Paolo Silvestroni
Professore Ordinario nell'Università di Roma

Fondamenti di CHIMICA

ROMA
LIBRERIA EREDI VIRGILIO VESCHI
Viale dell'Università, 7 - Tel. 496.739

PREFAZIONE

L'insegnamento della chimica generale ed inorganica che si impartisce al primo anno di Università nei corsi di laurea delle Facoltà scientifiche e tecniche, e che rappresenta il primo contatto del giovane con la chimica a livello universitario, verte su concetti fondamentali della fenomenologia chimica e sul comportamento chimico di un certo numero di elementi e di loro composti.

Per alcuni indirizzi di laurea il corso di chimica generale ed inorganica è l'unico corso di materie chimiche che i giovani incontrano nei loro studi universitari, per altri è seguito da ulteriori corsi di chimica, ma specializzati o ad indirizzo professionale; in ambedue i casi, che ovviamente non riguardano le lauree in materie chimiche, il corso di chimica generale ed inorganica è l'unica sede in cui vengono trattati concetti fondamentali di chimica-fisica, che d'altro canto in molti casi interessano corsi successivi.

L'impostazione tradizionale dell'insegnamento della chimica generale ed inorganica, essenzialmente fondato su schemi empirici in base alla convinzione che lo studente del primo anno non sia in grado di elaborare certi concetti ritenuti avanzati, esercita assai poco le facoltà intellettive dello studente, non migliora la sua capacità critica, e gli richiede un notevole sforzo mnemonico. Tutto ciò non è costruttivo, perché l'insegnamento di una disciplina deve tendere principalmente a creare nello studente una sensibilità per la relativa problematica che possa entrare a far parte del suo modo di pensare, del suo patrimonio intellettuale, e non basarsi troppo sull'immagazzinamento di nozioni episodiche destinate per lo più a dissolversi in un tempo troppo breve per compensare quello impiegato ad acquisirle.

Queste considerazioni mi portarono nell'anno accademico 1963-64, in occasione del mio trasferimento dalla Cattedra di Chimica Generale ed Inorganica della Facoltà di Scienze dell'Università di Perugia a quella parallela della Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Roma, ad affrontare un radicale cambiamento nella impostazione del corso di Chimica Generale ed Inorganica (pubblicato sotto forma di dispense nel 1965) tendente a mettere costantemente in evidenza quegli aspetti energetici che costituiscono la forza guida di tutti i fenomeni chimici e

che rappresentano la base logica, unitaria, a cui ciascuno di essi deve venir ricondotto perché ne possa esser colto l'intimo significato.

Perciò nella nostra trattazione il fenomeno chimico viene presentato come fatto sperimentale, ma studiato come logica e quindi prevedibile conseguenza dell'esistenza di leggi e principi generali, relativi essenzialmente alle configurazioni elettroniche degli atomi, alla natura dei legami chimici, alla termodinamica chimica, alla cinetica chimica. Questa impostazione del corso, resa operante nelle parallele esercitazioni, tende a formare nello studente una mentalità critica che lo porti non a registrare passivamente l'esistenza del fenomeno, ma a ricercarne costantemente le cause e le leggi cui esso obbedisce.

Tale mentalità pone lo studente in grado non soltanto di riferire sull'andamento qualitativo e quantitativo dei fenomeni studiati, ma anche di fare ragionate previsioni, al livello elementare del corso, su fenomeni da lui presi in esame per la prima volta.

Egli potrà ad esempio prevedere, in base alle conoscenze acquisite sulla costituzione elettronica degli atomi e sui legami chimici, molte proprietà chimiche generali di un composto di cui conosca soltanto la formula di struttura; potrà decidere, in base alle conoscenze di termodinamica e di cinetica, sulla possibilità che determinate specie chimiche reagiscano fra loro o meno, e in caso positivo a quali prodotti possono dar luogo; potrà infine illustrare, in base alla conoscenza di leggi generali e di dati che egli dovrà scegliere caso per caso, un fenomeno chimico-fisico a lui non noto in precedenza.

Io mi auguro che lo studente voglia servirsi di questo testo non per « imparare » quel complesso di nozioni necessarie al superamento di un esame, ma per acquisire quel minimo di sensibilità per i problemi chimici che certamente potrà essergli utile quale che sia il suo futuro indirizzo professionale.

Roma, ottobre 1968

PAOLO SILVESTRONI

AVVERTENZE

1) Gli argomenti trattati nel testo sono strettamente collegati tra loro, e la comprensione di ognuno di essi richiede di norma la conoscenza di quelli che lo precedono; si consiglia perciò, per una migliore resa nello studio, di non omettere alcun argomento fin dalla prima lettura del testo.

Il primo capitolo, che tratta della struttura degli atomi, punto di partenza per ogni ragionata trattazione delle proprietà chimiche, è l'unico capitolo in cui potranno incontrarsi difficoltà nella parte matematica ed in quella concettuale; lo studio di questa parte richiede perciò una applicazione maggiore che ogni altra successiva parte del corso.

2) Nel testo è stato fatto ampio uso di richiami in nota, e ciò richiede alcune precisazioni.

In molti casi gli argomenti riportati nelle note avrebbero potuto far parte del testo, ma ne sono stati separati allo scopo di agevolare lo studio della materia: si è infatti ritenuto preferibile, dal punto di vista didattico, trattare nel testo i punti essenziali dei vari argomenti e riportare poi in nota esempi, osservazioni e parallelismi adatti ad una più approfondita preparazione.

Si consiglia quindi di non inframmezzare la lettura del testo con quella delle note via via richiamate, ma di prendere in considerazione queste ultime soltanto dopo aver acquisito l'argomento al quale esse si riferiscono.

3) Le lineature laterali che compaiono nel testo indicano nella parte di Chimica Generale i punti conclusivi di dimostrazioni e di trattazioni, e nella parte di Chimica Inorganica proprietà e reazioni di maggiore interesse. Esse hanno lo scopo di facilitare lo studente nel controllo della sua preparazione e non di creare discriminazioni fra argomenti o fra parti dello stesso argomento durante lo studio della materia.

4) Assai frequenti sono nel testo i richiami a concetti, note, figure etc. che fanno parte di capitoli precedenti; tali richiami sono seguiti da due numeri posti fra parentesi quadre che indicano, nell'ordine, il capitolo e il paragrafo in cui si trova l'argomento richiamato; questo è rapidamente reperibile in base

all'indicazione, posta in ogni pagina, del capitolo e del paragrafo di cui essa fa parte e per il fatto che generalmente formule ed argomenti richiamati compaiono nel testo con lineatura laterale.

I richiami non seguiti da alcuna indicazione si trovano nello stesso capitolo.

5) Per la consultazione dell'indice alfabetico degli argomenti si seguano le indicazioni riportate all'inizio dell'indice stesso.

COSTANTI, FATTORI DI CONVERSIONE, SIMBOLI E ABBREVIAZIONI USATI NEL TESTO

Costanti

massa dell'elettrone	m	=	$9{,}1066 \cdot 10^{-28}$ g.
carica dell'elettrone	e	=	$4{,}8025 \cdot 10^{-10}$ u.e.
	e	=	$1{,}6023 \cdot 10^{-19}$ coulomb
elettrovolt	eV	=	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg.
unità di massa atomica	$u.m.a.$	=	$1{,}6598 \cdot 10^{-24}$ g.
costante di Planck	h	=	$6{,}6255 \cdot 10^{-27}$ erg. sec.
velocità della luce	c	=	$2{,}997925 \cdot 10^{-10}$ cm $\cdot$ sec^{-1}
numero di Avogadro	N	=	$6{,}0226 \cdot 10^{23}$ (g mole)$^{-1}$
costante di Faraday	F	=	96486 coulomb
costante dei gas	R	=	0,08204 litri atmosfere gradi^{-1} moli^{-1}
	R	=	8,3144 joule gradi^{-1} moli^{-1}
	R	=	1,9872 calorie gradi^{-1} moli^{-1}

Fattori di conversione

1 eV/M = 23,0603 Kcal/M
1 caloria (15 °C) = 4,185 joule
ln x = 2,3026 log x

Simboli e abbreviazioni

a	attività
Å	Angstrom (1 Å = 10^{-8} cm)
°C	gradi centigradi
°K	gradi Kelvin
E_0	potenziale elettrodico standard
K_s	prodotto di solubilità
$K_1, K_2 \ldots$	successive costanti di equilibrio
F	formalità
M	molarità
m	molalità
N	normalità
t	temperatura centigrada
T	temperatura assoluta
V	volt
ΔH	variazione di entalpia (*)
ΔG	variazione di energia libera (*)
ΔG_f^0	energia libera molare standard di formazione
ΔS	variazione di entropia (*)
α	grado di dissociazione
μ	micron (1 μ = 10^{-4} cm)
c.n.	condizioni normali (0 °C, 1 atm)
d.d.p.	differenza di potenziale
f.e.m.	forza elettromotrice
A	ampere
Kcal/M	chilocalorie per mole
p.a.	peso atomico
p.e.	peso equivalente
p.m.	peso molecolare
p.f.	peso formula
d	densità

(*) Se si opera a condizioni standard, le quantità ΔG, ΔH, ΔS vengono indicate ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0.

INDICE DEI CAPITOLI

Capitolo 1 - L'atomo . . . . . Pag. 1
» 2 - Legami chimici . . . . . » 42
» 3 - Concetti di termodinamica . . . . . » 94
» 4 - Lo stato gassoso . . . . . » 136
» 5 - Gli stati condensati della materia . . . . . » 176
» 6 - Passaggi di stato e diagrammi di stato . . . . . » 195
» 7 - Le soluzioni . . . . . » 209
» 8 - Dissociazione gassosa . . . . . » 273
» 9 - Equilibri chimici omogenei . . . . . » 280
» 10 - Equilibri eterogenei . . . . . » 299
» 11 - Le soluzioni elettrolitiche . . . . . » 324
» 12 - Acidi e basi . . . . . » 353
» 13 - Equilibri multipli in soluzione di elettroliti . . . . . » 383
» 14 - Potenziali elettrodici. Pile . . . . . » 422
» 15 - Elettrolisi . . . . . » 466
» 16 - Cinetica chimica . . . . . » 498
» 17 - Reazioni chimiche . . . . . » 533
» 18 - Il sistema periodico . . . . . » 550
» 19 - Idrogeno . . . . . » 563
» 20 - Gruppo zero . . . . . » 578
» 21 - Primo gruppo . . . . . » 583
» 22 - Secondo gruppo . . . . . » 593
» 23 - Terzo gruppo . . . . . » 606
» 24 - Quarto gruppo . . . . . » 623
» 25 - Quinto gruppo . . . . . » 667
» 26 - Sesto gruppo . . . . . » 701
» 27 - Settimo gruppo . . . . . » 736
» 28 - Gli elementi di transizione . . . . . » 765
» 29 - Cenni di chimica nucleare e di radiochimica . . . . . » 822
» 30 - Appendice alla chimica del carbonio . . . . . » 842

Parte I

CHIMICA GENERALE

1 - L'atomo

Premessa

Si indica col nome di *chimica* quella branca delle scienze naturali che si interessa allo studio della costituzione, delle proprietà della materia, e delle trasformazioni di essa, naturali o provocate dall'uomo.

La materia è costituita da atomi uguali o diversi, uniti fra loro da *forze di legame* strettamente dipendenti dalla struttura elettronica degli atomi.

Le proprietà della materia sono condizionate non soltanto dalla natura degli atomi che la costituiscono, ma anche dalla natura dei legami che tali atomi tengono uniti; così, ad esempio, le molecole di cianato ammonico (I) e di urea (II) sono costituite dallo stesso numero degli stessi atomi (quattro atomi H, due atomi N, un atomo C, un atomo O)

$$NH_4^+ \; {}^-N = C = O \qquad\qquad \begin{matrix} H_2N \diagdown \\ \\ H_2N \diagup \end{matrix} C = O$$

(I) (II)

ma poiché questi atomi sono legati fra loro in modo diverso nelle due molecole, esse hanno proprietà del tutto diverse.

E sono ancora i legami fra atomi e/o fra molecole che rompendosi e formandosi secondo rigide regole, determinate da fattori energetici, giuocano il ruolo di principali protagonisti nelle trasformazioni della materia.

Potremo quindi dire, con una definizione più moderna, e che meglio rispecchia la chimica di oggi, che questa scienza studia essenzialmente la natura e le trasformazioni dei legami fra atomi.

E' necessario quindi che per ogni conoscenza chimica ragionata, dal livello più elementare al più elevato, si abbia una conoscenza proporzionata nel campo dei legami chimici.

Prima di affrontare lo studio di questi, anche se elementare, semiquantitativo, è però necessario possedere alcune conoscenze indispensabili sulla costituzione dell'atomo.

Tratteremo questo argomento seguendone lo sviluppo storico, perché questo ordine, al livello della nostra trattazione, è didatticamente utile, e perché costituisce un magnifico esempio del progredire della conoscenza.

1-1 Generalità sulla struttura dell'atomo

Lo studio dell'atomo da un punto di vista razionale iniziò nel 1911, quando E. Rutherford propose per la struttura di esso un modello che fu detto planetario (per la sua rassomiglianza con un sistema di pianeti ruotanti attorno ad un astro) e che segnò l'inizio delle moderne speculazioni nel campo della fisica e della chimica (1).

Il modello di Rutherford rappresenta l'atomo come costituito:

a) da un nucleo centrale, nel quale risiede la quasi totalità della massa dell'atomo (2) e nel quale sono presenti cariche elementari positive (3) in numero costante per ogni specie atomica;

---

(1) Rutherford elaborò il modello atomico che porta il suo nome essenzialmente in base ai risultati ottenuti studiando il passaggio di particelle α attraverso sottilissimi fogli metallici e le conseguenti deviazioni delle traiettore da esse percorse.

(2) La massa dell'atomo può considerarsi concentrata nel nucleo; questo infatti, come si dirà nel capitolo 29 è formato, in prima approssimazione, da neutroni (particelle neutre) e da protoni (particelle cariche positivamente), e la massa di ciascuna di queste particelle è 1836 volte maggiore di quella dell'elettrone; pertanto la massa degli elettroni presenti in un atomo è trascurabile rispetto a quella del nucleo.

A proposito del valore attribuito alla massa dell'elettrone ($m_0 = 9{,}1066 \cdot 10^{-28}$ g) va fatta qualche ulteriore considerazione.

La teoria della relatività mostra che la massa dell'elettrone è funzione della velocità con cui esso si muove: indicando con m la massa dell'elettrone, con v la sua velocità, e con c la velocità della luce, è

$$m = m_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}$$

Essendo usualmente i valori di v assai minori di c, il termine v^2/c^2 diviene trascurabile rispetto all'unità, ed è $m \cong m_0$: il valore di m_0 viene indicato come *massa dell'elettrone in quiete (rest mass)*, e ad esso ci si riferisce quando si parla, genericamente, di *massa dell'elettrone*.

Aggiungiamo ancora che nel campo atomico viene assunta come *unità di massa atomica (u.m.a.)* il valore $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g, pari ad $1/16$ della massa dell'atomo di ossigeno di peso atomico 16.

b) da elettroni ruotanti attorno al nucleo (ciascun elettrone è costituito da una carica elementare negativa (3)) in numero uguale a quello delle cariche positive presenti nel nucleo stesso; il sistema atomo è perciò nel suo complesso elettricamente neutro.

I raggi degli atomi, considerati in prima approssimazione di forma sferica, sono dell'ordine di 10^{-8} cm, e quelli dei nuclei dell'ordine di $10^{-12} \div 10^{-13}$ cm; pertanto meno di un bilionesimo del volume dell'atomo è occupato da materia, e la struttura atomica può considerarsi una *struttura vuota* (4).

Il modello atomico di Rutherford, che considera gli elettroni in moto attorno al nucleo, è un modello dinamico, e non potrebbe immaginarsi per l'atomo un modello statico, perché un sistema di cariche elettriche ferme non può essere in equilibrio (5).

Ma questo modello dinamico era in disaccordo con la teoria elettromagnetica classica, unica esistente quando Rutherford propose il suo modello atomico: infatti tale teoria, nelle estensioni fatte da H. Lorentz agli elettroni, prevede che un elettrone che si muove nell'atomo irradi energia sotto forma di onde elettromagnetiche, e ciò è in disaccordo con la stabilità degli atomi (6).

1-2 Interpretazione quantistica dell'atomo di idrogeno.

Fu N. Bohr che nel 1913 fornì al modello atomico di Rutherford quelle basi teoriche che gli mancavano e che hanno costituito il punto di partenza del vertiginoso progresso scientifico degli ultimi cinquanta anni.

---

(3) La carica elettrica elementare, sia essa positiva o negativa, vale, a meno del segno,

$$4{,}802 \cdot 10^{-10} \text{ unità elettrostatiche}$$

pari a

$$1{,}602 \cdot 10^{-19} \text{ coulomb}$$

Diamo il valore della carica in queste due unità perché ambedue ci saranno necessarie nel seguito.

(4) A questa conclusione era giunto fin dal 1903 P. Lenard, partendo dalla constatazione che un fascio di elettroni (raggi catodici) può attraversare sottilissimi fogli metallici.

(5) S. Earnshaw aveva mostrato che particelle in quiete in un mezzo elastico (cioè non rigido) non possono essere mantenute in equilibrio mediante forze agenti con la legge dell'inverso del quadrato delle distanze: J. Maxwell dimostrò la validità del teorema anche nel caso di particelle cariche elettricamente.

(6) Se l'elettrone emettesse onde elettromagnetiche durante il suo moto, diminuirebbe continuamente il suo contenuto di energia ed il raggio della sua orbita, e ciò lo porterebbe a cadere sul nucleo, seguendo un moto a spirale, in un tempo brevissimo, dell'ordine di 10^{-11} secondi.

Egli partendo dall'ammissione che nell'atomo gli elettroni sono in moto ma non irradiano necessariamente energia, ipotizzò che, in contrasto con la teoria elettromagnetica classica, esistessero alcuni *stati,* fra gli infiniti possibili, nei quali l'elettrone potesse muoversi senza emettere energia, conservando cioè costante la sua energia totale (energia cinetica + energia potenziale). Questi *stati* furono indicati col nome di *stati stazionari.*

Bohr postulò che la condizione perché un elettrone muovendosi su un'orbita non emetta energia, sia cioè in uno stato stazionario, è che il valore del momento angolare (7) dell'elettrone che percorre l'orbita sia un multiplo intero della grandella $h/2\pi$ (h costante di Planck $= 6{,}625 \cdot 10^{-27}$ *erg. sec*) (8). Questa condizione implica che il momento angolare dell'elettrone non può assumere tutti i valori possibili, ma soltanto alcuni; e imporre questa limitazione significa *quantizzare* il momento angolare; questo può variare perciò solo per *quanti,* multipli interi di un valore minimo ($h/2\pi$) (9).

Indicando con m la massa dell'elettrone, con v la velocità, con r il raggio dell'orbita, ammessa circolare, la quantizzazione del momento angolare è espressa (10) secondo Bohr, dalla

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \tag{1}$$

nella quale n può assumere i valori interi $1, 2, 3, 4, \ldots$

(7) Il valore *(modulo)* del momento angolare di un punto materiale di massa m che ruota lungo una circonferenza di raggio r, con velocità v, è dato dal prodotto mvr; cioè dal prodotto del raggio per la quantità di moto (mv).

(8) Questo postulato è di grande importanza perché attribuisce all'elettrone la possibilità teorica di ruotare indefinitamente attorno al nucleo senza diminuire la sua energia (cioè senza emettere radiazione); sul significato della costante h si tornerà nel seguito.

(9) Ogni volta che una grandezza può assumere soltanto valori discontinui, si dice che essa è *quantizzata*: così, ad esempio, una quantità di elettricità è una grandezza *quantizzata* perché può assumere soltanto valori multipli della carica dell'elettrone, che in questo caso rappresenta il valore minimo permesso di carica elettrica, cioè il *quanto* di elettricità. Naturalmente su scala macroscopica la quantizzazione può sfuggire alla osservazione.

(10) In seguito, nell'applicazione all'atomo dei principi della teoria ondulatoria, apparirà il particolare significato della (1); per Bohr la (1) è soltanto la condizione matematica da imporre perché l'elettrone sia in uno stato stazionario.

