^-	+	HA	$\rightleftarrows$	H_2O	+	A^-
in.	.3mmoli		1mmole				0
eq.	0		1-.3=.7				.3

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

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 2: V = 3.00 mL

$$pH = 5.000 + \log\frac{.3}{.7} = 4.632$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: $V = V_e$

	OH^-	+	HA	$\rightleftarrows$	H_2O	+	A^-
in.	(10)(.1)		(.02)(50)				0
eq.	0		0				(.02)(50)

$$F' = \frac{(F)(V_a)}{(V_a + V_e)} = \frac{(.02)(50)}{50+10} = 1.67 \times 10^{-2}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: V = 10.00 mL = V_e

	H_2O + A^-	⇄	HA	+	OH^-
in.	$1.67 \cdot 10^{-2}$		0		0
eq.	$1.67 \cdot 10^{-2} - x$		x		x

$$K_b = \frac{x^2}{1.67 \times 10^{-2} - x} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1.00 \times 10^{-9}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 3: $V = 10.00$ mL $= V_e$

$$x = 4.47 \cdot 10^{-6} = [OH^-]$$

$$[H^+] = 2.24 \cdot 10^{-9}$$

$$pH = 8.650$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 4: V = 10.50 mL

	OH^-	+	HA	⇄	H_2O	+	A^-
in.	(10.5)(.1)		(.02)(50)				0
eq.	.05		0				(.02)(50)

$$[OH^-] = \frac{(V)(M) - (F)(V_a)}{V_a + V} = \frac{(10.50)(.1) - (.02)(50)}{50.00 + 10.50} = 1.667 \times 10^{-4}$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