Aggiungiamo ancora che se nella trattazione dell'atomo di Bohr si assumesse forma ellittica per l'orbita percorsa dall'elettrone, i successivi calcoli sarebbero più lunghi, ma si arriverebbe agli stessi risultati essenziali ai quali si giunge ammettendo l'orbita circolare. Vedremo che è invece essenziale ammettere l'ellitticità dell'orbita per trattare della struttura elettronica di atomi polielettronici.

Serviamoci ora della (1) per la trattazione quantistica, secondo Bohr, dell'atomo più semplice: quello di idrogeno. Per l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno che ruota attorno al nucleo, deve essere soddisfatta la condizione che il valore della forza coulombiana (e^2/r^2) che attrae l'elettrone (negativo) verso il nucleo (positivo) sia uguale a quello della forza di inerzia (mv^2/r) diretta lungo il raggio e volta verso l'esterno, che tende ad allontanarlo dal nucleo stesso; cioè

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{2}$$

Dalla (1) si ricava $r = \dfrac{nh}{2\pi mv}$ cioè $r^2 = \dfrac{n^2h^2}{4\pi^2m^2v^2}$; sostituendo questa espressione di r^2 nella (2) si ha

$$\frac{4\pi^2m^2e^2v^2}{n^2h^2} = \frac{mv^2}{r}$$

da cui

$$r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2me^2} \tag{3}$$

espressione nella quale non compare più la velocità dell'elettrone, e che mostra come, in conseguenza della (1), risultano quantizzati anche i raggi delle orbite dell'elettrone dell'atomo di idrogeno corrispondenti ai possibili stati stazionari ([11]). Infatti poiché n può assumere soltanto i valori interi $1, 2, 3, 4, \ldots$ i corrispondenti valori di r saranno, per la (3),

([12])

$$n = 1; \quad r = 1^2 \frac{(6{,}625 \cdot 10^{-27})^2}{4\pi^2 \cdot (9{,}11 \cdot 10^{-28})\,(4{,}80 \cdot 10^{-10})^2} = 0{,}53 \cdot 10^{-8}\ cm = 0{,}53\ \text{Å}$$

$$n = 2; \quad r = 2^2 \cdot 0{,}53 = 2{,}12\ \text{Å}$$

$$n = 3; \quad r = 3^2 \cdot 0{,}53 = 4{,}77\ \text{Å}$$

etc.

([11]) Indicheremo nel seguito col nome di *stato stazionario* (dell'elettrone) anche l'orbita ad esso relativa.

([12]) Nel campo delle dimensioni atomiche o molecolari, l'unità normalmente usata è l'Angstrom, abbreviata *Å*, che vale 10^{-8} *cm*: $1\ \text{Å} = 10^{-8}\ cm$.

Perciò l'unico elettrone presente nell'atomo di idrogeno potrà ruotare o a distanza di *0,53 Å* dal nucleo, o di *2,12 Å* o di *4,77 Å* (Fig. 1) etc.; le superficie sferiche corrispondenti a questi raggi sono *stati stazionari,* e sono gli unici stati permessi all'elettrone dell'atomo di idrogeno.

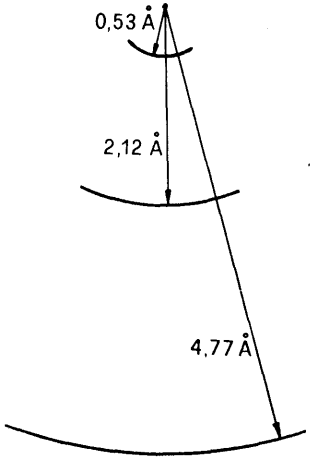


Fig. 1 — Raggi delle orbite di Bohr, corrispondenti ad $n=1$, $n=2$, $n=3$, per l'atomo di idrogeno

Ad ogni orbita corrisponde un definito valore dell'energia dell'elettrone che la percorre, anche essa quantizzata.

L'elettrone dell'atomo di idrogeno che percorre un'orbita (di raggio r) attorno al nucleo (di carica $+e$) possiede un'energia potenziale (V), dovuta alla posizione dell'elettrone nel campo elettrostatico del nucleo, ed una energia cinetica (T) dovuta al moto.

L'energia totale dell'elettrone è la somma di queste due energie. L'energia potenziale ([13]) è data da

$$V = -\frac{e^2}{r} \tag{4}$$

e l'energia cinetica vale

$$T = \frac{m v^2}{2} \tag{4'}$$

([13]) L'energia potenziale di un elettrone viene definita in riferimento ad un arbitrario *zero* di energia potenziale: si assume come energia *zero* quella dell'elettrone a distanza infinita dal nucleo. Nel passaggio di un elettrone da distanza infinita a distanza r dal nucleo l'energia potenziale dell'elettrone diminuisce, e ciò spiega il significato del segno negativo nella (4).

L'energia cinetica T può essere espressa in modo più conveniente servendosi della (2); da questa si ha:

$$\frac{e^2}{r} = mv^2$$

e quindi la (4') può scriversi

$$T = \frac{e^2}{2r} \tag{5}$$

In base alle (4) e (5) l'energia totale E dell'elettrone risulta

$$E = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2r} = -\frac{e^2}{2r} \tag{6}$$

Sostituendo nella (6) l'espressione di r data in (3), si ottiene, per lo stato stazionario n,

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} \tag{7}$$

Già sappiamo che n (che indichiamo col nome di *numero quantico principale*) può assumere soltanto valori interi $(n = 1, 2, 3, 4, \ldots)$, e pertanto la (7) esprime la quantizzazione dell'energia dell'elettrone dell'atomo H. Di conseguenza, poiché l'elettrone dell'atomo di idrogeno può avere soltanto i valori di energia definiti dalla (7), cui corrispondono le *orbite* (stati stazionari) i cui raggi sono definiti dalla (3), se si fornisce energia all'elettrone che si trova ad es. sullo stato stazionario caratterizzato da $n = 1$, essa potrà essere assorbita dall'elettrone solo se è sufficiente a far *saltare* l'elettrone dal primo stato stazionario ad uno successivo ([14]). L'elettrone *eccitato* tende poi a tornare sponta-

([14]) All'aumentare del valore di n, cioè all'allontanarsi dell'elettrone dal nucleo, passando da uno stato stazionario ad uno successivo, aumenta, per la (7), il contenuto di energia dell'elettrone, e si dice che l'atomo (o l'elettrone) è *eccitato*; al limite, per n tendente all'infinito, il valore di E tende a zero. Nella tabellina a lato sono riportati i valori di energia, in *erg*, calcolati relativamente ai primi 7 valori di n per l'atomo di idrogeno.

Valore di n	Energia (*erg*)
1	$-217{,}3 \cdot 10^{-13}$
2	$-54{,}3$ »
3	$-24{,}2$ »
4	$-13{,}60$ »
5	$-8{,}70$ »
6	$-6{,}04$ »
7	$-4{,}44$ »

neamente nello stato di minore energia $(n = 1)$, riemettendo sotto forma di radiazione l'energia che aveva assorbito nell'eccitazione.

Va ora ricordato che M. Planck ed A. Einstein avevano stabilito che ad una radiazione di frequenza ν è associato un *quanto* di energia ε *(fotone)*, definito dalla

$$\varepsilon = h\nu \tag{8}$$

nella quale h è la *costante di Planck* $(h = 6{,}625 \cdot 10^{-27}\ erg \cdot sec)$. La (8) esprime il fatto che una radiazione manifesta la propria energia in modo discontinuo, per *quanti di energia* ε, e mostra la relazione fra il valore di questi e la frequenza della radiazione.

Pertanto per fornire all'elettrone energia radiante è necessario servirsi di una radiazione di frequenza opportuna: l'elettrone assorbe in tal caso il quanto di energia, *si eccita* e passa da uno stato stazionario ad un altro a maggior contenuto energetico. Nel ritorno allo stato iniziale l'elettrone eccitato riemette energia sotto forma di radiazione ([15]).

Ciò può essere visto con un certo dettaglio: nel passaggio dell'elettrone dell'atomo di idrogeno da uno stato eccitato, con numero quantico n_2 ed energia E_2, ad uno stato a minor contenuto di energia, con numero quantico n_1 $(n_1 < n_2)$ ed energia E_1 $(E_1 < E_2)$, si avrà una emissione di energia sotto forma di radiazione, con una frequenza che, in base alla relazione di Planck ed alla (7), potremo scrivere

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

([15]) Ad es.: in base ai dati della tabella della nota precedente si può calcolare la lunghezza d'onda della radiazione emessa dall'elettrone dell'atomo H, *eccitato* sullo stato $n = 2$, che torna allo stato fondamentale $n = 1$; $\varepsilon = (-54{,}3 + 217{,}3) \cdot 10^{-13}\ erg$, e, per la (8), si ha

$$163 \cdot 10^{-13} = 6{,}625 \cdot 10^{-27}\nu \quad ; \qquad \nu = 24{,}6 \cdot 10^{14}\ sec^{-1}$$

e poiché fra frequenza (ν) di una radiazione di data lunghezza d'onda (λ) e velocità della luce (c) esiste la relazione $\lambda = c/\nu$, è

$$\lambda = \frac{3 \cdot 10^{10}}{24{,}6 \cdot 10^{14}} \cong 1220\ \text{Å}$$

Abbiamo così stabilito che al salto sopra detto dell'elettrone dell'atomo H corrisponde l'emissione di una radiazione di lunghezza d'onda ~ 1220 Å.

oppure, trasformando la frequenza in *numeri d'onda* ([16]),

$$\bar{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{9}$$

e ponendo

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \tag{10}$$

la (9) può scriversi

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{11}$$

I valori di R *(costante di Rydberg)* calcolati e trovati sperimentalmente sono in ottimo accordo $(R = 109.737\ cm^{-1})$.

L'espressione (11) permette di calcolare tutte le frequenze che l'atomo di idrogeno eccitato può emettere o assorbire per il salto dell'elettrone fra due dei possibili stati stazionari di numeri quantici n_1 ed n_2.

Quando si eccita idrogeno che si trova nello stato fondamentale $n = 1$ (ad esempio mediante una opportuna scarica elettrica in idrogeno rarefatto), il numero di atomi che si eccita è enorme, ma non in tutti questi atomi l'elettrone passerà sullo stesso livello; ci sarà un gran numero di atomi eccitati in cui l'elettrone è *saltato* sul livello $n = 2$, idem sul livello $n = 3$ etc.; di conseguenza, diverso sarà anche il cammino percorso dagli elettroni dei vari atomi per tornare allo stato fondamentale (quello a più basso contenuto energetico, con $n = 1$), e si avrà l'emissione contemporanea, da parte degli atomi diversamente eccitati, di diverse frequenze che nel loro insieme costituiscono uno *spettro* (fig. 2).

([16]) Normalmente in spettroscopia le frequenze vengono espresse in *numeri d'onda* ($\bar{\nu}$): questi esprimono il numero di lunghezze d'onda (λ) contenute in 1 cm, e quindi $\bar{\nu} = 1/\lambda$; poiché d'altra parte la frequenza (ν) di una radiazione è data dal numero di lunghezze d'onda contenuto nello spazio percorso dalla radiazione in 1 secondo, cioè $\nu = c/\lambda$, ove c rappresenta la velocità di propagazione della luce $(c \cong 3 \cdot 10^{10}\ cm/sec)$, si ha $\bar{\nu} = \nu/c$.

La spettroscopia costituisce un importantissimo mezzo di indagine per lo studio della struttura elettronica degli atomi ([17]).

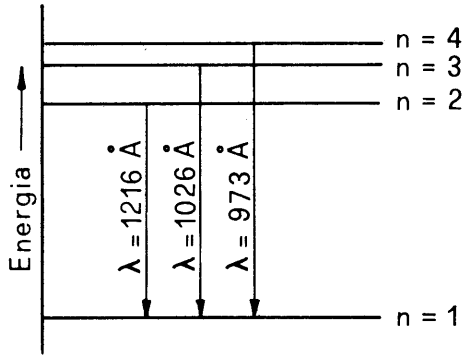


Fig. 2 — Parte dello spettro di emissione dell'atomo di idrogeno, corrispondente ai *salti* $n = 4 \rightarrow n = 1$; $n = 3 \rightarrow n = 1$; $n = 2 \rightarrow n = 1$. A questi *salti* corrispondono sullo spettro tre righe, in corrispondenza delle lunghezze d'onda riportate in figura.

Nel 1885, prima cioè di ogni ragionevole conoscenza sulla costituzione dell'atomo, il fisico svizzero J. Balmer aveva trovato una relazione empirica fra le varie frequenze dello spettro ottenuto da idrogeno sottoposto a scariche elettriche; ha del meraviglioso osservare che tale relazione empirica, alla quale egli arrivò per così dire a posteriori, è esattamente la (11), ottenuta circa 30 anni dopo con deduzioni logiche. Naturalmente Balmer non poté giustificare il valore numerico della costante R da lui ottenuto empiricamente, interpretabile invece in base alla (10).

1-3 Completamenti successivi della quantizzazione di Bohr

La teoria di Bohr si mostrò presto insufficiente nei riguardi del comportamento spettroscopico di atomi più complessi dell'atomo H, contenenti cioè più di un elettrone; negli spettri di questi atomi si rilevarono infatti aggruppamenti di righe vicinissime fra loro *(multipletti)*, non interpretabili in base al modello atomico di Bohr.

Una spiegazione della esistenza dei multipletti fu trovata da A. Sommerfeld, il quale (1915) applicando agli elettroni degli atomi le leggi di Keplero, ipotizzò

([17]) Infatti mediante gli spettri si determinano i valori delle frequenze emesse (o assorbite) dalle specie chimiche cui gli spettri si riferiscono; la (8) consente poi di passare dai valori delle frequenze a quelli delle energie delle radiazioni, e queste rappresentano le differenze di energie fra i possibili stati stazionari degli elettroni negli atomi. Quest'ultimo dato è di straordinaria importanza teorica e pratica, perché condiziona, come vedremo, le proprietà chimico-fisiche delle specie chimiche.

che nell'atomo l'elettrone percorresse orbite ellittiche di cui il nucleo occupa uno dei fuochi, e quantizzò questo nuovo sistema analogamente a quanto aveva fatto Bohr per il suo sistema con orbite circolari. La sostituzione di orbite circolari (definite da un solo parametro: il raggio) con orbite ellittiche (definite da due parametri: ad es. i due assi) ebbe come conseguenza che nella nuova quantizzazione delle orbite elettroniche ellittiche fu necessario introdurre due numeri quantici, che indichiamo con le lettere n ed l, anziché uno soltanto, come nella quantizzazione delle orbite elettroniche circolari. I numeri quantici n ed l regolano, rispettivamente, la quantizzazione dell'asse maggiore e dell'asse minore dell'ellisse. Ambedue i numeri quantici n ed l (principalmente n) concorrono a determinare i valori quantizzati delle energie, mentre è il solo numero quantico l che determina la quantizzazione dell'eccentricità (e quindi della forma) dell'ellisse che l'elettrone può percorrere nei suoi stati stazionari.

Sommerfeld mostrò che i numeri quantici n ed l non possono assumere valori a piacere, ma solo certi valori, fra loro dipendenti; per ogni valore di n, l può assumere i valori interi compresi fra 0 ed $(n-1)$:

$$n = 1, 2, 3, 4 \ldots\ldots$$

$$l = 0, 1, 2, 3 \ldots\ldots (n-1)$$

Ciò significa che per un elettrone per cui è, ad esempio, $n=2$, l può assumere i valori 0 ed 1; a questi valori dei numeri quantici corrispondono due orbite $(n=2, l=0; n=2, l=1)$ differenti per la forma ed anche (sebbene non di molto) per i valori dell'energia $(E_{2,0}; E_{2,1})$ ([18]).

([18]) E' stato detto (nota 10) che se nella trattazione di Bohr si ammette che l'elettrone dell'atomo di idrogeno percorre un'orbita ellittica anziché circolare, si arriva agli stessi risultati essenziali: in particolare l'energia dell'elettrone che percorre un'orbita ellittica è data anche essa dalla espressione (7). Poiché nella (7) non compare il numero quantico l, ciò significa che l'energia dell'elettrone dell'atomo di idrogeno è indipendente dalla eccentricità dell'ellisse, e dipende soltanto da n, cioè dalla lunghezza dell'asse principale.

Sommerfeld dimostrò che nel caso di atomi polielettronici, invece, la perturbazione del campo coulombiano del nucleo causata dalla presenza di più elettroni, fa sì che l'energia del singolo elettrone che percorre un'orbita ellittica vari, a parità di n, al variare del valore di l: essa è tanto minore quanto maggiore è l'ellitticità dell'orbita. Ciò significa che negli atomi polielettronici gli elettroni sono tanto più fortemente legati al nucleo quanto maggiore è l'ellitticità delle orbite da essi percorse.

(segue)

Secondo Bohr, invece, ad un unico numero quantico, ad esempio $n=2$, corrisponde una sola orbita, circolare, ed un unico valore di energia (E_2) per l'elettrone che la percorre.

La molteplicità prevista da Sommerfeld per i valori dell'energia (poco differenti fra loro per elettroni con stesso numero quantico n) aumenta il numero dei *salti* possibili, cioè delle righe dello spettro ([19]), che risultano assai vicine per *salti* relativi ad uno stesso numero quantico n (fig. 3).

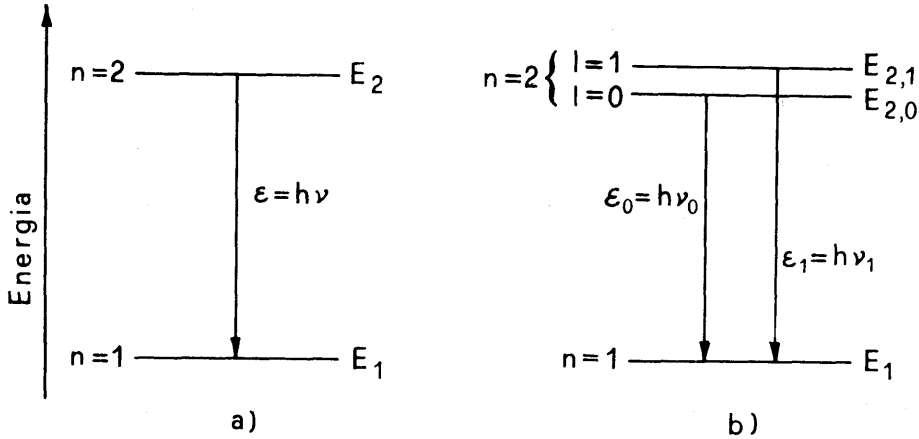
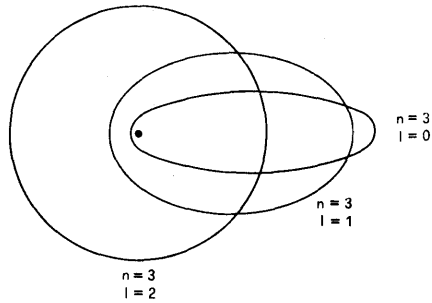


Fig. 3 — (a) Unica riga spettrale di frequenza ν (secondo Bohr). (b) Doppietto di frequenze ν_0 e ν_1 (sec. Sommerfeld).

Aggiungiamo ancora che per un elettrone che percorre un'orbita ellittica di asse maggiore a e di asse minore b, è valida la relazione $b/a=(l+1)/n$; ciò significa che, a parità di n, l'orbita cui corrisponde il massimo valore di l è circolare $(a = b)$, e l'energia dell'elettrone che la percorre è massima, mentre quella cui corrisponde il valore minimo di l $(l = 0)$ è l'orbita di massima eccentricità, e l'energia dell'elettrone che la percorre è minima.



Ellitticità delle orbite relative ad $n=3$ per i tre possibili valori di l: $l=0$, $l=1$, $l=2$.

([19]) Ad esempio: nel campo spettrale fra 2000 e 10.000 Å, lo spettro di emissione del magnesio conta ~ 80 righe, quello dell'azoto ~ 500 righe, quello del ferro ~ 3000 righe, etc.

una radiazione di frequenza $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$; l'insieme di queste radiazioni costituisce lo spettro di emissione ([21]) dell'atomo.

Successivamente alla teoria quantistica di Bohr fu sviluppata una nuova teoria sulla struttura dell'atomo, nata dalla geniale intuizione di L. De Broglie della natura *ondulatoria* dell'elettrone.

L'argomento è assai complesso, e noi ci limiteremo ad accennare soltanto ad alcuni aspetti di esso e ad alcuni risultati per noi essenziali.

A. Einstein aveva enunciato nel 1923 la teoria sulla natura dualistica corpuscolare-ondulatoria della luce, che associava ad un'onda di frequenza ν un *fotone* di energia ε secondo la (8); egli aveva anche dato l'equazione di equivalenza fra massa (m) ed energia (ε)

$$\varepsilon = m c^2 \tag{12}$$

ove c è la velocità della luce.

Dalle (8) e (12) si ottiene

$$h \nu = m c^2 \tag{12'}$$

e ricordando (nota 16 di [1-2]) che $\nu = \frac{c}{\lambda}$, la (12') può scriversi

$$\lambda = \frac{h}{m c}$$

nella quale $m c$, prodotto della massa del fotone per la sua velocità, rappresenta la quantità di moto del fotone stesso.

De Broglie (1924) estese l'assunto di Einstein, relativo al fotone, dimostrando che ad ogni corpuscolo materiale di massa m in moto con velocità v è associata una radiazione la cui lunghezza d'onda è data dalla relazione

$$\lambda = \frac{h}{m v} \tag{12''}$$

([21]) Oltre lo spettro di emissione di una specie atomica esiste anche lo spettro di assorbimento di essa, costituito dall'insieme delle radiazioni che la specie atomica assorbe mediante *salti* di elettroni da livelli di energia minore a livelli di energia maggiore. Tale spettro è rivelato dalla mancanza di alcune frequenze (quelle assorbite) nello spettro della radiazione usata per eccitare detta specie atomica.

Nel 1927 C. Davisson e L. Germer applicarono i risultati teorici de De Broglie al caso di elettroni in moto in un campo elettrico: essi pensarono che se agli elettroni in moto era associata un'onda, un fascio di elettroni in moto avrebbe dovuto presentare le proprietà di una radiazione; riuscirono a dimostrare ciò sperimentalmente ([22]) e verificarono l'esattezza della relazione (12").

Successivamente, nel 1932, O. Stern provò che anche un fascio di atomi o di molecole dà luogo a fenomeni di diffrazione, come un fascio di elettroni, e dimostrò così che il concetto di *onda associata* è valido per ogni forma di materia.

Il concetto di onda associata all'elettrone è di straordinaria importanza, anche se la realtà fisica di esso ci sfugge; può essere forse reso meno astratto rife-

---

([22]) Essi dimostrarono che bombardando un cristallo di nichel con un fascio di elettroni di opportuna energia si ottenevano gli stessi effetti di diffrazione che si ottenevano con raggi X di lunghezza d'onda pari a quella calcolabile mediante la (12") per l'onda associata agli elettroni.

Una nota applicazione di questa associazione elettrone-onda elettromagnetica si ha nel microscopio elettronico, del quale diamo un cenno.

L'ingrandimento ottenibile in una osservazione microscopica è legato al valore della lunghezza d'onda (λ) della radiazione con cui viene effettuata l'osservazione; se indichiamo con d il potere risolutivo di un microscopio, cioè la distanza minima a cui è possibile distinguere due punti, esiste la relazione (di E. Abbe, 1873)

$$d = \frac{\lambda}{2\, n \sin \alpha} \qquad \text{(a)}$$

ove n rappresenta il valore dell'indice di rifrazione del mezzo, ed α l'angolo fra l'asse dell'obiettivo ed i raggi più inclinati che possono venir raccolti dall'obiettivo stesso. La (a) mostra che anche con obiettivi di grande luminosità ($n \sin \alpha$ tendente ad 1) non è possibile distinguere due punti la cui distanza sia $< \lambda/2$.

Negli usuali microscopi ottici il valore minimo di d è ~ 2500 Å, e scende a ~ 1000 Å per osservazioni compiute con luce ultravioletta ($\lambda \cong 1800$ Å).

Il grande potere risolutivo del microscopio elettronico è dovuto al fatto che la lunghezza d'onda (λ) associata ad un fascio di elettroni (che si muovono nel vuoto) può essere resa assai piccola, in base alla relazione $\lambda = h/mv$, accelerandoli con un opportuno campo elettrico, cioè aumentando a piacere (sia pure entro certi limiti) il valore della loro velocità (v). Il microscopio elettronico consiste, schematicamente, in un tubo mantenuto sotto alto vuoto, in una estremità del quale è contenuto un filamento riscaldato elettricamente che emette elettroni; questi, accelerati da un campo elettrico e focalizzati sul preparato in esame da un sistema di lenti elettrostatiche e magnetiche, lo attraversano e ne danno l'immagine su una lastra fotografica o su uno schermo fluorescente posto all'altro estremo del tubo.

Un moderno microscopio elettronico opera, sotto un vuoto dell'ordine di 10^{-6} mm di mercurio, con tensioni fino a 100.000 V, e consente poteri risolutivi massimi di ~ 5 Å, cui corrispondono 250.000/300.000 ingrandimenti.

rendosi ad alcune analogie con la più familiare onda luminosa. In un'onda di questo tipo è noto che il quadrato dell'ampiezza dell'onda in ogni punto è proporzionale alla misura dell'intensità luminosa in quel punto; se pensiamo alla luce come avente doppia natura corpuscolare-ondulatoria (Einstein), l'intensità luminosa è anche concepibile come proporzionale alla probabilità di trovare in quel punto il fotone ([23]).

Estendendo quanto ora detto al caso elettrone-onda associata, possiamo considerare quest'ultima come una *onda di probabilità,* tale cioè che il quadrato dell'ampiezza in ogni suo punto è proporzionale al valore della probabilità di trovare in quel punto l'elettrone; ciò significa che l'onda di probabilità è anche *un'onda di densità di elettricità,* perché i punti ove è maggiore la probabilità di trovare l'elettrone saranno anche i punti di maggior densità di carica elettrica.

L'elettrone, entità ben definita nella teoria quantistica, perde la sua individualità nella teoria ondulatoria, nella quale risulta *delocalizzato* in un'onda di probabilità.

Con l'introduzione di questi nuovi concetti, il generico elettrone di un atomo, ad esempio l'unico elettrone dell'atomo di idrogeno, non è più una particella che ruota attorno al nucleo su un'orbita ben individuata, ma va considerato come elettricità delocalizzata in un'onda che, in base al valore del quadrato dell'ampiezza in ogni suo punto, consente di conoscere la probabilità che l'elettrone si trovi in quel punto.

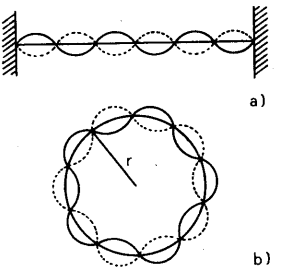
Benché le premesse allo studio dell'atomo con la teoria ondulatoria siano totalmente diverse da quelle viste nel caso della teoria quantistica di Bohr, pure vedremo che le due teorie portano a molti risultati comuni.

Vediamo subito un primo fondamentale punto di incontro delle due teorie.

L'onda associata ad un elettrone, che si muove circolarmente attorno ad un nucleo, è un'onda stazionaria ([24]) comprendente un numero intero *(n)* di lun-

([23]) Maggiore è la intensità luminosa in un punto, maggiore è la probabilità di trovare in quel punto il fotone che, per così dire, costituisce l'essenza dell'energia luminosa.

([24]) Se un mezzo limitato è suscettibile di propagare delle onde, si possono stabilire in questo mezzo delle vibrazioni la cui configurazione non varia col tempo e che prendono il nome di *onde stazionarie* (in fig. a è riportato il ben noto esempio di onde stazionarie che si stabiliscono in una corda vibrante fissata alle estremità). Se immaginiamo ora una corda sede di un treno di onde stazionarie, chiusa su sé stessa come in fig. b, si ha



(segue)

ghezze d'onda (λ); indicando con r la distanza media fra il nucleo ed il treno d'onde (ammesso circolare), si potrà scrivere

$$2\pi r = n\lambda$$

e per la (12'')

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

od anche

$$m v r = n \frac{h}{2\pi} \tag{13}$$

La (13) che è stata ottenuta ammettendo la natura ondulatoria dell'elettrone, esprime anche la condizione di quantizzazione che abbiamo visto introdotta da Bohr [1-2]; questa coincidenza rappresenta un primo punto di contatto, estremamente importante, fra teoria ondulatoria e teoria quantistica.

1 - 5 Equazione di Schrödinger [25]

Nei fenomeni ondulatori di qualsivoglia natura è fondamentale la conoscenza dell'*equazione d'onda,* dell'equazione cioè che descrive l'ampiezza dell'onda stessa in funzione del tempo e della distanza da un punto stabilito come origine dell'onda.

Nel caso di onde stazionarie, l'ampiezza dell'onda in ciascun punto è costante nel tempo, e quindi essa è funzione soltanto della distanza; di conseguenza nell'equazione di un'onda stazionaria non compare il parametro *tempo,* ma solo quello *distanza.*

In meccanica classica un'onda stazionaria che si sviluppa lungo l'asse x è descritta dall'equazione differenziale

$$\frac{d^2 f(x)}{d x^2} = - \frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \tag{14}$$

una configurazione che può assumersi come immagine dell'onda associata ad un elettrone di un atomo, che ruoti circolarmente, la cui λ, perché l'onda sia costantemente in fase, deve essere un sottomultiplo intero della lunghezza della circonferenza immaginaria relativa al treno di onde.

[25] La prima parte del paragrafo, dedicata ad una schematica dimostrazione della equazione di Schrödinger, non è indispensabile per l'intelligenza della parte successiva.

nella quale λ è la lunghezza d'onda dell'onda stazionaria considerata, ed x è la distanza dall'origine.

Applicando la (14) al caso di una corda vibrante, fissata in due punti lungo l'asse x, e integrando fra tali punti, si ottiene, per la funzione d'onda $f(x)$, l'espressione

$$f(x) = A \sin 2\pi \frac{x}{\lambda} \tag{15}$$

nella quale $f(x)$ rappresenta l'ampiezza dell'onda alla distanza x, e la costante A è il valore dell'ampiezza massima dell'onda stazionaria considerata ([26]).

Introducendo nella (14) in luogo di λ il valore di questo ricavato dalla (12''), $\lambda = \dfrac{h}{m\,v}$, si ottiene

$$\frac{d^2\,\psi(x)}{d\,x^2} = -\frac{4\pi^2\,m^2\,v^2}{h^2}\,\psi(x) \tag{16}$$

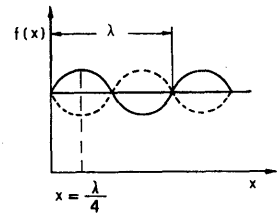
nella quale $\psi(x)$ rappresenta l'ampiezza, lungo l'asse x, dell'onda stazionaria associata all'elettrone.

Ricordando che l'energia cinetica dell'elettrone (T) può essere espressa secondo la (4'), $T = \frac{1}{2}\,m\,v^2$, e che l'energia totale E è la somma dell'energia potenziale V e di quella cinetica T (da cui $T = E - V$), la (16) può scriversi, in forma più conveniente per le applicazioni,

$$\frac{d^2\,\psi(x)}{d\,x^2} + \frac{8\pi^2\,m}{h^2}\,(E - V)\,\psi(x) = 0 \tag{17}$$

Considerando ora un'onda stazionaria (ψ) nelle tre dimensioni dello spazio, cioè

([26]) Dalla (15) per $x = \lambda/4$ si ha $f(x) = A$.



considerando anche le ampiezze $\psi(y)$, $\psi(z)$ lungo gli assi y e z, la (17) assume la forma

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

che usualmente si scrive

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \text{ (27)} \qquad (18)$$

La (18), introdotta nel 1926 da E. Schrödinger, è nota come *equazione di Schrödinger.*

Essa ammette dal punto di vista matematico infinite soluzioni, non tutte però accettabili dal punto di vista fisico; sono accettabili come soluzioni dell'equazione dell'onda stazionaria associata ad un elettrone, solo quelle funzioni (nel seguito saranno indicate con la lettera ψ) che soddisfano le seguenti condizioni:

1) esse e le loro derivate prime sono ad un sol valore, continue e finite in ogni punto dello spazio;

2) sono tali che $\int \psi^2 d\,v = 1$; ricordando che $\psi^2\, d\,v$ rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone nel volume infinitesimo $d\,v$, il fatto che sia 1 il valore dell'integrale indicato, esteso a tutto lo spazio, significa che in questo è certamente presente l'elettrone (se il valore della probabilità di un evento è 1, cioè il 100%, si ha la certezza dell'evento).

Queste ψ della teoria ondulatoria dell'atomo, fanno idealmente riscontro alle orbite della teoria quantistica; secondo quest'ultima l'elettrone ruota attorno al nucleo su un'orbita definita e con un determinato valore dell'energia; secondo la teoria ondulatoria, invece, l'elettrone si trova *delocalizzato* attorno al nucleo, in una definita onda stazionaria ψ cui corrisponde ugualmente un determinato valore dell'energia dell'elettrone.

Per queste analogie formali le ψ prendono comunemente il nome di *orbitali.*

Nelle espressioni matematiche di questi orbitali, compaiono tre coefficienti

(27) Il simbolo ∇^2 (operatore laplaciano) premesso ad una funzione, sta ad indicare la somma delle derivate parziali seconde della funzione rispetto alle coordinate cartesiane x, y, z:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

fra i cui valori sussistono le stesse relazioni viste per i numeri quantici n, l, m, nella trattazione quantistica [1-3]; indicando i predetti coefficienti con queste stesse lettere, è

$$n = 1, 2, 3, 4 \ldots$$

$$l = 0, 1, 2, 3 \ldots (n-1)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \pm l$$

I valori di n e di l, particolarmente di n, determinano l'energia dell'orbitale la cui forma invece è definita principalmente dal valore di l. Come vedremo n ed l sono i numeri quantici più significativi per considerazioni sul comportamento chimico degli atomi.

Il valore del numero quantico m determina, analogamente al corrispondente m della trattazione quantistica, gli orientamenti possibili dell'orbitale rispetto ad un campo di forze esterno all'atomo di cui l'orbitale fa parte, ma la sua importanza in chimica va oltre gli scopi della nostra trattazione elementare.

Il generico orbitale ψ con numeri quantici di valore n, l, m, si scrive dando tali valori come indici, nell'ordine n, l, m : ψ_{nlm}. Ad esempio un orbitale con $n=2$, $l=1$, $m=0$ si scriverà ψ_{210} ([28]).

Aggiungiamo ancora che corrispondentemente ai diversi valori che può assumere l, gli orbitali relativi vengono indicati convenzionalmente con le seguenti lettere ([29]):

orbitali con $l=0$	orbitali s
orbitali con $l=1$	orbitali p
orbitali con $l=2$	orbitali d
orbitali con $l=3$	orbitali f

In tab. 2 sono riportati gli orbitali possibili per $n=1$, $n=2$, $n=3$.

Successivi sviluppi teorici portarono P. Dirac ad introdurre un quarto coefficiente anch'esso formalmente identico al già visto numero quantico di spin ($m_s = \pm \frac{1}{2}$).

([28]) Si legge ψ due, uno, zero.

([29]) Ci si limita a considerare per l soltanto i valori $0, 1, 2, 3$ perché nel seguito non avremo occasione di riferirci a valori di l maggiori di 3.

Tab. 2

I			II	III	IV
n	l	m			
1	0	0	ψ_{100}	1 orbitale ψ_{1s}	1
2	0	0	ψ_{200}	1 orbitale ψ_{2s}	4
	1	-1	ψ_{21-1}	3 orbitali ψ_{2p}	
		0	ψ_{210}		
		$+1$	ψ_{211}		
3	0	0	ψ_{300}	1 orbitale ψ_{3s}	9
	1	-1	ψ_{31-1}	3 orbitali ψ_{3p}	
		0	ψ_{310}		
		$+1$	ψ_{311}		
	2	-2	ψ_{32-2}	5 orbitali ψ_{3d}	
		-1	ψ_{32-1}		
		0	ψ_{320}		
		$+1$	ψ_{321}		
		$+2$	ψ_{322}		

I) Valori dei numeri quantici
II) Orbitali possibili per ciascun valore di n
III) Numero e tipo degli orbitali possibili per ciascun valore di n
IV) Numero totale di orbitali possibili per ciascun valore di n.

La coincidenza, sia pure soltanto formale, fra i valori possibili dei numeri quantici della teoria quantistica dell'atomo e quelli della teoria ondulatoria, costituisce un secondo punto di contatto fra le due teorie.

Nonostante ciò le due teorie sono concettualmente e profondamente diverse: nel modello di Bohr dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale era definita con esattezza [1-2] la distanza dell'elettrone dal nucleo: *0,53 Å*; nel modello ondulatorio non esiste più l'elettrone come particella: esso è descritto come delocalizzato su un'onda stazionaria, che può pensarsi come una nube

di elettricità, in ogni punto della quale esiste una certa densità di elettricità proporzionale alla probabilità di trovare in quel punto l'elettrone. Nel modello ondulatorio dell'elettrone, non si può perciò parlare di distanza dell'elettrone dal nucleo, ma di distanza dal nucleo alla quale è massima la probabilità di trovare l'elettrone.

Accenniamo ora a come possa determinarsi tale probabilità massima nel caso dell'elettrone dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale.

Fra le soluzioni dell'equazione d'onda di Schrödinger associata all'elettrone dell'atomo di idrogeno, esiste la funzione d'onda ψ_{100} $(n=1;\ l=0;\ m=0)$ alla quale corrisponde un minimo di energia; questa è l'orbitale ψ_{1s}, dell'elettrone dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale, ed è rappresentato dalla espressione

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-r/a}}{a^{3/2}} \tag{19}$$

ove r è la distanza media dell'elettrone dal nucleo, ed a è una costante

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$$

che vale [1-2] $a = 0{,}53$ Å.

Dalla (19) risulta che il valore della ψ_{1s} è funzione soltanto della distanza dell'elettrone dal nucleo; poiché [1-4] il valore che assume $(\psi_{1s})^2$ ad una distanza r è una misura della probabilità di trovare l'elettrone a tale distanza, per ogni valore di r esiste una superficie sferica di raggio uguale a tale valore, e con centro nel nucleo dell'atomo di idrogeno, che è il luogo dei punti nei quali esiste uguale probabilità di trovare l'elettrone.

Definendo ora come probabilità radiale π_0 la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio compreso fra la sfera di raggio r e quella di raggio $r + dr$ ([30]),

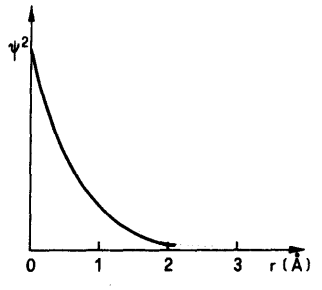


Fig. a

([30]) Si noti che allontanandosi dal nucleo la probabilità π $(\pi = \psi^2 dv)$ di trovare l'elettrone nel volume dv diminuisce continuamente (fig. a), mentre la probabilità radiale π_0 passa per un massimo (fig. 4); quest'ultimo andamento è intuibile se si considera che all'aumentare di r diminuisce la probabilità di trovare l'elettrone nel volume dv, ma aumenta il volume compreso fra le sfere di raggio r ed $r + dr$.

e riportando tale probabilità in funzione del valore di r, si ottiene il diagramma della fig. 4, dal quale risulta che tale probabilità è massima ad una distanza dal nucleo pari a *0,53 Å*.

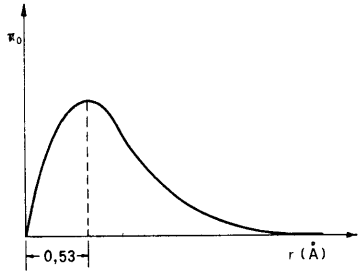


Fig. 4 — Probabilità radiale π_0 ($\pi_0 = 4\,\pi\, r^2\, \psi^2$) di trovare l'elettrone ad una distanza r dal nucleo (r è dato in *Å*).

Tale valore coincide con quello trovato da Bohr per il raggio dell'orbita percorsa dall'elettrone dell'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale.