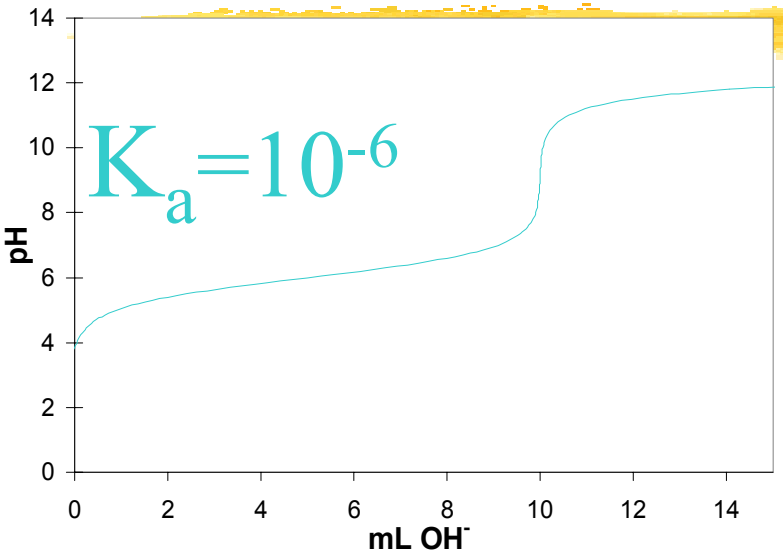
- Regione 4: V = 10.50 mL

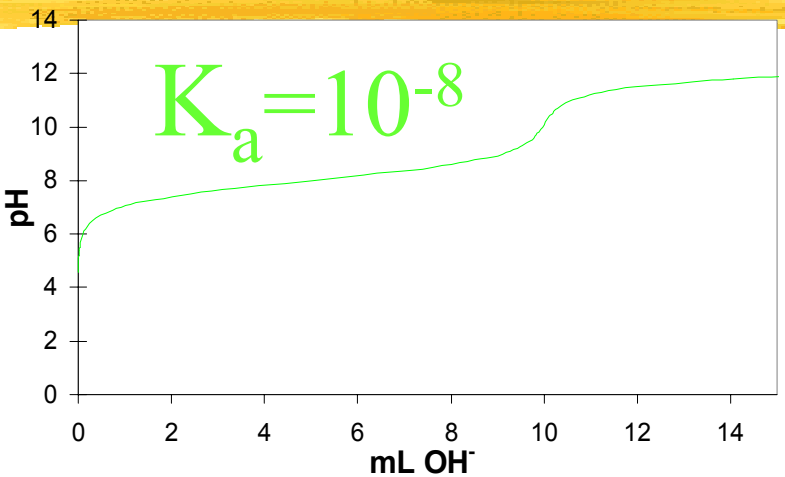
$$[OH^-] = 1.667 \cdot 10^{-4}$$

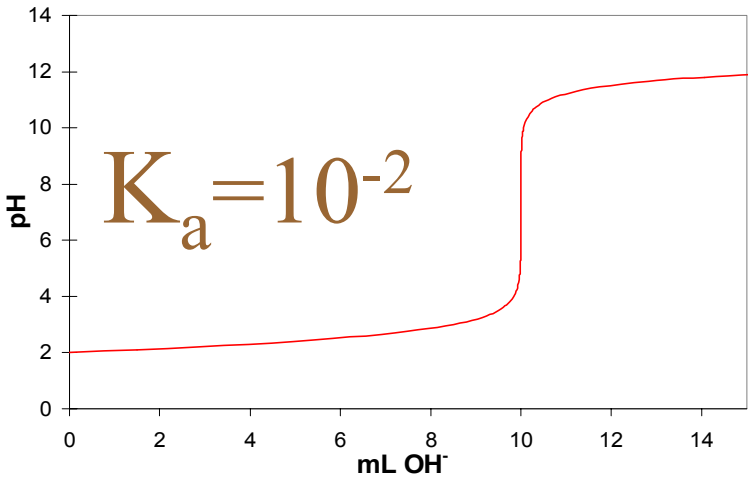
$$[H^+] = 6.000 \cdot 10^{-9}$$

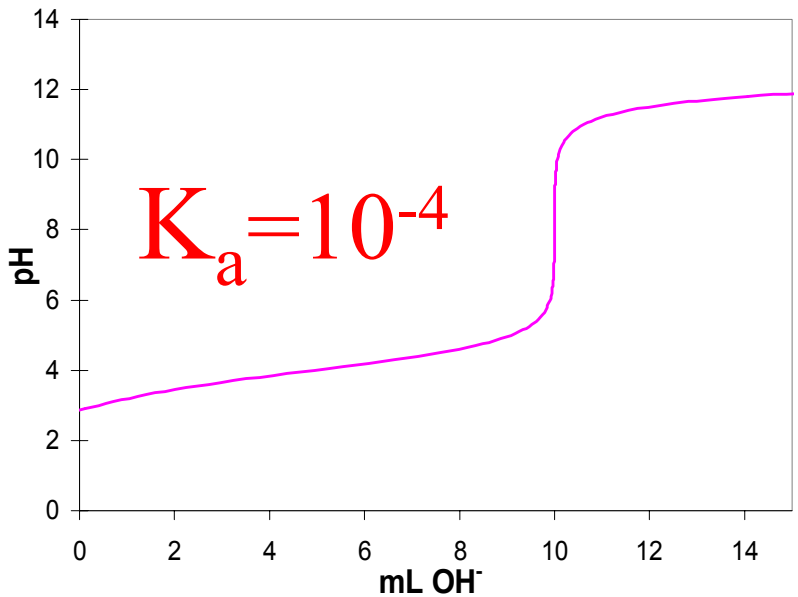
$$pH = 10.222$$

Titolazioni - Acido debole/base forte









Titolazioni - Acido debole/base forte

- Titolare B con HCl

$$B + H_2O \rightleftarrows HB^+ + OH^- \quad K_b = K_w/K_a$$

Reazione di Titolazione

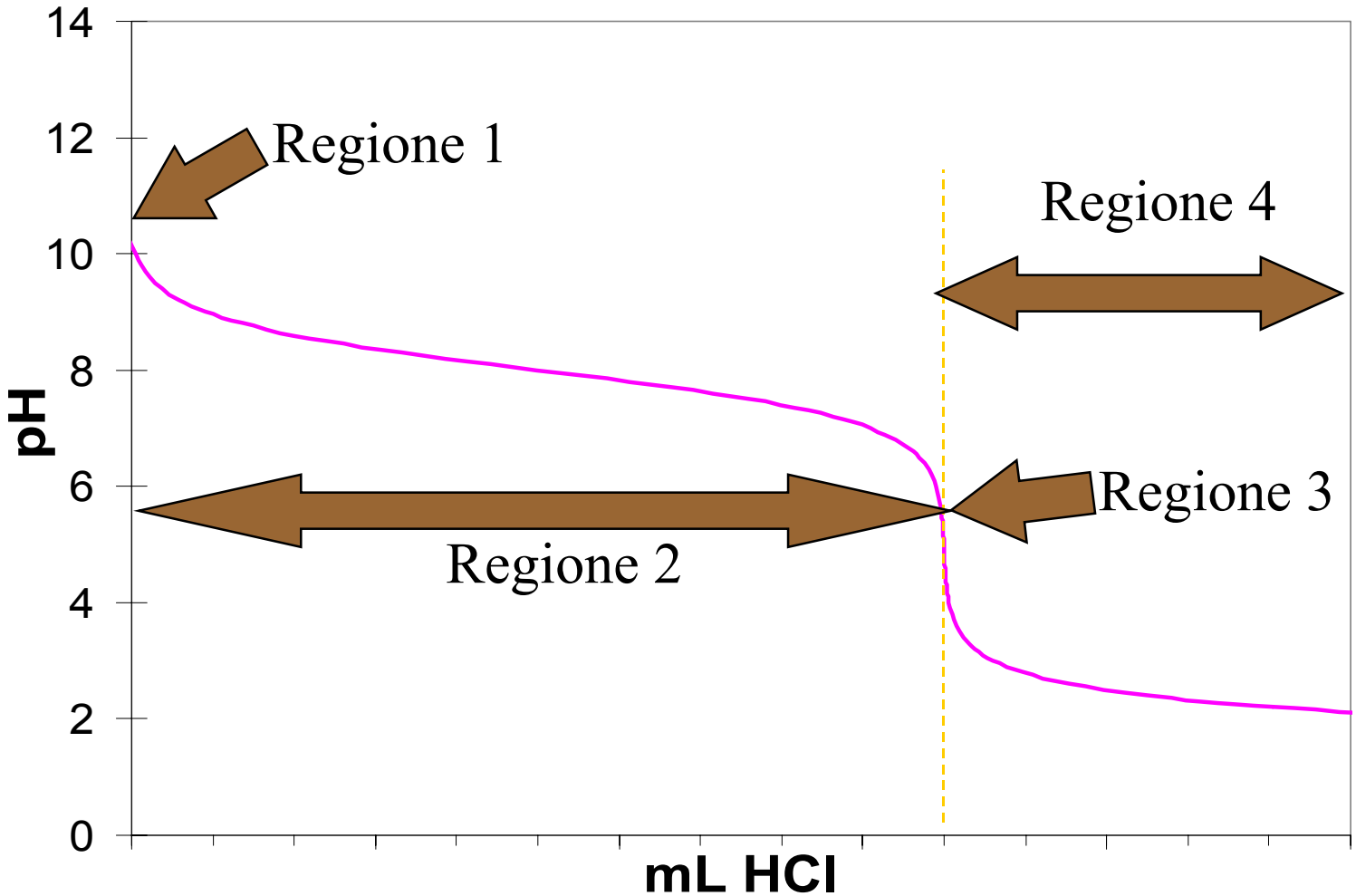
$$H^+ + B \rightleftarrows HB^+$$

$$K = ?$$

Titolazioni - Acido debole/base forte

- Regione 1: V = 0; Base debole
- Regione 2: $V < V_e$; Tampone
- Regione 3: $V = V_e$; Acido Coniugato
- Regione 4: $V > V_e$; Eccesso H^+

Titolazioni - Acido debole/base forte



Titolazioni - Diprotico

- Due dissociazioni acide

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \qquad K_{a1}$$

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \qquad K_{a2}$$

- Due "punti di equivalenza"
  - reazione del primo protone - V_{e1}
  - reazione del secondo protone - V_{e2}

Titolazioni - Diprotico

- Regione 1; V = 0

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

- Acido debole

Titolazioni - Diprotico

- Regione 2; $V < V_{e1}$

$$OH^- + H_2A \rightleftharpoons H_2O + HA^-$$

- Tampone: H_2A, HA^-, pK_{a1}

Titolazioni - Diprotico

- Regione 3; $V = V_{e1}$

$$OH^- + H_2A \Leftrightarrow H_2O + HA^-$$

- reazioni stechiometriche di H_2A
- HA^- in soluzione - forma intermedia

(si noti che F è cambiato per diluizione)

Titolazioni - Diprotico

- Regione 4; $V_{e1} < V < V_{e2}$

  $$OH^- + HA^- \rightleftarrows H_2O + A^{2-}$$

- Tampone: HA^-, A^{2-}, pK_{a2}

Titolazioni - Diprotico

- Regione 5; $V = V_{e2}$

$$OH^- + HA^- \rightleftarrows H_2O + A^{2-}$$

- reazione stechiometrica di HA^-
- soluzione di A^{2-} - Base debole

(si noti che F è cambiato per diluizione)