Abbiamo così ancora una coincidenza di risultati fra le due teorie quantistica ed ondulatoria; ma in realtà la differenza concettuale fra questi due risultati numericamente uguali è profonda: in un caso si afferma che l'elettrone *si trova* ad una distanza di *0,53 Å* dal nucleo, nell'altro si afferma che *0,53 Å* è la distanza alla quale è massima la *probabilità di trovare* l'elettrone.

Il probabilismo della meccanica ondulatoria in confronto al rigido determinismo della meccanica classica ([31]) rappresenta la linea di separazione fra fisica classica e fisica moderna, e trova la sua espressione quantitativa nel *principio di indeterminazione* di W. Heisenberg (1927): non è possibile determinare esattamente e contemporaneamente posizione e quantità di moto di un corpuscolo; se questo si muove lungo una retta r, e possiede una quantità di moto p, il prodotto delle incertezze delle due determinazioni è $\Delta p \cdot \Delta r \geqq \frac{h}{2\pi}$ (h, costante di Planck) ([32]).

([31]) La meccanica classica, note la posizione e la velocità di un punto materiale ad un certo istante, afferma di poterne calcolare esattamente posizione e velocità ad ogni altro istante.

([32]) Se si tiene conto del piccolissimo valore numerico della costante di Planck ($6{,}625 \cdot 10^{-27}$) si comprende come il principio di indeterminazione, fondamentale nel campo dei corpuscoli elementari, perde importanza nel mondo macroscopico.

1 - 6 Forme degli orbitali

E' stato detto che dal valore del numero quantico l dipende la forma dell'orbitale ψ nello spazio. Però quello che interessa di più conoscere per scopi chimici non è la forma dell'orbitale ψ ma la forma della funzione (ricavata da ψ) che dà la probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio: essa infatti descrive forma e densità elettronica della *nube di elettricità* corrispondente ad un elettrone che si trova sull'orbitale ψ, e sono appunto queste *nubi* che troveremo alla base dei legami chimici.

Orbitali s ($l=0$). Abbiamo visto che la trattazione ondulatoria dell'atomo di idrogeno portava alla conclusione che la probabilità radiale di trovare nello spazio l'elettrone dell'atomo H (nel suo stato fondamentale, $n=1$, $l=0$) era massima alla distanza di *0,53 Å* dal nucleo, cioè su una superficie sferica con raggio *0,53 Å*, e centro nel nucleo.

Quanto abbiamo detto nel caso particolare dell'elettrone *1s* ([33]) dell'idrogeno può essere generalizzato per ogni elettrone *n s*, e pertanto la distribuzione di elettricità in un orbitale *s* è sempre sferica (fig. 5a).

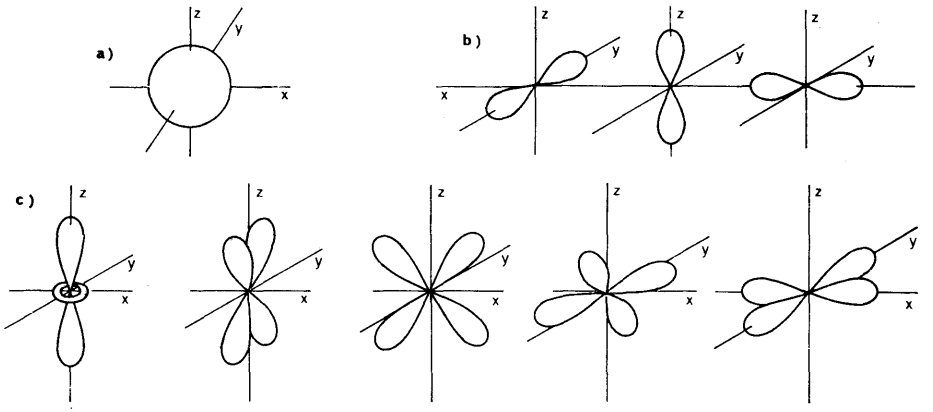


Fig. 5 — Distribuzione della carica di un elettrone
a) sull'orbitale *s* b) sui 3 orbitali *p* c) sui 5 orbitali *d*.

([33]) Spesso si indicano gli elettroni servendosi degli indici degli orbitali che essi occupano: così un elettrone che occupa l'orbitale ψ_{2s} si dice essere un elettrone *2s*.

Orbitali p ($l=1$). Gli orbitali p possibili (tab. 2) sono sempre in numero di 3, perché ad $l=1$ corrispondono per m i tre valori $m=1$, $m=0$, $m=-1$, e quindi per un generico numero quantico principale $n \geq 2$ gli orbitali p sono

$$\psi_{n,1,1} \qquad \psi_{n,1,0} \qquad \psi_{n,1,-1}$$

Il calcolo relativo alla distribuzione angolare della carica dell'elettrone sugli orbitali p, porta ad attribuire ad essi le 3 forme, ortogonali tra loro, di figura 5b.

Si è ripetuto più volte che i numeri quantici che determinano il valore dell'energia di un orbitale ([34]) sono n ed l; poiché allora i tre orbitali p relativi ad uno stesso n hanno sempre uguali i valori di n e di l, essi sono isoenergetici: orbitali di stessa energia vengono indicati con il nome di *degeneri,* e pertanto si usa dire che il livello p è *3 volte degenere.*

Orbitali d ($l=2$). Gli orbitali d possibili sono sempre in numero di 5, perché (tabella 2) ad $l=2$ corrispondono 5 valori di m: $2, 1, 0, -1, -2$; pertanto per un qualsiasi valore del numero quantico principale $n \geq 3$ gli orbitali d saranno

$$\psi_{n,2,2} \qquad \psi_{n,2,1} \qquad \psi_{n,2,0} \qquad \psi_{n,2,-1} \qquad \psi_{n,2,-2}$$

Le forme calcolate per la distribuzione della carica di un elettrone su un orbitale d sono riportate in figura 5c.

I cinque possibili orbitali d (analogamente a quanto detto per i tre orbitali p) hanno stessa energia e pertanto si dice che gli orbitali d sono *5 volte degeneri.*

Trascuriamo di illustrare i successivi orbitali f, perché non avremo occasione di riferirci ad essi nel seguito.

In queste ultime considerazioni ci siamo essenzialmente interessati della forma e dell'energia degli orbitali in generale; rivolgiamo ora la nostra attenzione agli elettroni che possono occupare tali orbitali, e che sappiamo essere definiti ciascuno dai quattro numeri quantici n, l, m, m_s.

Poiché il principio di Pauli [1-3] esclude che in uno stesso atomo possano esistere due (o più) elettroni con i quattro numeri quantici uguali, ne consegue che un qualsiasi orbitale $\psi_{n,l,m}$ può essere occupato al massimo da due elettroni,

([34]) In realtà l'energia è riferita all'elettrone che occupa l'orbitale: tuttavia si usa parlare anche di *energia di un orbitale,* intesa come energia dell'elettrone che occupa quell'orbitale.

i quali hanno necessariamente uguali i 3 numeri quantici n, l, m, e differiscono soltanto per il valore di m_s ($m_s = \pm 1/2$): i due elettroni che possono esistere sull'orbitale ψ_{nlm} sono perciò $e_{n,l,m,1/2}$, $e_{n,l,m,-1/2}$.

Pertanto un orbitale può essere

a) non occupato ([35])

b) occupato da un elettrone

c) occupato da due elettroni.

Riferendoci alla tabella 2 dalla quale risulta che gli orbitali che possono esistere in corrispondenza ai valori di n sono: uno se $n=1$, quattro se $n=2$, nove se $n=3$ ([36]), cioè in generale n^2, e ricordando che su ciascun orbitale possono esistere al massimo 2 elettroni, concludiamo che il numero massimo di elettroni che in un atomo polielettronico può occupare il livello ([37]) con numero quantico principale n, è $2n^2$ ([38]), risultato questo già incontrato nella trattazione quantistica.

1-7 Energia degli orbitali

Abbiamo più volte ripetuto che sono i valori dei numeri quantici n ed l che determinano il valore dell'energia dell'orbitale, cioè dell'energia degli eventuali elettroni (uno oppure due) su esso presenti.

Per ciascuna specie atomica sono ben determinati i valori delle energie dei diversi orbitali, cioè degli elettroni su essi presenti; tali valori variano però da atomo ad atomo per elettroni di stesso valore di n e di l: così un elettrone $2p$ presente in un atomo di ossigeno, ad esempio, ha energia diversa da quella di

---

([35]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto, anche se ovvio, che l'orbitale in sé non ha un significato reale: esso l'acquista solo se è occupato almeno da un elettrone, altrimenti rappresenta soltanto una possibilità. Così il generico orbitale ψ_{nlm} esiste in un atomo soltanto e finché in quell'atomo esiste almeno un elettrone con numeri quantici n, l, m (oltre beninteso il quarto numero quantico m_s che però per il nostro ragionamento non interessa).

([36]) Talvolta gli orbitali con $n = 1$, $n = 2$, $n = 3, \ldots$ etc., vengono indicati con le lettere $K, L, M, \ldots$ etc.

([37]) Di frequente si usa la dizione *livello energetico* o semplicemente *livello* per indicare un generico stato energetico di un elettrone in un atomo.

([38]) Cioè 2 sul livello $n = 1$; 8 sul livello $n = 2$; 18 sul livello $n = 3$ etc. Ad esempio nell'atomo di neon esistono 10 elettroni: di questi, 2 occupano il livello $n = 1$ ed 8 il livello $n = 2$.

un elettrone *2p* presente in un atomo di zinco. Ciò è comprensibile considerando che in atomi diversi è diversa la carica nucleare e quindi il campo elettrico ad essa dovuto, è diverso il numero di elettroni e quindi le azioni repulsive fra essi, sono diverse infine le distanze dal nucleo di elettroni con stessi valori di n e di l.

Tuttavia mentre i valori delle energie dei successivi livelli energetici (orbitali) sono diversi da atomo ad atomo, l'ordine di tali valori di energie presenta regolarità.

Il diagramma dal quale risulta il valore delle energie dei successivi livelli energetici per ciascuna specie atomica è piuttosto complesso e riuscirebbe poco chiaro al livello della nostra trattazione; diamo perciò, in fig. 6, un diagramma

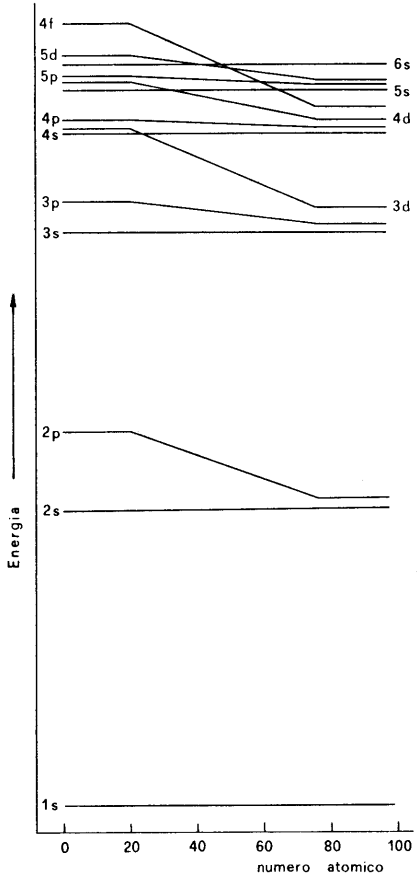


Fig. 6 — Ordine dei valori delle energie dei successivi livelli elettronici degli atomi, in funzione del numero atomico.

semplificato, nel quale risulta, in funzione del numero atomico ([39]), soltanto l'ordine crescente delle energie dei successivi livelli atomici.

1 - 8 Principio della massima molteplicità

Tale principio (F. Hund, 1925) afferma che se più elettroni occupano orbitali degeneri, essi si distribuiscono, con spin paralleli, sul numero massimo possibile di questi.

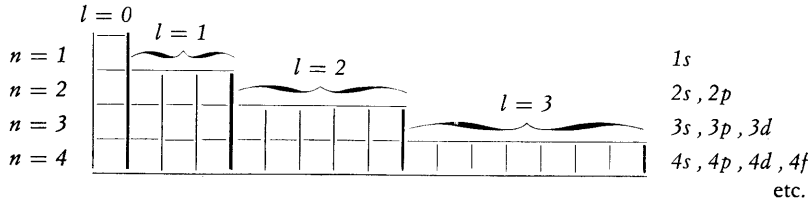
Ad esempio nell'atomo di azoto, che contiene 7 elettroni, esistono 3 elettroni *2p* che occupano il livello ψ_{2p} che sappiano essere tre volte degenere: orbene, indicando con tre quadratini adiacenti i 3 orbitali degeneri ([40]) la distribuzione degli elettroni, secondo il principio di Hund, deve essere [↑|↑|↑] e non, ad esempio, [↑↓|↑|] ; così nell'atomo di ossigeno nel quale esistono 8 elettroni, di cui 4 sono elettroni *2p*, è [↑↓|↑|↑] , e non, ad esempio, [↑↓|↑↓|] , etc.

Il principio di Hund esprime un caso particolare del principio generale della tendenza di ogni sistema ad assumere lo stato di minima energia: dire infatti che tre elettroni *2p* assumono lo stato [↑|↑|↑] e non, ad esempio

---

([39]) Il numero atomico esprime il numero di cariche positive presenti nel nucleo, e quindi anche quello degli elettroni presenti nell'atomo.

([40]) E' usuale rappresentare un orbitale con un quadratino, e un elettrone che si trovi sull'orbitale con una freccia verticale, interna al quadratino, e con i due possibili versi ↓ oppure ↑. Le freccie possono avere due versi opposti per indicare che lo spin di un elettrone può avere valore positivo o negativo ($m_s = \pm 1/2$); non c'è però alcuna convenzione che leghi il verso della freccia col segno dello spin. Se su un orbitale ψ_{nlm} esistono due elettroni, essi, per il principio di Pauli, non possono essere caratterizzati da 4 numeri quantici uguali, e poiché i numeri quantici n, l, m sono ovviamente uguali, dovranno essere diversi i valori del quarto numero quantico m_s: $+ 1/2$ per un elettrone e $- 1/2$ per l'altro. Perciò un orbitale completo, cioè con 2 elettroni, sarà rappresentato da [↑↓] (oppure, indifferentemente, [↓↑]). La rappresentazione grafica degli atomi viene fatta in base allo schema:



quello $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{}$ significa dire che il primo ha un contenuto energetico minore del secondo, e quindi è il primo stato quello che il sistema assume spontaneamente ([41]).

1-9 Costruzione ideale di atomi

Un problema di grande importanza in chimica è quello di conoscere come sono distribuiti, sui possibili orbitali, gli elettroni di un determinato atomo nel suo stato fondamentale, di conoscere cioè la *configurazione elettronica* di quell'atomo nel suo stato di minima energia.

Si raggiunge lo scopo seguendo il metodo di costruire *idealmente* l'atomo ([42]); per *costruire* l'atomo di numero atomico *n,* ad esempio, si immagina di disporre di un nucleo di carica $+1$, nel campo elettrico del quale viene portato un elettrone, formando così l'atomo di numero atomico *1*; al nucleo di questo viene poi addizionato un protone ([43]) ottenendo lo ione positivo dell'atomo di numero atomico *2,* e la successiva aggiunta a questo di un elettrone genera l'atomo neutro di numero atomico *2*; al nucleo di questo si aggiunge ancora un protone (ottenendo lo ione positivo dell'atomo di numero atomico *3*) e poi un elettrone, ottenendo l'atomo neutro di numero atomico *3,* e così via fino ad ottenere l'atomo neutro di numero atomico *n*.

La configurazione che questi elettroni assumono attorno al nucleo può essere determinata in base ai seguenti punti:

a) ogni elettrone aggiunto durante l'Aufbau va ad occupare il livello di minore energia presente nello ione generato dalla precedente addizione di un protone al nucleo: l'ordine di riempimento dei successivi livelli energetici è

([41]) Si consideri che anche il principio di Pauli [1-3] affermando che non esiste lo stato $\boxed{\uparrow\uparrow}$ ma lo stato $\boxed{\uparrow\downarrow}$, afferma essenzialmente che il secondo stato ha un contenuto energetico minore del primo.

([42]) Questa costruzione ideale di un atomo viene spesso indicata con la parola tedesca *Aufbau* (= costruzione): nel seguito useremo questa dizione per ragioni di brevità.

([43]) I nuclei sono formati da *protoni,* particelle dotate di massa e di carica positiva unitaria, e da *neutroni,* particelle dotate anch'esse di massa, ma elettricamente neutre (Cap. 29). All'aumento di una unità del numero atomico corrisponde quindi l'aggiunta di un protone al nucleo. In realtà all'aumento della carica nucleare corrisponde anche un aumento del numero di neutroni presenti nei successivi nuclei, ma poiché la loro presenza non influenza il meccanismo della Aufbau, essi possono essere, ai fini dell'Aufbau stessa, ignorati.

dato in tab. 3, ove, per ciascun livello, è altresì indicato il numero di orbitali degeneri ad esso corrispondenti, ed il numero massimo di elettroni che su esso può esistere.

Tab. 3 — Ordine di riempimento dei livelli nella Aufbau

Ordine di riempimento degli orbitali	ψ_{1s}	ψ_{2s}	ψ_{2p}	ψ_{3s}	ψ_{3p}	ψ_{4s}	ψ_{3d}	ψ_{4p}	ψ_{5s}	ψ_{4d}	ψ_{5p}	ψ_{6s}	ψ_{4f}	ψ_{5d}	ψ_{6p}
Numero orbitali degeneri del livello	—	—	3	—	3	—	5	3	—	5	3	—	7	5	3
Numero massimo di elettroni presenti nel livello	2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6	2	14	10	6

La sequenza di tab. 3 rappresenta anche un ordine crescente delle energie dei livelli in essa indicati; ma, come sarà meglio chiarito nel paragrafo che segue, questo è l'ordine delle energie dei livelli man mano occupati dai successivi elettroni durante l'Aufbau, non quello dei livelli dell'atomo neutro, desumibile invece dalla fig. 6.

b) Per il principio di Pauli, in un atomo non possono esistere due o più elettroni con i 4 numeri quantici uguali; di conseguenza su uno stesso orbitale ψ_{nlm}, potranno esistere al massimo due elettroni, con spin opposto.

c) In una famiglia di orbitali degeneri, cioè con uguale valore di energia, gli elettroni si distribuiscono, con spin paralleli, sul massimo numero possibile di orbitali (Principio di Hund).

Vediamo ora, come esempio di *Aufbau,* la costruzione di un atomo di ossigeno. L'atomo di ossigeno ha una carica nucleare positiva $+8$ e pertanto nell'atomo neutro O esistono 8 elettroni attorno al nucleo.

Immagniamo di disporre di un nucleo con carica $+1$, e di porre attorno ad esso un elettrone, poi di aggiungere un protone (carica $+1$) al nucleo e successivamente un secondo elettrone, e così via, alternativamente, fino a raggiungere 8 cariche positive nel nucleo ed 8 elettroni attorno ad esso.

Tenendo presenti i punti a), b), c), determiniamo ora su quali livelli si stabiliscono i successivi elettroni aggiunti, sottintendendo che precedentemente all'aggiunta di ogni elettrone è stato aggiunto un protone (carica $+1$) al nucleo.

1° elettrone. L'orbitale a più bassa energia che può essere occupato è (tab. 3) ψ_{1s}, e su questo si dispone l'elettrone.

2° elettrone. Sempre per l'ordine di tab. 3 questo elettrone completa l'orbitale ψ_{1s}.

3° elettrone. L'orbitale ψ_{1s} è ora completo (punto b), e l'orbitale libero a più basso contenuto di energia è (tab. 3) l'orbitale ψ_{2s}; su questo si stabilisce perciò il terzo elettrone.

4° elettrone. Analogamente a quanto visto per il secondo elettrone, questo completa l'orbitale ψ_{2s}.

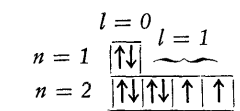
5° elettrone. Gli orbitali disponibili a più bassa energia sono ora (tab. 3) i tre orbitali degeneri ψ_{2p}: il 5° elettrone occupa uno di questi 3 orbitali possibili.

6° elettrone. Questo elettrone per il principio della massima molteplicità (punto c) va ad occupare un secondo orbitale degenere ψ_{2p} e non completa il primo.

7° elettrone. Occupa il terzo orbitale degenere ψ_{2p}.