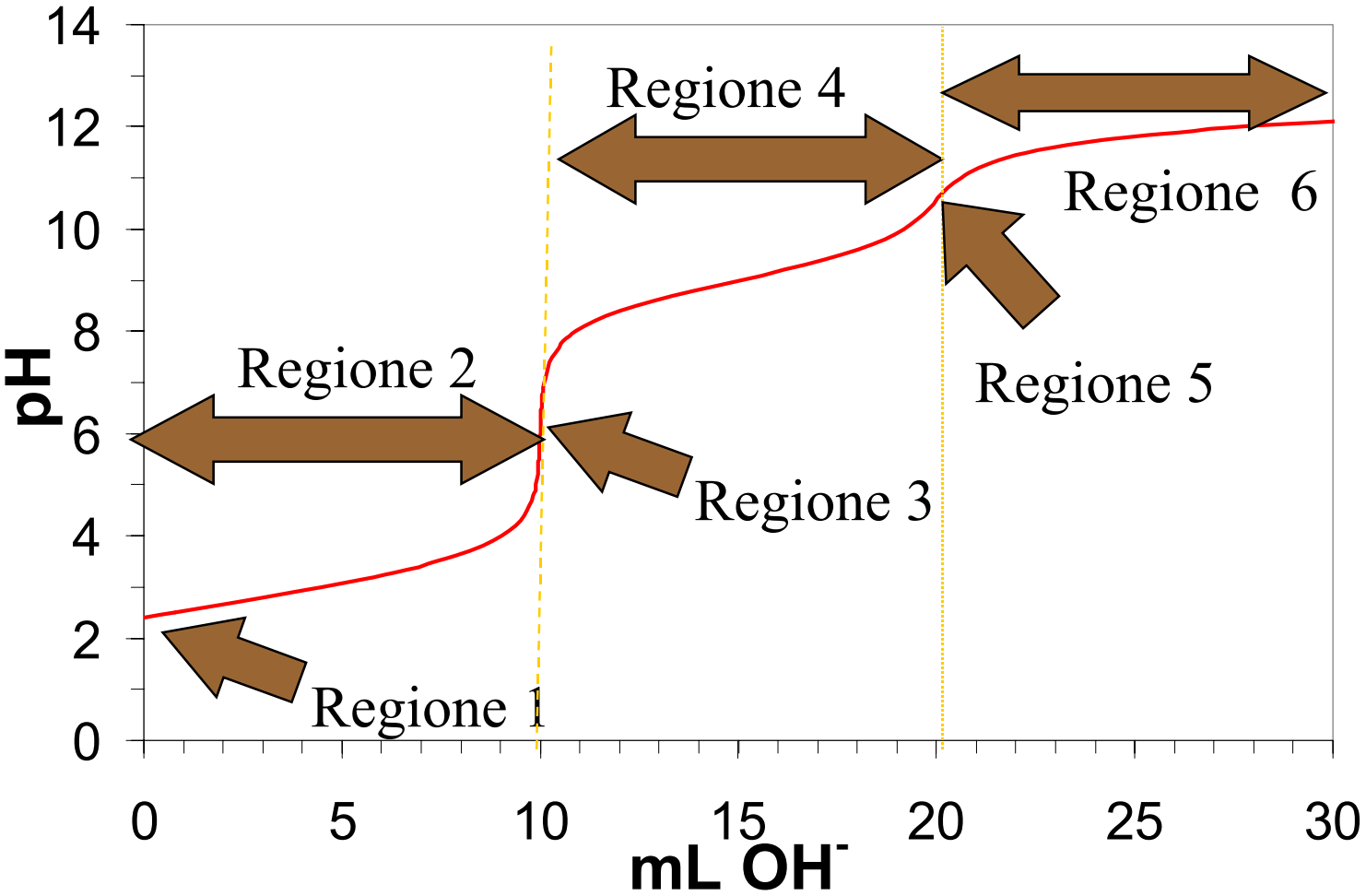
Titolazioni - Diprotico

- Regione 6; $V > V_{e2}$

$$OH^- + HA^- \rightleftarrows H_2O + A^{2-}$$

- HA^- è un reagente limitante - eccesso di OH^-

Titolazioni - Diprotico



Titolazioni - Diprotico

- Esempio

  $H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$ $K_{a1} = 1.00 \cdot 10^{-3}$