8° elettrone. Completa uno dei tre orbitali degeneri ψ_{2p} già parzialmente occupati dal 5°, 6°, 7° elettrone.

Pertanto degli 8 elettroni presenti nell'atomo di ossigeno, due hanno occupato l'orbitale ψ_{1s}, due l'orbitale ψ_{2s}, e 4 i tre orbitali ψ_{2p}, dei quali uno è completo, e due sono occupati da un elettrone ciascuno. La configurazione elettronica dell'ossigeno può quindi essere così rappresentata:



La struttura di un atomo può essere anche *scritta* servendosi di alcune convenzioni ([44]); così per l'atomo di ossigeno è:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

([44]) Tali convenzioni sono le seguenti: gli elettroni di un atomo vengono indicati con una cifra, una lettera, ed una seconda cifra a guisa di esponente della lettera: la prima cifra indica il valore del numero quantico n, la lettera indica, con le convenzioni date in [1-5], il valore del numero quantico l, e la cifra in alto a destra indica il numero degli elettroni che esistono sul livello definito dal gruppo cifra-lettera. Così $3s^2$ (si legge tre, esse, due) indica 2 elettroni dell'orbitale $3s$ (cioè con $n = 3$, $l = 0$).

e questa grafia indica che nell'atomo di ossigeno esistono

2 elettroni sull'orbitale ψ_{1s} $(n=1\,,l=0\,:\,1s^2)$

2 elettroni sull'orbitale ψ_{2s} $(n=2\,,l=0\,:\,2s^2)$

4 elettroni sugli orbitali ψ_{2p} $(n=2\,,l=1\,:\,2p^4)$

1 - 10 Il sistema periodico degli elementi

Quanto fino ad ora si è visto sulla struttura dell'atomo ci consente di dare una base razionale al sistema periodico degli elementi, genialmente ma empiricamente impostato da D. Mendeleef circa un secolo fa (1869).

Premettiamo che, come vedremo in dettaglio nel seguito, ogni fenomeno di natura chimica è essenzialmente basato su azioni elettriche fra atomi, che perdono, acquistano, mettono a comune elettroni.

Questa premessa fa subito intuire l'esistenza di relazioni assai strette fra proprietà chimiche e struttura elettronica.

Un atomo polielettronico può essere immaginato come costituito dal nucleo attorno al quale gli elettroni sono delocalizzati in successive nubi di elettricità, di varia forma e dimensione (gli orbitali), sempre più lontane dal nucleo all'aumentare del numero quantico principale n. Gli elettroni più vicini al nucleo $(n=1)$ sono ovviamente quelli legati più fortemente ad esso, e man mano che si passa ad elettroni più esterni, la forza di tale legame diminuisce, sia per l'aumento della distanza dal nucleo, sia per l'azione di schermo ([45]) esercitata dagli elettroni sottostanti. Quindi gli elettroni più esterni di un atomo sono quelli meno fortemente legati, cioè quelli che possono essere mobilizzati con la spesa di modeste quantità di energia.

E poiché in generale le energie in giuoco nei fenomeni chimici hanno appunto valori relativamente modesti, come si vedrà nel seguito, sono essenzialmente solo gli elettroni esterni degli atomi quelli che determinano le proprietà chimiche degli atomi stessi.

Conseguenza di ciò è che atomi assai diversi per numero totale di elettroni e per dimensioni, ma con struttura elettronica esterna simile, presentano nel loro comportamento chimico analogie ben maggiori di quanto non avvenga per atomi poco differenti per numero totale di elettroni e per dimensioni, ma con struttura elettronica esterna diversa.

([45]) Gli elettroni interposti fra nucleo ed elettroni esterni tendono a respingere questi ultimi, e causano una diminuzione delle forze attrattive fra il nucleo e gli elettroni esterni stessi.

Se si ordinano i vari atomi secondo i valori crescenti del numero atomico *(Z)* a partire dall'idrogeno *(Z=1)*, e di ciascuno di essi si determina, con il metodo dell'*Aufbau*, la struttura elettronica, si manifesta una ordinata replica delle strutture elettroniche esterne: questa periodicità di struttura rappresenta la base razionale del sistema periodico stabilito da Mendeleeff, come si è detto, su basi empiriche ([46]).

Nel paragrafo precedente è stato costruito, come esempio di Aufbau, l'atomo di ossigeno; se, seguendo lo stesso schema di operazioni, si costruiscono gli atomi corrispondenti ai numeri atomici da $Z=1$ a $Z=20$, si trovano le strutture elettroniche riportate in tabella 4, ordinate secondo il criterio di « andare a capo », ogni volta che inizia il riempimento di un nuovo livello, cioè ogni volta che il numero quantico principale n aumenta di una unità.

Tab. 4 — Strutture elettroniche dei primi 20 elementi

H (z=1) $1s$	*He* (z=2) $1s^2$						
Li (z=3) $1s^2$ $2s$	*Be* (z=4) $1s^2$ $2s^2$	*B* (z=5) $1s^2$ $2s^2\,2p$	*C* (z=6) $1s^2$ $2s^2\,2p^2$	*N* (z=7) $1s^2$ $2s^2\,2p^3$	*O* (z=8) $1s^2$ $2s^2\,2p^4$	*F* (z=9) $1s^2$ $2s^2\,2p^5$	*Ne* (z=10) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$
Na (z=11) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s$	*Mg* (z=12) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2$	*Al* (z=13) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p$	*Si* (z=14) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^2$	*P* (z=15) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^3$	*S* (z=16) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^4$	*Cl* (z=17) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^5$	*Ar* (z=18) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^6$
K (z=19) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^6$ $4s$	*Ca* (z=20) $1s^2$ $2s^2\,2p^6$ $3s^2\,3p^6$ $4s^2$						

([46]) Tale sistema è ancora oggi accettabile, sebbene si preferisca, come vedremo, dare ad esso una forma diversa da quella originale, allo scopo appunto di mettere in evidenza le relazioni fra analogie di proprietà chimiche e analogie di configurazione elettronica esterna.

La costruzione dell'atomo $Z=21$ (lo scandio), successivo all'atomo Ca, pur effettuandosi in modo assolutamente analogo a quella dei primi 20 atomi, richiede alcune considerazioni. Per tale costruzione va prima aggiunto un protone all'atomo Ca, che diventa così lo ione Sc^+ ([47])

$$\underset{(Ca)}{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2} \;+\; \text{protone} \;\rightarrow\; \underset{(Sc^+)}{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d\,4s}$$

e poi un elettrone allo ione Sc^+ che forma l'atomo neutro Sc

$$\underset{(Sc)}{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d\,4s^2}$$

nel quale l'elettrone aggiunto ha occupato il livello $4s$ che è quello di più bassa energia presente nello ione Sc^+. Pertanto, benché confrontando le strutture elettroniche degli atomi Ca e Sc si abbia l'impressione che l'elettrone aggiunto passando da Ca a Sc sia andato ad occupare il livello $3d$, in realtà esso ha occupato il livello $4s$, mentre quello $3d$ viene occupato da un elettrone dell'atomo Ca, allorché questo, per aggiunta di un protone al nucleo, diventa ione Sc^+.

Che l'ultimo elettrone aggiunto nella Aufbau dell'atomo Sc vada ad occupare il livello $4s$, è confermato dal fatto che ionizzando l'atomo Sc esso perde un elettrone $4s$ e non un elettrone $3d$.

Considerazioni del tutto analoghe a quelle fatte per il passaggio $Ca \rightarrow Sc$ possono ripetersi in tutti i casi in cui nella tab. 3 si ha inversione, nel riempimento degli orbitali, rispetto all'ordine crescente del numero quantico principale ($4s \rightarrow 3d$ per $Ca \rightarrow Sc$; $5s \rightarrow 4d$ per $Sr \rightarrow Y$, etc.). Il meccanismo della Aufbau, applicato ai successivi atomi ordinati secondo il numero atomico crescente, mette in evidenza il periodico ripetersi delle strutture elettroniche esterne di detti atomi. Ciò è già visibile in tab. 4, nonostante essa comprenda soltanto un piccolo numero di atomi (da $Z=1$ a $Z=20$): H, Li, Na, K, ad esempio, hanno tutti struttura elettronica esterna costituita da un elettrone s; O, S hanno ambedue struttura elettronica esterna costituita da 6 elettroni, 2 di tipo s e 4 di tipo p, etc.

Tale periodicità diventa più evidente se si effettua l'Aufbau anche degli elementi successivi al ventesimo: si ottengono le strutture elettroniche riportate in tab. 5, in base alle quali è stata tracciata la fig. 7 (pag. 39).

([47]) La struttura elettronica dello ione Sc^+ è stata determinata sperimentalmente per via spettroscopica.

Tab. 5 — Struttura elettronica degli elementi

Numero atomico	Elemento	Numero quantico principale 1	2	3	4	5	6	7
1	*H*	1						
2	*He*	2						
3	*Li*	2	1					
4	*Be*	2	2					
5	*B*	2	3					
6	*C*	2	4					
7	*N*	2	5					
8	*O*	2	6					
9	*F*	2	7					
10	*Ne*	2	8					
11	*Na*	2	8	1				
12	*Mg*	2	8	2				
13	*Al*	2	8	3				
14	*Si*	2	8	4				
15	*P*	2	8	5				
16	*S*	2	8	6				
17	*Cl*	2	8	7				
18	*A*	2	8	8				
19	*K*	2	8	8	1			
20	*Ca*	2	8	8	2			
21	*Sc*	2	8	9	2			
22	*Ti*	2	8	10	2			
23	*V*	2	8	11	2			
24	*Cr*	2	8	13	1			
25	*Mn*	2	8	13	2			
26	*Fe*	2	8	14	2			
27	*Co*	2	8	15	2			
28	*Ni*	2	8	16	2			
29	*Cu*	2	8	18	1			
30	*Zn*	2	8	18	2			
31	*Ga*	2	8	18	3			
32	*Ge*	2	8	18	4			
33	*As*	2	8	18	5			
34	*Se*	2	8	18	6			
35	*Br*	2	8	18	7			
36	*Kr*	2	8	18	8			
37	*Rb*	2	8	18	8	1		
38	*Sr*	2	8	18	8	2		
39	*Y*	2	8	18	9	2		
40	*Zr*	2	8	18	10	2		
41	*Nb*	2	8	18	12	1		
42	*Mo*	2	8	18	13	1		
43	*Tc*	2	8	18	14	1		
44	*Ru*	2	8	18	15	1		
45	*Rh*	2	8	18	16	1		
46	*Pd*	2	8	18	18			
47	*Ag*	2	8	18	18	1		
48	*Cd*	2	8	18	18	2		
49	*In*	2	8	18	18	3		
50	*Sn*	2	8	18	18	4		
51	*Sb*	2	8	18	18	5		
52	*Te*	2	8	18	18	6		
53	*I*	2	8	18	18	7		
54	*Xe*	2	8	18	18	8		
55	*Cs*	2	8	18	18	8	1	
56	*Ba*	2	8	18	18	8	2	
57	*La*	2	8	18	18	9	2	
58	*Ce*	2	8	18	20	8	2	
59	*Pr*	2	8	18	21	8	2	
60	*Nd*	2	8	18	22	8	2	
61	*Pm*	2	8	18	23	8	2	
62	*Sm*	2	8	18	24	8	2	
63	*Eu*	2	8	18	25	8	2	
64	*Gd*	2	8	18	25	9	2	
65	*Tb*	2	8	18	26	9	2	
66	*Dy*	2	8	18	28	8	2	
67	*Ho*	2	8	18	29	8	2	
68	*Er*	2	8	18	30	8	2	
69	*Tm*	2	8	18	31	8	2	
70	*Yb*	2	8	18	32	8	2	
71	*Lu*	2	8	18	32	9	2	
72	*Hf*	2	8	18	32	10	2	
73	*Ta*	2	8	18	32	11	2	
74	*W*	2	8	18	32	12	2	
75	*Re*	2	8	18	32	13	2	
76	*Os*	2	8	18	32	14	2	
77	*Ir*	2	8	18	32	17	—	
78	*Pt*	2	8	18	32	17	1	
79	*Au*	2	8	18	32	18	1	
80	*Hg*	2	8	18	32	18	2	
81	*Tl*	2	8	18	32	18	3	
82	*Pb*	2	8	18	32	18	4	
83	*Bi*	2	8	18	32	18	5	
84	*Po*	2	8	18	32	18	6	
85	*At*	2	8	18	32	18	7	
86	*Rn*	2	8	18	32	18	8	
87	*Fr*	2	8	18	32	18	8	1
88	*Ra*	2	8	18	32	18	8	2
89	*Ac*	2	8	18	32	18	9	2
90	*Th*	2	8	18	32	18	10	2
91	*Pa*	2	8	18	32	20	9	2
92	*U*	2	8	18	32	21	9	2
93	*Np*	2	8	18	32	23	8	2
94	*Pu*	2	8	18	32	24	8	2
95	*Am*	2	8	18	32	24	9	2
96	*Cm*	2	8	18	32	25	9	2
97	*Bk*	2	8	18	32	26	9	2
98	*Cf*	2	8	18	32	28	8	2

Nella prima colonna di questa figura è indicato, procedendo dal basso verso l'altro, l'ordine di riempimento dei livelli nel processo di *Aufbau* dell'atomo (punto *a*) di [1-9]); in corrispondenza della quota di ciascun livello è tracciata una linea orizzontale sulla quale si trovano indicati gli elementi le cui configurazioni elettroniche esterne corrispondono al riempimento di quel livello: così al riempimento del livello *4p*, ad esempio, corrispondono i sei elementi *Ga, Ge, As, Se, Br, Kr*.

Le configurazioni elettroniche esterne degli elementi che si trovano su una stessa linea verticale, differiscono soltanto per il numero quantico principale ma sono strutturalmente uguali: così ad esempio gli elementi della terza colonna di fig. 7 hanno tutti configurazione elettronica esterna ns^2:

$$1s^2\ (He) \quad 2s^2\ (Be) \quad 3s^2\ (Mg) \quad 4s^2\ (Ca) \quad 5s^2\ (Sr) \quad 6s^2\ (Ba) \quad 7s^2\ (Ra).$$

La posizione del simbolo di ciascun elemento, nella fig. 7, consente di rappresentare la struttura elettronica completa dell'elemento stesso ([48]).

Ad esempio: nella *Aufbau* dell'atomo *K* $(Z=19)$ vengono completati successivamente i livelli *1s* (2 elettroni), *2s* (2 elettroni), *2p* (6 elettroni), *3s* (2 elettroni), *3p* (6 elettroni), e l'ultimo elettrone va sul livello *4s*; corrispondentemente a ciò il simbolo *K* si trova appunto, nella fig. 7, nella prima posizione del livello *4s*.

Se si fosse proceduto in senso inverso, cioè se si fosse voluto conoscere la struttura elettronica dell'atomo *K* partendo dalla sua posizione in fig. 7, si sarebbe dovuto procedere come segue: il simbolo *K* occupa la prima posizione del livello *4s*, quindi la configurazione elettronica esterna dell'atomo *K* è appunto *4s*; poiché tutti i livelli dell'atomo neutro *K*, ad energia inferiore al livello *4s*, debbono essere completi, la struttura elettronica dell'atomo di potassio sarà: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s$. Così ancora: il simbolo *Hg* $(Z=80)$ si trova al decimo posto del livello *5d*, e la configurazione elettronica dell'atomo *Hg* è ([49]):

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}\ 5s^2\ 5p^6\ 5d^{10}\ 6s^2$$

([48]) Esistono alcuni elementi di transizione (ad es. *Cu, Ag, Au*) nei quali, per particolari situazioni energetiche, un elettrone *s* esterno passa nel sottostante stato *d*: così l'atomo *Cu* è $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$ (v. tab. 5) anziché $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^9\ 4s^2$ (v. fig. 7). Questi casi non alterano però l'essenza delle nostre considerazioni.

([49]) Si ricordi che la struttura elettronica di un atomo si scrive seguendo i valori crescenti di *n*, e non secondo l'ordine di riempimento dei livelli nella *Aufbau*; nell'atomo, infatti,

(segue)

Diamo ora un cenno del significato chimico della fig. 7, riservandoci di trattare a suo tempo l'argomento con un certo dettaglio (Cap. 18). E' stato detto che gli elementi che compaiono incolonnati in fig. 7 hanno configurazione elettronica esterna di stesso tipo; poiché [1-10] le proprietà chimiche di un elemento sono funzione della configurazione elettronica esterna dei suoi atomi, gli elementi che fanno parte di una stessa colonna (*gruppo*) e che hanno quindi stesso tipo di configurazione elettronica esterna, avranno anche proprietà chimiche similari.

Siamo così giunti, in base alla periodicità della configurazione elettronica esterna degli atomi ordinati secondo il numero atomico crescente, ad ammettere anche la periodicità delle loro proprietà chimiche. La fig. 7 rappresenta quindi lo schema razionale del *sistema periodico* di Mendeleeff, e sull'argomento, come si è detto, si tornerà più dettagliatamente nel cap. 18.

---

gli elettroni esterni sono sempre quelli col valore massimo di *n*, anche se nella *Aufbau*, per ragioni energetiche, i livelli interni possono riempirsi successivamente al livello esterno (tab. 3).

Nel caso dell'atomo *Hg*, ad esempio, l'ordine di riempimento dei livelli (dato dalla prima colonna della fig. 7) è

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d,

ma per rappresentare la configurazione elettronica dell'atomo *Hg* i livelli vanno ordinati secondo i valori crescenti di *n*, cioè come scritto nel testo.

2 - Legami chimici

2-1 Generalità (1)

Diremo che fra due atomi o gruppi di atomi esiste un legame chimico, se le forze agenti fra essi danno luogo alla formazione di un aggregato di atomi sufficientemente stabile da consentire di svelarne l'esistenza (L. Pauling) (2).

E' necessario premettere alcuni concetti e nozioni, indispensabili per la trattazione del *legame chimico.*

a) Energia di legame. L'energia del legame chimico fra due atomi, nel caso più semplice ed intuitivo, è misurata dall'energia necessaria per rompere il legame stesso.

---

(1) La prima teoria del legame chimico risale a J. J. Berzelius che agli inizi del secolo XIX enunciò la *teoria dualistica o teoria elettrochimica;* tale teoria concepiva ogni composto come costituito da una parte elettricamente positiva e da una parte elettricamente negativa: dalla attrazione maggiore o minore di queste derivava la stabilità, maggiore o minore, del composto. Era recente la scoperta del Volta, e seguendo la moda scientifica del tempo, che cercava di spiegare ogni fenomeno in base ad azioni elettriche, si era identificata l'affinità chimica con la polarità elettrica.

Berzelius stilò una *serie elettrochimica* nella quale gli elementi comparivano secondo una scala di positività o di negatività; le combinazioni degli elementi e la stabilità di queste combinazioni potevano essere previste in base a questa scala, con il criterio che i composti più stabili erano quelli formati da un elemento assai elettropositivo unito con un elemento assai elettronegativo.

Questa teoria, all'inizio del secolo XX, con lo sviluppo della chimica organica, manifestò pesanti insufficienze; mentre essa infatti era apparsa valida per molti composti inorganici (es. Na^+Cl^-) non riusciva a spiegare l'esistenza di composti organici (ad es. CH_4) nei quali non sembravano esistere parti elettricamente positive o negative nella molecola.

Questa insufficienza diede grande impulso alle ricerche nel campo dei legami chimici, ed il *legame* diventò un argomento di primo piano nella ricerca scientifica.

(2) Il perfezionarsi delle apparecchiature di ricerca ha consentito e consente di mettere in evidenza e di studiare aggregati sempre più labili, ed amplia perciò di continuo il campo di studio dei legami chimici.

Oggi è possibile compiere osservazioni su aggregati instabili di atomi, la cui esistenza è di pochi microsecondi *(1 $\mu sec = 10^{-6}$ sec).*

Essa, determinabile sperimentalmente, viene usualmente espressa in una delle seguenti unità:

Chilocalorie per mole (3) *(Kcal/M)* *(1 Kcal = 4,185 · 10^3 Joule)*

Elettronvolt (4) *per mole* *(eV)* *(1 eV = 23,06 Kcal)*

L'ordine di grandezza dei comuni legami chimici va da poche *Kcal* a qualche centinaio di *Kcal* per mole di legami.