  $HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$ $K_{a2} = 1.00 \cdot 10^{-9}$

  $F = 2.00 \cdot 10^{-2}$ M, $V_a = 50.00$ mL

  Titolante: LiOH $1.000 \cdot 10^{-1}$ M

Titolazioni - Diprotico

- Per H_2A, due punti di equivalenza!

$$OH^- + H_2A \rightleftarrows H_2O + HA^-$$

- V_{e1}= 10.00 mL = 1.000 mmoli

$$OH^- + HA^- \rightleftarrows H_2O + A^{2-}$$

- V_{e2}= 20.00 mL = 2.000 mmoli

($V_{ex} = xV_{e1}$)

Titolazioni - Diprotico

- Regione 1: V = 0

	H_2A	$\rightleftarrows$	H^+	+	HA^-
iniz.	.02		0		0
eq.	.02-*x*		*x*		x

$$1.0\times10^{-3} = \frac{x^2}{.02 - x}$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 1: V = 0

$$x = 4.00 \cdot 10^{-3} = [H^+] = [A^-]$$

$$pH = 2.400$$

$$[HA] = 0.02 - x = 1.60 \cdot 10^{-2}$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 2: V = 3.00 mL

	OH^-	+	H_2A	$\Leftrightarrow$	H_2O	+	HA^-
in.	.3mmoli		1mmole			0	
eq.	0		1-.3=.7				.3

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 2: V = 3.00 mL

$$pH = 3.000 + \log \frac{.3}{.7} = 2.632$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 3: $V = V_e$

$$OH^- + H_2A \Leftrightarrow H_2O + HA^-$$

in.	$(10)(.1)$	$(.02)(50)$	0
eq.	0	0	$(.02)(50)$

- Forma Intermedia!

Titolazioni - Diprotico

- [HA^-]?

$$F' = \frac{(F)(V_a)}{(V_a + V_e)} = \frac{(.02)(50)}{50+10} = 1.67 \times 10^{-2}$$

$$[H^+] = \left(\frac{K_{a1}K_{a2}[HA] + K_{a1}K_w}{K_{a1} + [HA]} \right)^{1/2}$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 3: $V = 10.00\ mL = V_e$

$$[H^+] = 9.71 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = 6.013$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 4: V = 14.00 mL
- (10 ml per V_{e1} + 4.00 ml)

	OH^-	+	HA^-	$\rightleftarrows$	H_2O	+	A^{2-}
in.	(4)(.1)		(.02)(50)				0
eq.	0		.6				.4

Titolazioni - Diprotico

- Regione 4: V = 14.00 mL

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = 9.000 + \log \frac{.4}{.6} = 8.824$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 5; V = 20.00 mL = V_{e2}
- (10 ml per V_{e1} + 10.00 mL)

	OH^-	+	HA^-	$\rightleftarrows$	H_2O	+	A^{2-}
in.	(10)(.1)		(.02)(50)				0
eq.	0		0				1

Titolazioni - Diprotico

- Regione 5; V = V_{e2}
- reazione stechiometrica di HA^-
- soluzione di A^{2-} - Base Debole

$$F' = \frac{(F)(V_a)}{(V_a + V_e)} = \frac{(.02)(50)}{50 + 20} = 1.43 \times 10^{-2}\,M$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 5; $V = V_{e2}$

$$H_2O + A^{2-} \rightleftarrows OH^- + HA^-$$

eq. F´-*x* *x* *x*

$$K_{b1} = \frac{x^2}{.0143 - x} \qquad 1.0 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{.0143 - x}$$

$$x = 3.73 \cdot 10^{-4} = [OH^-]$$

$$pOH = 3.428 \longrightarrow pH = 10.572$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 6; V = 20.50 mL > V_{e2}
- (10 ml per V_{e1} + 10.50 ml)

	OH^-	+	HA^-	⇄	H_2O	+	A^{2-}
in.	(10.5)(.1)		(.02)(50)				0
eq.	.05		0				(.02)(50)

$$[OH^-] = \frac{(moli\ OH^-)}{V_a + V} = \frac{.05}{50.00 + 20.50} = 7.092 \times 10^{-4}$$

Titolazioni - Diprotico

- Regione 6; V = 20.50 mL > V_{e2}

$$[OH^-] = 7.092 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = 1.410 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = 10.851$$