Per le energie di legame esiste un *postulato di additività delle energie di legame (covalente);* secondo tale postulato l'energia del legame $A-B$ è data dalla media aritmetica dei valori delle energie dei legami $A-A$ e $B-B$ (5); si ammette inoltre, in prima approssimazione, che se uno stesso atomo forma più legami con atomi uguali, ciascuno di tali legami ha la stessa energia.

Così, ad esempio, per spezzare una molecola di acqua nei singoli atomi che la costituiscono, cioè perché avvenga il processo

$$\begin{array}{c} H \\ / \\ O \\ \backslash \\ H \end{array} \rightarrow 2H + O \qquad (1)$$

(3) Nella sua più generale accezione la parola *mole* indica un *numero di Avogadro* ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$; v. [4-8]) di enti; nel caso nostro essa indica un numero di Avogadro di legami.

(4) L'energia acquistata da un elettrone che si muove sotto la differenza di potenziale di 1 volt viene indicata col nome di *elettronvolt*, e vale $1{,}602 \cdot 10^{-12}$ *erg;* per una mole di elettroni sarà allora $eV = 1{,}602 \cdot 10^{-12} \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 9{,}649 \cdot 10^{11}$ *erg* $= 9{,}649 \cdot 10^4$ *joule* $= \dfrac{9{,}649 \cdot 10^4}{4{,}185 \cdot 10^3} = 23{,}06$ *Kcal*. Nel caso dell'elettronvolt per mole si usa scrivere soltanto *eV*, e non *eV/M*.

(5) Il postulato della additività delle energie di legame da noi enunciato, va anche sotto il nome di *postulato della media aritmetica delle energie di legame,* e ad esso si contrappone il *postulato della media geometrica delle energie di legame.* Nessuno dei due postulati può essere dimostrato, ed ambedue rispondono soddisfacentemente nel caso, frequente, in cui i valori delle energie dei legami *A-A* e *B-B* non siano molto diversi fra loro (in tal caso i valori delle medie aritmetica e geometrica sono assai vicini). Nei casi in cui le predette energie differiscono notevolmente, si dimostra più rispondente il *postulato della media geometrica.*

occorre spendere (a *25 °C* e allo stato di vapore) *220,3 Kcal/mole*; poiché tale valore di energia corrisponde alla rottura di due legami $O-H$, per l'energia di un singolo legame $O-H$ si assume il valore $\frac{220,3}{2} = 110,15$ *Kcal per mole* (di legami) (6).

b) Regola dell'ottetto (W. Kossel - G. N. Lewis). L'aggruppamento di otto elettroni s^2p^6, che prende il nome di *ottetto*, è una configurazione di grande stabilità, cioè di bassa energia; gli atomi, nella formazione dei legami, tendono perciò a realizzare una tale configurazione elettronica esterna, cedendo o acquistando o mettendo in comune elettroni con altri atomi. Questa regola viene però meno nei numerosi casi in cui un atomo, in un certo composto, impegna anche orbitali *d* oltre quelli *s* e *p* per formare legami; in tal caso nella configurazione elettronica esterna dell'atomo considerato sono presenti più di otto elettroni (7).

Pur con le sue numerose eccezioni la regola dell'ottetto è assai utile nello studio elementare dei legami chimici.

---

(6) L'affermazione che l'energia di un certo legame $x-y$ ha un dato valore, ad esempio che il legame $O-H$ ha una energia di legame di *110,15 Kcal/M*, è corretta solo in prima approssimazione: infatti il legame fra due atomi dipende non soltanto dalla natura di questi, ma anche dalla natura di altri atomi eventualmente legati ad essi.

Così per esempio l'energia del legame $O-H$ (E_{O-H}) varia a seconda dell'altro atomo o gruppo atomico legato all'atomo O: ad esempio, a 25 °C, e per specie chimiche allo stato gassoso, si ha:

$$HCOO-H \rightarrow HCOO + H \quad ; \quad E_{O-H} = 89,5 \ Kcal/M$$

$$CH_3COO-H \rightarrow CH_3COO + H \quad ; \quad \text{»} = 112 \ Kcal/M$$

$$CF_3COO-H \rightarrow CF_3COO + H \quad ; \quad \text{»} = 25 \ Kcal/M$$

Anche per la stessa molecola H_2O, pur se in pratica si assume che l'energia media del legame $O-H$ sia di *110,15 Kcal/M*, calcoli opportuni portano a valori diversi per le energie di rottura del primo legame OH, e del secondo legame OH; a 25 °C e allo stato gassoso è:

$$H_2O \rightarrow OH + H \qquad E_{O-H} = 116,8 \ Kcal/M$$

$$OH \rightarrow O + H \qquad \text{»} = 103,5 \ Kcal/M$$

(7) Ad esempio: nel pentacloruro di fosforo (PCl_5) l'atomo P ha 10 elettroni nella sua configurazione elettronica esterna; nell'esafluoruro di zolfo (SF_6), l'atomo S ha 12 elettroni nella sua configurazione elettronica esterna, etc.

c) Potenziale di ionizzazione. Viene indicata con questo nome l'energia richiesta per togliere un elettrone da un atomo isolato e portarlo all'infinito: viene riferito ad una mole di elettroni, e dato in *eV* per mole o in *Kcal* per mole. Con la dizione « atomo isolato » si intende un atomo non legato ad altri atomi, facente parte ad es. di un gas di atomi sufficientemente rarefatto da poter considerare isolati uno dall'altro i singoli atomi che lo costituiscono.

Se ad un atomo vengono sottratti, successivamente, un primo, un secondo, un terzo . . . elettrone, si parla di potenziale di prima (E_1), di seconda (E_2), di terza (E_3) . . . ionizzazione, ed i valori di questi crescono assai rapidamente passando da un elettrone al successivo ([8]).

Allorché si parla del *potenziale di ionizzazione* di un elemento, senza specificazioni, si intende parlare del 1° potenziale di ionizzazione, cioè di quello richiesto per sottrarre all'atomo l'elettrone meno fortemente legato.

d) Affinità per l'elettrone. Alcuni atomi tendono ad acquistare un elettrone dando ioni negativi (anioni) più stabili dell'atomo neutro da cui provengono: così l'atomo F $(1s^2\,2s^2\,2p^5)$ acquista un elettrone formando lo ione F^- con struttura elettronica esterna di ottetto $(1s^2\,2s^2\,2p^6)$, liberando nel passaggio $F \rightarrow F^-$ $\sim 85\ Kc/M$ ([9]).

L'energia liberata è tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza dell'atomo ad acquistare l'elettrone, e misura l'*affinità per l'elettrone* ([10]) dell'atomo stesso.

Si definisce *affinità per l'elettrone* l'energia che una mole di atomi mette in giuoco per l'acquisto di una mole di elettroni.

I valori delle affinità per l'elettrone sono numericamente minori di quelli dei potenziali di ionizzazione.

([8]) Ad esempio l'atomo di sodio perde facilmente un elettrone $(E_1 = 5{,}12\ eV)$, e di conseguenza acquista una struttura elettronica esterna di ottetto:

$$Na \rightarrow Na^+ + e$$

$$(1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s) \rightarrow (1s^2\,2s^2\,2p^6) + e$$

questa struttura è, come si è detto, molto stabile, ed occorrono energie assai elevate per strappare un secondo, un terzo elettrone etc. $E_2 = 47{,}05\ eV$, $E_3 = 70{,}70\ eV$, etc.

([9]) Come si dirà nel seguito, e come del resto è intuitivo, ogni sistema dà luogo spontaneamente ad una trasformazione solo se essa avviene nel senso di diminuire il contenuto di energia del sistema stesso, cioè di renderlo più stabile.

([10]) Se nell'acquisto di un elettrone da parte dell'atomo F si sviluppano $85\ Kcal/M$ $(F + e \rightarrow F^- + 85\ Kcal)$ ciò significa che occorre spendere $85\ Kcal$ per togliere l'elettrone agli anioni F^- e riformare una mole di atomi F; si può pertanto considerare il valore della affinità per l'elettrone come un potenziale di ionizzazione dell'anione.

Non molti atomi presentano apprezzabile tendenza ad acquistare spontaneamente elettroni: in pratica gli unici atomi che presentano valori sensibili di affinità per l'elettrone sono quelli del 7° gruppo del sistema periodico, alla cui struttura elettronica esterna $n\ (s^2p^5)$ manca un solo elettrone per assumere lo stato di ottetto (nell'ordine F, Cl, Br, I: $85, 85, 80, 74$ $Kcal/M$).

Si possono però ottenere ioni negativi anche se l'affinità per l'elettrone è nulla, spendendo energia (forzando cioè uno o più elettroni ad entrare a far parte della struttura esterna dell'atomo) e in tal caso l'anione ottenuto è meno stabile (ha cioè un contenuto di energia maggiore) dell'atomo di origine ([11]).

e) Carattere metallico di un elemento. Questo *carattere* trova una sua misura quantitativa nel potenziale di ionizzazione: tanto minore è il valore di questo, cioè tanto più facilmente un elemento perde elettroni, tanto maggiore è il suo carattere metallico.

Tanto maggiore invece è il valore della affinità per l'elettrone tanto minore è il carattere metallico dell'elemento ([12]).

Non esiste un taglio netto fra metalli e nonmetalli: le proprietà dei primi sfumano in quelle dei secondi, al variare dei valori del potenziale di ionizzazione e dell'affinità per l'elettrone ([13]).

([11]) Ad es. l'atomo O $(1s^2\,2s^2\,2p^4)$ acquista spontaneamente un primo elettrone per dare l'anione O^-

$$O + e \rightarrow O^- + 33{,}44\ Kcal$$

L'anione O^- $(1s^2\,2s^2\,2p^5)$ dovrebbe tendere ad acquistare un secondo elettrone per formare l'anione O^{2-} $(1s^2\,2s^2\,2p^6)$ con struttura elettronica esterna di ottetto; però lo ione O^- negativo respinge l'elettrone, e per ottenere da esso l'anione O^{2-} occorre spendere energia $(\sim 200\ Kcal/M)$.

([12]) Dalla tabella a lato si deduce, ad es.: potassio e litio sono *metalli* (perdono facilmente elettroni, e non hanno tendenza ad acquistarli), fluoro e cloro sono *nonmetalli* (hanno tendenza ad acquistare elettroni, e li perdono invece assai difficilmente). L'elemento stabile con più spiccate caratteristiche metalliche è il cesio, quello con più spiccate caratteristiche non metalliche è il fluoro.

Elemento	Potenziale ionizzazione (eV)	Affinità per l'elettrone (eV)
Cs	*3,9*	*≅ 0*
K	*4,4*	*≅ 0*
Li	*5,5*	*≅ 0*
Cl	*13,0*	*3,7*
F	*17,5*	*3,7*

([13]) E' raro in chimica incontrare *tagli* netti: per lo più si incontrano variazioni piuttosto continue di proprietà antitetiche. Così, come non esiste un taglio netto fra metalli e nonmetalli, vedremo che esso non esiste nemmeno fra acidi e basi, fra ossidanti e riducenti etc. Per lo più ogni specie chimica possiede in vario grado proprietà antitetiche, e a seconda che, in una reazione, prevalga decisamente l'una o l'altra, alla specie chimica si attribuisce, per quella reazione, il carattere prevalente.

f) *Rappresentazione degli atomi.* E' stato già detto [1-10] che sono gli elettroni esterni i responsabili principali delle proprietà chimiche di un atomo e quindi della natura dei legami chimici che vengono a stabilirsi fra esso ed altri atomi. Si usa rappresentare convenzionalmente gli atomi in modo da far subito risaltare la loro configurazione elettronica esterna, trascurando quella dei livelli interni completi; così ad esempio la configurazione elettronica completa dell'atomo di bromo $(Z=35)$ è $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,3d^{10}\,4s^2\,4p^5$, ma agli effetti chimici interessano soltanto i 7 elettroni esterni $4s^2\,4p^5$; questi vengono spesso rappresentati con 7 punti messi attorno al simbolo del bromo, e si scrive $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Br}}.$; così l'atomo di sodio $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s$ si scrive $Na\cdot$ etc.

2-2 Tipi di legame chimico

Alla base del legame chimico fra due o più atomi esistono sempre azioni elettriche derivanti dalla costituzione stessa degli atomi:

1) azioni repulsive fra i nuclei dei due atomi (ambedue positivi) e fra le loro atmosfere elettroniche (ambedue negative);

2) azioni attrattive fra ciascun nucleo (positivo) e l'atmosfera elettronica dell'altro atomo (negativa);

3) tendenza dei due atomi a trovare per i loro elettroni la configurazione con minor contenuto di energia: tale tendenza si manifesta o col mettere a comune elettroni, o col passaggio di uno o più elettroni da un atomo all'altro.

I legami chimici possono manifestarsi fra atomi, uguali o diversi, che costituiscono una molecola ([14]) oppure fra molecole, uguali o diverse, che costituiscono aggregati molecolari ([15]).

Nella trattazione dei legami chimici è conveniente considerare questi divisi in tre classi:

a) legame atomico (comprende i legami *omeopolare, covalente, dativo)*

b) legame elettrostatico (comprende i legami *ionico, dipolare, di idrogeno*)

c) legame metallico.

E' però rara l'esistenza di legami chimici *puri*; essi presentano usualmente caratteristiche *miste*, ad esempio (è il caso più comune) di tipo a) e b).

([14]) Ad esempio fra un atomo di ossigeno e due di idrogeno nella molecola H_2O.

([15]) Ad esempio fra più molecole H_2O a dare acqua liquida o ghiaccio.

2-3 Legame atomico

Il termine *legame atomico* include ogni tipo di legame in cui esistono elettroni comuni fra due atomi.

Questi elettroni comuni provengono da una ridistribuzione di elettroni esterni dei singoli atomi per costituire strutture elettroniche più stabili.

Consideriamo ad esempio due atomi di idrogeno a distanza infinita fra loro, e immaginiamo di avvicinarli progressivamente; fra essi esistono le forze attrattive e repulsive a cui si è accennato, ed in base ad esse è possibile, per ogni distanza, calcolare l'energia potenziale ([16]) del sistema costituito dai due atomi. La fig. 1 mostra che il valore di questa energia è minimo quando i nuclei sono

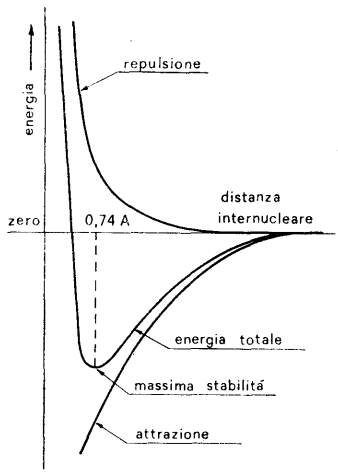


Fig. 1 — Energia del sistema costituito da due atomi H in funzione della distanza fra i loro nuclei.

a distanza di *0,74 Å*: se sono a distanza maggiore tendono ad attrarsi, se a distanza minore tendono a respingersi. In corrispondenza della distanza *0,74 Å* si ha formazione della molecola H_2. A questa distanza internucleare gli orbitali dei due atomi si *ricoprono* parzialmente ([17]) e la *zona di ricopertura,* che è ad elevata densità elettronica, costituisce elemento legante fra i due nuclei ([18]),

([16]) Ogni forma di energia potenziale prende origine dalla posizione di un corpo rispetto ad un altro: di un atomo, ad esempio, rispetto ad uno o più altri atomi in una molecola.

([17]) Infatti il raggio dell'orbitale *1s* dell'atomo di idrogeno è di *0,53 Å* [1-5], mentre nella molecola H_2 i due nuclei di idrogeno distano fra loro *0,74 Å*.

([18]) La zona di ricopertura, a più elevata densità di carica elettrica negativa, diminuisce le azioni di repulsione fra i nuclei (positivi), e rende maggiori le azioni attrattive fra il nucleo di ciascun atomo e la nube elettronica dell'altro.

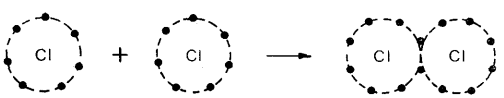
con formazione appunto di un aggregato stabile che è la molecola H_2. Si dice che i due atomi H hanno *messo in comune* una coppia di elettroni, e si scrive $H : H$, o $H-H$.

Mettere a comune una coppia di elettroni significa formare un orbitale molecolare ([19]) che si estende ad ambedue i nuclei di idrogeno; perché tale orbitale possa formarsi è necessario che i due elettroni dei due atomi di idrogeno abbiano spin opposto; solo in tal caso infatti essi vanno ad occupare l'orbitale a più bassa energia, e la molecola H_2 è stabile; se avessero spin uguale non potrebbero occupare ambedue il livello di più bassa energia, ma uno dei due dovrebbe occupare un livello a contenuto energetico superiore, e questo renderebbe instabile la molecola.

Questa osservazione è di validità generale; gli *accoppiamenti* di elettroni per formare legami avvengono sempre fra elettroni di spin opposto.

E' stato detto precedentemente che la struttura s^2p^6 *(ottetto)* è una struttura di grande stabilità; aggiungiamo ora che nella ridistribuzione di elettroni, che si ha nella formazione della molecola gli atomi tendono ad assumere, quando ciò è possibile, configurazione esterna s^2p^6 ([20]).

Così un atomo di cloro, che ha sette elettroni sullo strato esterno $(1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5)$, mettendo un elettrone a comune con un altro atomo di cloro forma una molecola Cl_2 nella quale ciascuno dei due atomi di cloro è circondato da un ottetto; i due ottetti hanno due elettroni comuni provenienti uno da ciascun atomo di cloro



([19]) Nel capitolo precedente sono state descritte funzioni d'onda (ψ) riferite ad atomi; oltre gli orbitali atomici che descrivono gli elettroni di un atomo isolato, esistono anche orbitali molecolari (Ψ) che descrivono gli elettroni di una molecola. Questi orbitali molecolari vengono rappresentati da funzioni d'onda assai complesse, che possono considerarsi ottenute mediante combinazioni lineari degli orbitali relativi ai singoli atomi che costituiscono la molecola. Le proprietà generali degli orbitali molecolari sono analoghe a quelle viste a suo tempo per gli orbitali atomici: a) ad ogni orbitale molecolare sono associati 3 numeri quantici ed un certo valore di energia, b) su di esso non possono esistere più di due elettroni (per il principio di Pauli), c) il valore di $\Psi^2 dv$ esprime la probabilità di trovare l'elettrone dell'orbitale in un volume dv dello spazio, etc.

([20]) L'idrogeno è l'unico atomo che tende ad assumere la configurazione esterna s^2, perché nel suo stato fondamentale il suo unico elettrone è $1s$, e lo stato $n=1$ può essere completato solo fino a $1s^2$ (tab. 1 di [1-3]).

Si può scrivere anche

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \quad + \quad \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}: \quad \rightarrow \quad :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

oppure $Cl + Cl \rightarrow Cl - Cl$.

Il sistema costituito dai due atomi di cloro separati ha un contenuto di energia maggiore di quello della molecola Cl_2 che è un sistema più stabile (passaggio da s^2p^5 a s^2p^6), e pertanto nella reazione $2Cl \rightarrow Cl_2$ si ha cessione di energia all'ambiente:

$$2Cl \rightarrow Cl_2 + 58 \ Kcal$$

Se, al contrario, si volessero ottenere atomi Cl per rottura di molecole Cl_2, occorrerebbe fornire a queste $58 \ Kcal/M \ (Cl_2 \rightarrow 2Cl - 58 \ Kcal)$.

2-4 Legame omeopolare

Il legame atomico esistente in una molecola costituita da atomi uguali viene indicato col nome di *legame omeopolare,* per indicare che non esistono polarità elettriche, nella molecola; infatti nel caso delle molecole H_2, Cl_2, ad es., non c'è ragione perché si abbia un addensamento di carica prevalentemente su uno o sull'altro dei due atomi, uguali, e pertanto la distribuzione di carica è identica su ciascuno di essi ([21]).

Altro caso di formazione di legame omeopolare si ha, ad esempio, nella formazione della molecola di azoto da due atomi di azoto $(1s^2 2s^2 2p^3)$: $2N \rightarrow N_2 + 226{,}8 \ Kcal$.

Nel caso della molecola N_2, perché ciascuno dei due atomi sia circondato da un ottetto è necessario che i due atomi mettano in comune tre elettroni ciascuno, e perciò fra i due atomi di azoto esistono tre coppie di elettroni comuni, cioè tre *legami di due elettroni*:

$$:N\vdots \quad + \quad \vdots N: \quad \rightarrow \quad :N\vdots\vdots N:$$

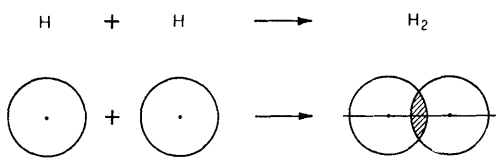
pertanto, poiché il legame di due elettroni si indica usualmente con un trattino fra i due atomi, la molecola di azoto si indica $N \equiv N$.

([21]) « Addensamento di carica » su un atomo A che fa parte di un legame $A-B$ va inteso come aumento della probabilità di trovare gli elettroni di legame, comuni, attorno al nucleo di A piuttosto che a quello di B; in tal caso si crea una polarità perché A risulta negativo rispetto a B $(^{(-)}A-B^{(+)})$.

Gli elettroni che formano legami omeopolari sono quelli *dispari* cioè quelli che nell'atomo non combinato occupano da soli un'orbitale: così ad es. nella molecola N_2 i 3 elettroni *p* dispari di un atomo *N*, con i 3 elettroni *p* dispari dell'altro atomo, formano 3 orbitali (di legame) completi, ciascuno costituito da 2 elettroni con spin opposto *(spin antiparallelo)*.

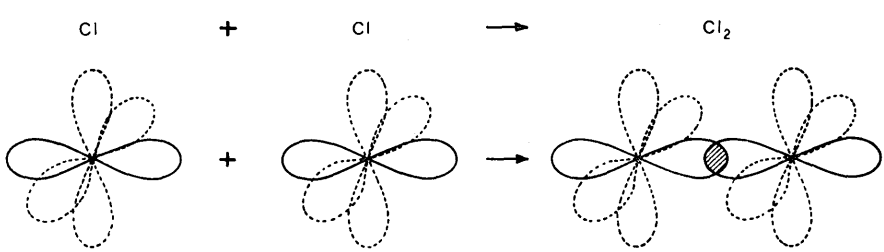
Quando due elettroni dispari danno luogo ad un legame, i loro orbitali si ricoprono e la ricopertura può trovarsi lungo l'asse congiungente i due nuclei o meno: nel primo caso si parla di *legame* σ, nel secondo di *legame* π.

Nel caso della molecola di idrogeno il legame è ovviamente σ perché gli orbitali dei due atomi (orbitali *1s*) hanno simmetria sferica e, comunque si ricoprano, la zona di ricopertura si trova sempre sull'asse congiungente i due nuclei:



Nel legame σ, la nube elettronica ha simmetria cilindrica rispetto alla direzione di legame presa come asse.

Anche nel caso della molecola di cloro Cl_2 i due atomi *Cl* si legano, mediante i loro elettroni *p* dispari, con legame di tipo σ fra i due orbitali *p* allineati lungo l'asse dei nuclei; gli altri orbitali *p*, completi, non prendono parte al legame:



Allorché due atomi mettono a comune due elettroni provenienti ciascuno da uno dei due atomi, si dice che fra tali atomi esiste un *legame semplice*, e questo è sempre di tipo σ.

E' stato detto che due atomi uguali legati con legame omeopolare non danno luogo ad alcuna polarità elettrica della molecola [2-4] perché la distribuzione media degli elettroni di legame comuni ai due atomi è uguale attorno a ciascuno di essi.

Nel legame covalente invece, i due atomi legati sono diversi, ed è quindi diversa anche l'entità delle azioni elettriche che ciascun atomo esercita sugli elettroni comuni che costituiscono il legame; di conseguenza si verifica un addensamento di elettroni su uno dei due atomi, che diverrà così negativo rispetto all'altro. Ad esempio nel caso della molecola *HCl* è l'atomo di cloro che esercita azione azione attrattiva maggiore sugli elettroni di legame, e la molecola *HCl* è un *dipolo* ([22])

$$^{(\delta_+)}H \text{ —— } Cl^{(\delta_-)}$$

Di conseguenza, gli atomi *H* e *Cl* della molecola *HCl* sono legati oltre che dagli elettroni comuni anche dalla attrazione elettrostatica fra la parte positiva e quella negativa della molecola.

Il legame covalente non è pertanto un legame *puro* come l'omeopolare, ma è un legame *misto* ([23]): in parte di tipo omeopolare (elettroni a comune) ed in parte di tipo elettrostatico (attrazione elettrostatica fra parte positiva e parte negativa della molecola).

Abbiamo visto [2-1] che il valore dell'energia di legame è misurato dall'energia necessaria per rompere il legame stesso, e che per le energie di legame vale il postulato della loro additività. Questo postulato, valido per legami omeopolari, conduce a importanti considerazioni se applicato a legami covalenti.

Consideriamo ad esempio la reazione di formazione dell'acido fluoridrico dagli elementi

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$$

Per il postulato dell'additività delle energie di legame il valore dell'energia del legame $H-F$ dovrebbe essere uguale alla media aritmetica fra i valori

([22]) Si indica col nome di *dipolo* il sistema costituito da due cariche elettriche puntiformi, uguali e di segno contrario poste a piccola distanza fra loro. I simboli δ_- δ_+ stanno ad indicare che esistono addensamenti di carica negativa (δ_-) in una zona della molecola, e rarefazioni di essa (δ_+) in un'altra zona.

([23]) A proposito dei nomi *omeopolare* e *covalente* va notato che esiste una certa confusione di nomenclatura fra i vari Autori. Talvolta i legami che noi abbiamo chiamato *omeopolare* e *covalente* vengono indicati, rispettivamente, con i nomi *covalente* e *covalente semipolare*. Altre volte si trovano usate le parole *covalente* e *omeopolare* indifferentemente per indicare ogni tipo di legame nel quale si abbiano elettroni messi a comune.

delle energie dei legami $H-H$ ed $F-F$ esistenti nelle molecole H_2 ed F_2; cioè (dai dati della tab. 1)

Tab. 1 — Valori dell'energia di legami atomici in alcune molecole

Legame e molecola	Energia di legame (Kcal/M)	Legame e molecola	Energia di legame (Kcal/M)
$N \equiv N$ (N_2)	226,8	$O-O$ (H_2O_2)	52
$N-N$ (N_2O_4)	13	(*)$O=O$ (O_2)	119
$N-H$ (NH_3)	103	$O-H$ (H_2O_2)	110,15
$N-H$ (HN_3)	85	$O-H$ (H_2O)	90
$N \equiv C$ (HCN)	210	$H-H$ (H_2)	104,2
$N-O$ (N_2O)	40	$H-S$ (H_2S)	81
$C-C$ (C_2H_6)	83	$H-F$ (HF)	134,6
$C=C$ (C_2H_4)	160	$H-Br$ (HBr)	87,5
$C \equiv C$ (C_2H_2)	210	$H-Cl$ (HCl)	103,2
$C-H$ (CH_4)	103,8	$H-I$ (HI)	71,4
$C-H$ (C_6H_6)	103	$F-F$ (F_2)	36,6
$C-H$ (C_2H_6)	98	$Cl-Cl$ (Cl_2)	58
$C-H$ $(CHCl_3)$	90	$Li-H$ (LiH)	58,5
$C-F$ (CH_3F)	110	$Na-H$ (NaH)	48,2

(*) Per il tipo di legame fra gli atomi O nella molecola O_2 v. [26-4].

$$E_{H-F\,(calcolato)} = \frac{104,2 + 36,6}{2} = 70,4 \ Kcal/M$$

Determinazioni sperimentali danno invece, per il legame $H-F$ (tab. 1), un valore di $134,6$ $Kcal/M$.

Esiste quindi un surplus di energia di legame dovuta alla parte elettrostatica del legame covalente pari a

$$\Delta = 134,6 - 70,4 = 64,2 \ Kcal/M$$

Il valore di Δ è quindi correlato alla parte elettrostatica del legame covalente.

Per procedere ad una valutazione quantitativa di questa correlazione è necessario introdurre un nuovo concetto, di grande importanza in chimica: il concetto di elettronegatività.

2 - 6 Elettronegatività

Si indica col nome di *elettronegatività* la proprietà di un atomo, in un legame, di addensare su di sé la carica elettrica dell'orbitale (o degli orbitali) di legame. In un legame covalente fra due atomi, è perciò l'elemento più elettronegativo quello che assume carica negativa rispetto all'altro.

Da un punto di vista qualitativo è possibile fare previsioni su quale dei due atomi A, B si dimostri più elettronegativo nella formazione del legame $A-B$: di norma si comporterà da più elettronegativo quello che (considerando i due atomi separatamente) ha maggiore densità elettronica media (carica negativa per unità di volume); infatti essendo in questo atomo maggiore che nell'altro la forza attrattiva nucleo-elettroni, esso può, nella formazione di legami, spostare su di sé una parte della carica negativa dell'altro atomo.

Dopo formato il legame, l'atomo più elettronegativo ha acquistato carica negativa sottratta all'altro atomo, aumentando il suo volume; di conseguenza diminuisce la sua densità elettronica e quindi la sua elettronegatività, mentre quella dell'altro atomo aumenta, e si giunge così ad un equilibrio fra le elettronegatività dei due atomi nel legame $A-B$.

Il valore della elettronegatività di un atomo A si manifesta solo in quanto A è legato ad un altro atomo B; infatti è dalla tendenza competitiva di A e di B ad addensare elettroni di legame, che uno dei due risulta più elettronegativo dell'altro.

Per poter disporre di valori confrontabili di elettronegatività per i diversi elementi, si è stabilito per convenzione di considerare come *valore della elettronegatività* di un elemento quello che l'atomo dell'elemento stesso assume nel legame con l'atomo di idrogeno. Con questa convenzione, ad ogni elemento spetta un unico valore di elettronegatività, e l'insieme ordinato di questi valori costituisce la *scala di elettronegatività* ([24]).

Pauling ha mostrato che i valori di Δ (differenza, in $Kcal/M$, fra valore sperimentale della energia del legame $X-H$ e valore calcolato per lo stesso legame, in base al postulato di additività delle energie di legame) non sono additivi ([25]) e che per avere valori delle elettronegatività che godano, sia pure

([24]) Esistono più metodi per calcolare i valori delle elettronegatività, ed essi sono ancora oggetto di studio e di discussione: noi esporremo soltanto il primo metodo proposto da Pauling, trascurandone, per semplicità, i successivi affinamenti apportati dallo stesso Pauling.

([25]) E' importante, per le ragioni che vedremo nel seguito, che i valori della elettronegatività godano della proprietà additiva. In tal caso, infatti, se x, y sono i valori delle elettronegatività degli atomi X, Y rispetto ad un atomo A, il valore della elettronegatività di X rispetto ad Y è $x-y$ $(x>y)$.

in prima approssimazione, di questa proprietà, l'elettronegatività va espressa non usando direttamente i valori di Δ, ma mediante una funzione di Δ data dalla radice quadrata di Δ, espresso in elettroni volt *(1 eV = 23,06 Kcal)*.

Indicando con x_A, x_B i valori secondo Pauling dell'elettronegatività dei due atomi *A*, *B*, l'espressione empirica

$$|x_A - x_B| = \sqrt{\frac{\Delta}{23{,}06}} = 0{,}208\sqrt{\Delta} \qquad (1)$$

consente di calcolare con soddisfacente approssimazione la differenza tra le loro elettronegatività nel legame $A-B$. Per convenzione è stato attribuito all'atomo *H* il valore di elettronegatività $x_H = 2{,}1$, e relativamente ad esso, si sono ottenuti per gli altri elementi i valori di elettronegatività riportati in tab. 2.

Noti i valori delle elettronegatività, è calcolabile, con buona approssimazione, la frazione di natura elettrostatica *(P)* dell'energia del legame covalente $A-B$, mediante la formula

$$P = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2} \qquad (2)$$

nella quale *e* rappresenta la base dei logaritmi naturali *(e = 2,718 . .)*.

Tab. 2 — Valori della elettronegatività di alcuni fra i più comuni elementi (scala di Pauling)

Elemento	Elettro-negatività	Elemento	Elettro-negatività
F	4,0	*Si*	1,8
O	3,5	*Ge*	1,8
N	3,0	*Sb*	1,8
Cl	3,0	*Al*	1,6
Br	2,8	*Be*	1,5
I	2,5	*Mg*	1,2
S	2,5	*Li*	1,0
C	2,5	*Ca*	1,0
P	2,1	*Na*	0,9
H	2,1	*K*	0,8
B	2,0	*Rb*	0,8
As	2,0	*Cs*	0,7

In tab. 3 sono riportati i valori di P calcolati mediante la (2) per una serie di valori $|x_A - x_B|$.

Tab. 3 — Percentuale di legame elettrostatico *(100 · P)* di un legame covalente $A-B$ in funzione della differenza di elettronegatività $|x_A - x_B|$ degli atomi A e B

$x_A - x_B$	$100 \cdot P$	$x_A - x_B$	$100 \cdot P$
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Servendosi delle tabelle 2 e 3 è possibile calcolare la percentuale P di legame elettrostatico di un legame covalente ([26]); come esempio in tab. 3a sono riportati i risultati dei calcoli effettuati per gli idracidi alogenici.

Tab. 3a — Percentuale di legame elettrostatico nelle molecole degli idracidi alogenici

Idracido	$x_{alogeno}$	x_H	$x_{alog.} - x_H$	$100 \cdot P$
HF	4,0	2,1	1,9	59
HCl	3,0	2,1	0,9	19
HBr	2,8	2,1	0,7	12
HI	2,5	2,1	0,4	4

([26]) Misure di costante dielettrica consentono di determinare sperimentalmente il valore del momento di dipolo, e quindi, nella maggioranza dei casi, della percentuale elettrostatica

(segue)

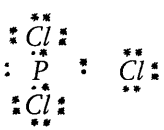
Date le numerose incertezze insite nella determinazione dei valori delle elettronegatività, i risultati ottenuti applicando la (2) al legame $A-B$ sono più indicativi che quantitativi, in modo particolare nel caso in cui i valori delle elettronegatività di A, B siano assai vicini. Solo nel caso che le elettronegatività degli atomi A, B differiscano almeno per 0,3 unità Pauling è possibile prevedere con certezza la polarità di A e di B nel legame $A-B$, e calcolare ragionevolmente la percentuale di legame elettrostatico in esso presente.

2-7 Legame dativo

Un'altra forma di legame covalente, che incontreremo assai frequentemente nel seguito, è quella indicata col nome di legame *dativo* ([27]).

Abbiamo visto che in un legame covalente fra due atomi, gli elettroni che costituiscono gli orbitali di legame sono messi a comune pariteticamente dai due atomi stessi; in un legame dativo invece uno dei due atomi *(datore)* mette in comune un suo orbitale completo (2 elettroni) con l'altro atomo *(accettore)*, che per avere la possibilità di accogliere questi due elettroni deve disporre di un orbitale vuoto di adatta energia. Anche nel legame dativo, come nel legame covalente, esiste una frazione elettrostatica del legame (dovuta alla diversa elettronegatività dei due atomi), ed una frazione covalente di esso (dovuta agli elettroni messi in comune).

Vediamo ora un esempio di legame dativo; il tricloruro di fosforo (PCl_3) è un composto covalente nel quale l'atomo di fosforo (5 elettroni sullo stato esterno: $3s^2\,3p^3$) mette in comune ciascuno dei suoi 3 elettroni p con l'unico elettrone dispari di tipo p di ciascun atomo Cl (sette elettroni sullo strato esterno: $3s^2\,3p^5$); quindi nella molecola PCl_3 sia l'atomo P che i tre atomi Cl hanno struttura esterna stabile $s^2\,p^6$:

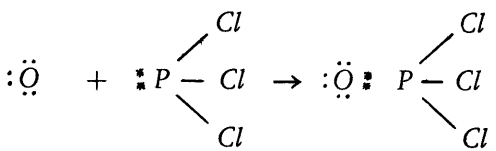


Nella molecola PCl_3, l'atomo P ha però ancora una coppia di elettroni esterni (cioè un orbitale completo) non impegnata in alcun legame, ed è questa

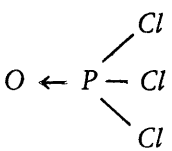
di un legame covalente; il soddisfacente accordo fra i dati sperimentali e quelli calcolati mediante la (2) è una valida conferma di quanto è stato esposto in questo paragrafo sulla elettronegatività.

([27]) Tale legame si trova anche indicato con i nomi di *legame di coordinazione* e, più raramente, di *legame doppio semipolare.*

coppia di elettroni ([28]) che consente all'atomo P di comportarsi da *datore* rispetto ad un eventuale *accettore*. Questo può essere, ad esempio, un atomo di ossigeno che ha sei elettroni sullo strato esterno $(2s^2\,2p^4)$ e che può perciò accettare due elettroni per completare l'ottetto; si ha allora il composto ossicloruro di fosforo $(POCl_3)$:

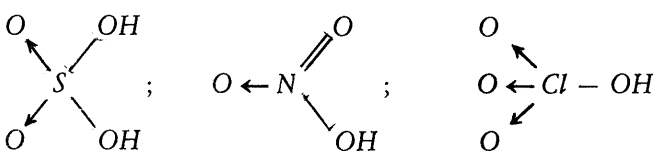


Per indicare l'esistenza di un legame dativo in una molecola, esso viene rappresentato con una freccia che parte dal datore ed è diretta verso l'accettore: così l'ossicloruro di fosforo $POCl_3$ si scrive



o, più brevemente, $O \leftarrow PCl_3$.

Altri esempi di legame dativo si hanno nelle molecole di acido solforico (H_2SO_4), acido nitrico (HNO_3), acido perclorico $(HClO_4)$, etc.



2-8 Ibridizzazione di orbitali: legami ibridi

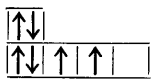
L'ibridizzazione è una proprietà dei legami atomici di importanza fondamentale per la comprensione della struttura, delle proprietà e del comportamento chimico di un gran numero di specie chimiche.

Affrontiamo l'argomento con l'esame di un caso particolare di ibridizzazione, quello del carbonio, e ricordiamo che:

([28]) Una coppia di elettroni esterni di un atomo non impegnati in un legame, viene usualmente indicata con la locuzione inglese *lone pair*; un *lone pair* di un atomo è tanto più adatto a formare legami dativi quanto più i restanti elettroni esterni dell'atomo sono impegnati in altri legami.

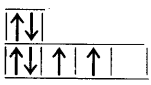
a) la formazione di legami covalenti avviene per mezzo di orbitali atomici contenenti un solo elettrone [2-4];

b) la configurazione elettronica dell'atomo di carbonio nel suo stato fondamentale è (tab. 4 di [1-10]) $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, cioè

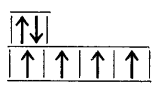


Dai punti a) e b) si dovrebbe concludere che l'atomo *C* è in grado di formare due soli legami, covalenti, in corrispondenza dei suoi due elettroni dispari; è ben noto invece che il carbonio, nella quasi totalità dei suoi composti, forma quattro legami covalenti, assolutamente equivalenti fra loro (ad es. nel metano CH_4).

Il fatto che l'atomo *C* dia luogo alla formazione di 4 legami covalenti, può spiegarsi ammettendo che esso *promuova,* con acquisto di energia *(~ 96 Kcal/M),* uno dei suoi elettroni *2s* ad elettrone *2p,* passando così dallo stato fondamentale (I) ad uno stato eccitato (II)



(I)



(II)

Tale ammissione, però, se rende conto del fatto che l'atomo di carbonio può dar luogo a quattro legami covalenti, non spiega perché essi siano tutti e quattro equivalenti: infatti di questi quattro legami, 3 potrebbero essere fra loro equivalenti perché dovuti a 3 orbitali *p*, ma il quarto dovrebbe essere diverso dai primi tre perché dovuto ad un orbitale *s*.