Indicatore

- Un composto la cui forma acida ha un colore differente da quello della forma base coniugata
- Si sceglie un indicatore con un pK_a vicino al pH attorno a V_e

Indicatori

$$HIn \rightleftarrows In^- + H^+$$

Indicatore			intervallo di pH
Fenolftaleina	incolore	rosa	8.0-9.6
MetilVioletto	giallo	blu	0-1.6
MetilRosso	rosso	giallo	4.8-6.0
Tornasole	rosso	blu	5.0-8.0

Indicatori

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

- $[In^-] = [HIn] : pH = pK_a$
- $[In^-] = 10[HIn] : pH = pK_a + 1$
- $10[In^-] = [HIn] : pH = pK_a - 1$

Acido debole/Base debole

- Forte/forte e debole/forte sono facili perché K è grande – la reazione va ad esuarimento

$$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O \quad K=?$$

$$HA + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O \quad K=?$$

$$H^+ + B^- \rightleftarrows HB \quad K=?$$

Acido debole/Base debole

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+ \quad K=?$$

- Spezzarla in due reazioni

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+ \quad K_a(HA)$$

$$H^+ + B^- \rightleftarrows HB \quad K=?$$

Acido debole/Base debole

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+ \quad K=?$$

$$K = \frac{K_a(HA)}{K_a(HB^+)} \qquad \frac{1}{K_a(HB^+)} = \frac{K_b(B)}{K_w}$$

$$K = \frac{K_a(HA)K_b(B)}{K_w}$$

$$pK = pK_a(HA) + pK_b(B) - 14$$

Acido debole/Base debole

- Tre casi da prendere in considerazione
  - $pK_a + pK_b << 14$
  - $pK_a + pK_b \approx 14$
  - HA, B Equimolari

Acido debole/Base debole

- Caso 1: $pK_a + pK_b << 14$
- K è grande
- $pK_a = 3.00$; $pK_b = 4.00$
- $pK = -7$; K=?

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+$$

- Lo stesso del debole/forte

Acido debole/Base debole

- Caso 1: $pK_a + pK_b << 14$
- 100.0 mL di HA 0.100F
- 70 mL di B 0.100F

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+$$

in	.01	.007	0	0
eq	.01-.007	0	.007	.007

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 3.37$$

Acido debole/Base debole

- Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$
- K non è grande
- $pK_a = 8.50$; $pK_b = 5.00$
- $pK = -0.5$; K=?

Acido debole/Base debole

- Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$
- 100.0 mL di HA 0.100F
- 100 mL di B 0. 0500F

	HA	+	B	$\rightleftarrows$	A^-	+	HB^+
in	[.05]		[.025]		0		0
eq	[.05-*x*]		[.025-*x*]		*x*		*x*

$$3.16 = \frac{x^2}{[.05 - x][.025 - x]}$$

Acido debole/Base debole

- Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$

$$x^2 = 3.16x^2 - 3.16(.075x) - 3.16(.00125)$$

$$x = 0.0892, 0.0205$$

Acido debole/Base debole

- Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$

$$[A^-] = [HB^+] = 0.0205$$

$$[HA] = 0.0500 - 0.0205 = 0.0295$$

$$[B] = 0.0250 - 0.0205 = 0.0045$$

- DUE TAMPONI – A^-/HA; B/HB^+

Acido debole/Base debole

- Caso 2: $pK_a + pK_b \approx 14$

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

$$pH = 8.50 + \log \frac{[.0205]}{[.0295]} = 8.34$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[HB^+]}$$

$$pH = 9.00 + \log \frac{[.0045]}{[.0205]} = 8.34$$

Acido debole/Base debole

- Caso 3: Equimolari
- 100.0 mL di HA 0.100F $pK_a = 3.00$
- 100 mL di B 0. 100F $pK_b = 4.00$

$$HA + B \rightleftarrows A^- + HB^+$$

in	.01	.01	0	0
eq	0	0	.01	.01

- Analogo alla forma intermedia di un acido poliprotico

Acido debole/Base debole

- Caso 3: Equimolare

$$[H^+] = \left(\frac{K_a(HA)K_a(HB)F + K_a(HA)K_w}{K_a(HA) + F} \right)^{1/2}$$

$$[H^+] = \left(\frac{(10^{-3})(10^{-10}).05 + (10^{-3})(10^{-14})}{(10^{-3}) + .05} \right)^{1/2} = 3.12 \times 10^{-7}$$

$$pH = 6.50$$