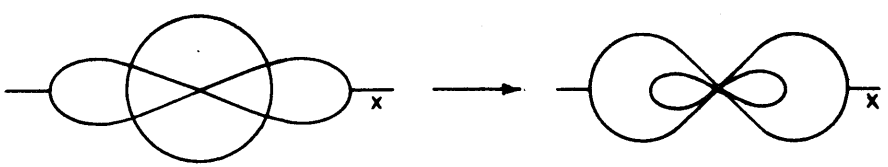
Questa difficoltà viene superata con la descrizione degli orbitali atomici in termini di *orbitali ibridi.*

Si indica col nome di ibridizzazione il fenomeno per cui più orbitali di tipo diverso, ma con contenuto di energia simile, *mescolano* la loro carica che poi si ridistribuisce formando un ugual numero di nuovi orbitali detti *ibridi,* che sono isoenergetici e fra loro equivalenti; gli orbitali ibridi sono matematicamente descritti da combinazioni lineari degli orbitali di partenza, ed essi presentano, rispetto a questi, una concentrazione maggiore delle nubi elettroniche in ben definite direzioni dello spazio, che costituiscono direzioni preferenziali di legame.

L'ibridizzazione può avvenire fra orbitali di due o più tipi diversi, e gli orbitali ibridi che si generano hanno uno dei due lobi che rappresentano la distribuzione di carica dovuta ad un elettrone, maggiore dell'altro; questi addensamenti di carica maggiormente localizzati consentono maggiori ricoperture, e gli orbitali ibridi formano quindi legami più forti che non gli orbitali semplici da cui provengono.

A seconda del numero e del tipo degli orbitali puri di provenienza, gli orbitali ibridi presentano disposizioni geometriche diverse: illustriamo ora alcune ibridizzazioni fra le più semplici, che sono anche quelle che si incontreranno più frequentemente nel seguito.

Ibridizzazione sp: deriva dal *mescolamento* di un orbitale *s* e di un orbitale *p* dello stesso atomo; gli orbitali ibridi formano fra loro un angolo di 180°, sono cioè allineati e simmetrici rispetto al nucleo dell'atomo ([29]) :

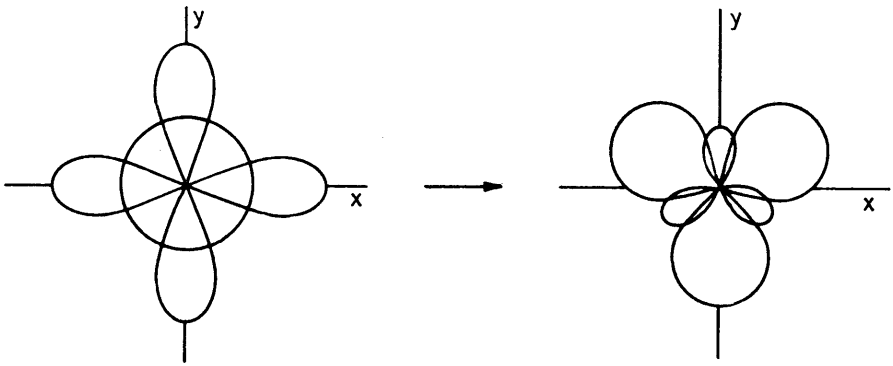


1 orbitale s , 1 orbitale p 2 orbitali ibridi sp

Ibridizzazione sp²: deriva dal *mescolamento* di un orbitale *s* e di due orbitali *p*, e gli orbitali ibridi formano fra loro angoli di 120°; considerando il nucleo dell'atomo al centro di un triangolo equilatero, gli orbitali sp^2 sono diretti verso i vertici ([30]) :

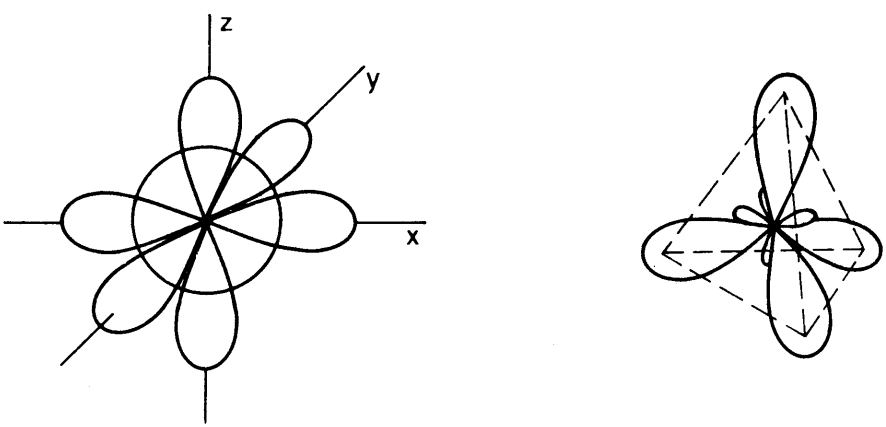
([29]) Un caso di tale ibridizzazione è dato dal berillio (|↑↓| / |↑↓| | | | → |↑↓| / |↑|↑| | |) nel fluoruro di berillio; poiché gli orbitali ibridi *sp* sono a 180°, la molecola BeF_2 è lineare $F-Be-F$.

([30]) Un caso di tale ibridizzazione è dato dal boro (|↑↓| / |↑↓|↑| | | → |↑↓| / |↑|↑|↑| |) nel fluoruro di boro; poiché gli orbitali ibridi sp^2 sono a 120°, la molecola BF_3 è a forma di triangolo equilatero, con l'atomo *B* al centro ed i tre atomi *F* ai vertici.



1 orbitale s, 2 orbitali p — 3 orbitali ibridi sp^2

Ibridizzazione sp^3: deriva dal *mescolamento* di un orbitale *s* e di 3 orbitali *p*, e gli orbitali ibridi formano fra loro angoli di 109° 28'; essi sono diretti verso i vertici di un tetraedro di cui il nucleo dell'atomo occupa il centro ([31]):



1 orbitale s, 3 orbitali p — 4 orbitali ibridi sp^3

([31]) Un caso di tale ibridizzazione è dato dal carbonio (|↑↓| | | | → |↑↓| ↑ | ↑ | ↑ |) nel metano; poiché gli orbitali ibridizzati sp^3 sono a ~109°, la molecola CH_4 è a forma di tetraedro, con l'atomo *C* al centro ed i 4 atomi ai vertici (distanza *C—H*: *1,0936 Å*).

Le descritte ibridizzazioni sono schematizzate in fig. 2, nella quale è anche

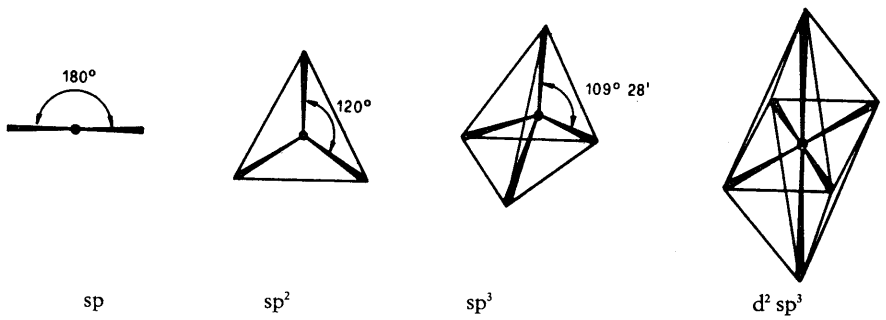


Fig. 2
Tipi di ibridizzazione: *sp* (lineare); sp^2 (triangolare) sp^3 (tetraedrica), d^2sp^3 (ottaedrica).

rappresentata l'ibridizzazione d^2sp^3 (derivante da due orbitali *d*, un orbitale *s* e tre orbitali *p*), perché, fra le molte ibridizzazioni possibili, su cui non ci soffermiamo, questa sarà incontrata di frequente nei composti inorganici.

Anche nel caso della ibridizzazione la forza guida del fenomeno va ricercata nella tendenza di ogni sistema ad assumere la struttura cui corrisponde il massimo di stabilità (cioè il minimo contenuto di energia).

Abbiamo visto che il passaggio di un atomo dallo stato fondamentale allo stato ibridizzato richiede energia (indichiamola con E_I); tale passaggio quindi non potrà mai aver luogo spontaneamente da solo, ma soltanto come stadio intermedio in un processo, se rappresenta un fattore favorevole nel bilancio energetico di questo.

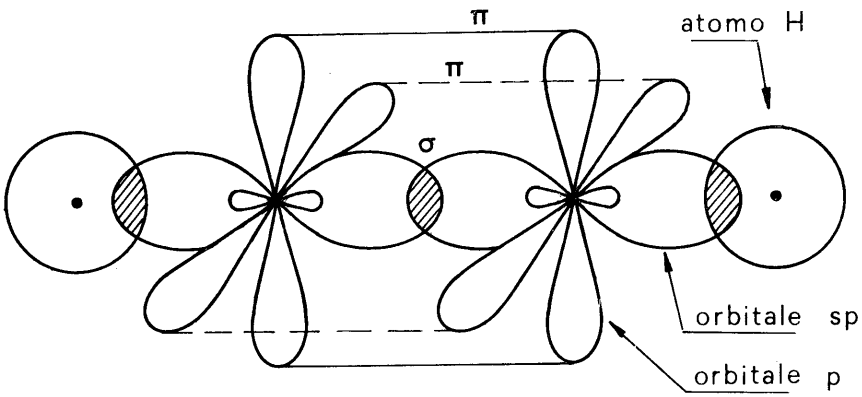
Poiché l'atomo ibridizzato può formare legami più numerosi e più forti ([32]) dell'atomo non ibridizzato, la formazione di legami tramite orbitali ibridi comporta un rilascio di energia maggiore che non nel caso della formazione di legami mediante orbitali ordinari; se indichiamo con E_{II} questo surplus di energia, l'ibridizzazione sarà possibile solo nel caso che sia $E_{II} > E_I$.

([32]) « Più numerosi »: se non esistesse ibridizzazione, l'atomo *C*, ad esempio, potrebbe formare soltanto due legami covalenti; con l'ibridizzazione invece può formarne 4.

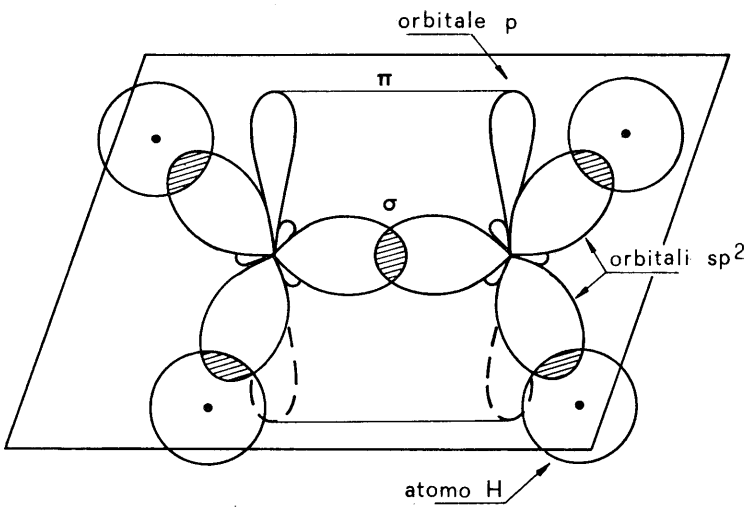
« Più forti »: l'orbitale ibrido consente un maggiore ricoprimento che l'orbitale non ibridizzato, a causa dell'aumento della sua densità elettronica in direzioni preferenziali. Così, secondo un calcolo teorico (Pauling), partendo dalla ammissione che la forza di legame fra due atomi uguali dovuta ad orbitali *s* sia unitaria, le forze di legame dovute ad orbitali ibridi sp, sp^2, sp^3, avrebbero rispettivamente i valori *1,93 ; 1,99 ; 2*.

Aggiungiamo ancora che a seconda delle condizioni di reazione, uno stesso atomo può ibridizzarsi in modi diversi: così ad es. l'atomo C oltre la descritta ibridizzazione sp^3 può dar luogo ad ibridizzazioni sp^2 ed sp, conservando orbitali p non ibridizzati.

Ad esempio, nell'acetilene gli atomi C sono ibridizzati sp, e la molecola



C_2H_2 è lineare $(H-C \equiv C-H)$, con triplo legame fra i due atomi C (un legame σ fra due orbitali ibridi, e due legami π fra gli orbitali p non ibridizzati); nell'etilene gli atomi C sono invece ibridizzati sp^2, e nella molecola C_2H_4



$\left(\begin{matrix} H \diagdown \\ H \diagup \end{matrix} C = C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}\right)$ i due atomi C sono uniti fra loro da un doppio legame (un legame σ fra gli orbitali ibridi ed un legame π fra gli orbitali p non ibridizzati).

2-9 Risonanza

Talvolta non tutte le proprietà manifestate da una specie chimica possono essere spiegate in base ad un'unica formula di struttura, e la specie si comporta come se, contemporaneamente, avesse formule di struttura diverse. Così, ad esempio, l'anidride solforosa, in base alla struttura elettronica degli atomi S ed O (e a molte proprietà chimiche), dovrebbe avere la forma molecolare

in cui i due legami $S-O$ (uno doppio ed uno dativo) sono diversi; il fatto invece che esperienze spettroscopiche hanno dimostrato che le due distanze $S-O$ sono uguali, fa ritenere che uguali siano anche i relativi legami.

Il concetto di *risonanza,* introdotto per via teorica da W. Heisenberg (1926), pur essendo completamente astratto è di grande utilità per spiegare casi del tipo ora esposto.

Trattando precedentemente del legame omeopolare, si è visto, ad esempio per quanto riguarda la molecola H_2, che i due elettroni a comune costituiscono un orbitale di legame e che non esiste polarità nella modecola [2-4]; sarebbe però più esatto dire che non esiste polarità permanente nella molecola.

Infatti oltre la citata formazione dell'orbitale di legame, esiste anche una certa probabilità che i due elettroni, soggetti ai campi di forza dell'uno e dell'altro atomo, si trovino ambedue su uno o sull'altro dei due atomi H, e per la molecola H_2 possiamo allora scrivere tre forme possibili

$$H : H \qquad H^+ \; :H^- \qquad H:^- \; H^+$$

due delle quali, assolutamente equivalenti ([33]), rappresentano l'avvenuto trasfe-

([33]) Da questa equivalenza consegue che la polarità della molecola H_2 è statisticamente nulla.

rimento di un elettrone da un atomo all'altro. Di conseguenza possiamo descrivere la molecola H_2 mediante due funzioni d'onda, una relativa alla forma omeopolare Ψ_{om} ed una alle due forme *ioniche* equivalenti Ψ_{ion}.

Orbene, se per una molecola esistono più descrizioni, ad es. due, alle quali corrispondono le due funzioni d'onda Ψ_I e Ψ_{II}, si dimostra che la funzione Ψ,

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} \qquad (a+b = 1) \tag{3}$$

combinazione lineare di Ψ_I e di Ψ_{II}, è anch'essa una funzione d'onda possibile per quel dato sistema (molecola).

Così, ad esempio, la molecola H_2 può essere rappresentata dalla funzione d'onda

$$\Psi = a\Psi_{om} + b\Psi_{ion} \tag{3'}$$

e si dice che essa risuona fra le forme ioniche e quella covalente; tale *risonanza* viene rappresentata scrivendo ([34])

$$H : H \leftrightarrow {}^{-}H: H^{+} \leftrightarrow H^{+} :H^{-} \tag{4}$$

Allorché per opportuni valori dei coefficienti a, b, della (3), il valore dell'energia relativa alla Ψ diventa minimo, tale Ψ descrive il sistema nel suo stato fondamentale. Circa i valori di a e di b possono farsi le seguenti considerazioni:

1) $a \gg b$; lo stato del sistema definito dalla Ψ è descritto, con buona approssimazione dalla sola Ψ_I;

2) $a \ll b$; lo stato del sistema è praticamente rappresentato dalla sola Ψ_{II};

3) a dell'ordine di grandezza di b; il sistema è rappresentato dalla risonanza delle forme *I* e *II* ($I \leftrightarrow II$).

Il valore dell'energia del sistema *ibrido di risonanza,* definito dalla Ψ, risulta minore sia di quello calcolabile per il sistema in base alla sola forma *I*, che di quello calcolabile in fase alla sola forma *II*; pertanto la Ψ descrive il sistema in modo più reale di quanto non facciano, singolarmente, le Ψ_I e Ψ_{II}. La descrizione di un sistema come costituito da forme risonanti ([35]) interpreta quindi meglio lo stato energetico del sistema.

([34]) Le forme di risonanza si scrivono separate da una freccia a due punte $\leftrightarrow$.

([35]) Perché due (o più) forme possano essere considerate forme di risonanza possibili per un sistema, esse debbono soddisfare a certe condizioni, fra cui quella di avere energie

(segue)

Si definisce *energia di risonanza* la differenza fra il valore di energia più basso fra quelli relativi a ciascuna delle forme risuonanti, e il valore di energia relativo all'ibrido di risonanza.

Va richiamata l'attenzione sul fatto che le diverse forme risuonanti di una molecola, ad esempio le (4), non rappresentano né stati separati coesistenti né stati successivi nel tempo, ma esprimono il fatto che la molecola presenta contemporaneamente, e sempre, le proprietà di tutte le forme risuonanti. Il fatto che queste vengano rappresentate separate, è dovuto alla difficoltà di rappresentare le forme risuonanti di una molecola con una unica figura ([36]).

2-10 Legame con elettroni delocalizzati

Questo tipo di legame unisce più atomi di una stessa molecola, ma non tutti gli elettroni partecipanti al legame sono stabilmente impegnati in posizioni definite; alcuni elettroni possono essere considerati comuni a tutti gli atomi, e ad essi si dà il nome di elettroni delocalizzati.

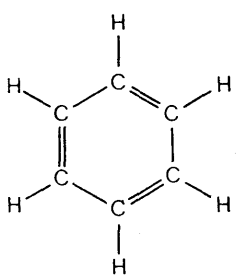
Il composto più noto nel quale compaiono elettroni delocalizzati è il benzene (C_6H_6) ([37]), nella cui molecola ciclica, piana e simmetrica gli atomi di carbonio

---

poco diverse, ed uno stesso numero di elettroni dispari (anche nessuno). Aggiungiamo che l'uso della parola *risonanza* per esprimere il fenomeno, è dovuta al fatto che W. Heisenberg ne affrontò lo studio mediante una trattazione matematica analoga a quella di un sistema di oscillatori armonici accoppiati in risonanza. Il fenomeno della risonanza è indicato talvolta in chimica anche col nome di *mesomeria* (forme mesomere = forme risuonanti).

([36]) Un colorito esempio dovuto ad un noto studioso di legami, G. W. Wheland, serve egregiamente a chiarire il concetto di risonanza: il mulo presenta contemporaneamente alcune caratteristiche dell'asino ed alcune del cavallo, ma esso non è né per una parte solo asino e per un'altra solo cavallo, né per un periodo della sua vita soltanto asino e per un altro soltanto cavallo: il mulo è un *ibrido di risonanza* fra l'asino e il cavallo.

([37]) F. A. Kekulè von Stradonitz (nel 1865) aveva attribuito al benzene la formula riportata a lato contenente una serie di legami semplici e doppi alternati (usualmente schematizzata con un esagono in cui sono messi in evidenza i doppi legami).



Innumerevoli sono state, per oltre mezzo secolo, le ricerche di una formula di struttura della molecola C_6H_6 che fosse in accordo con le proprietà chimiche di questa sostanza e col fatto che i 6 atomi C del benzene sono equivalenti fra loro. Noi non ci soffermiamo sulla evoluzione della formula del benzene, e diamo di essa il modello oggi accettato.

sono legati fra loro e con gli atomi H mediante orbitali posti a 120° uno dall'altro (fig. 3). Questa situazione indica che gli atomi C del benzene hanno i loro elettroni su orbitali ibridi sp^2, che sono appunto a 120° (fig. 2).

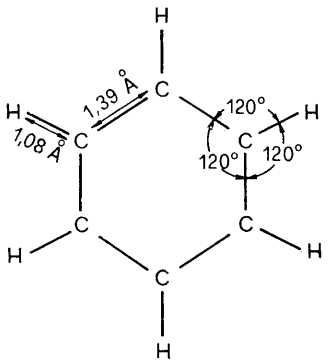


Fig. 3 — Struttura della molecola del benzene.

L'ibridizzazione sp^2 implica che il quarto elettrone di ciascun atomo C si trovi su un orbitale p non ibridizzato, perpendicolare al piano degli orbitali sp^2,

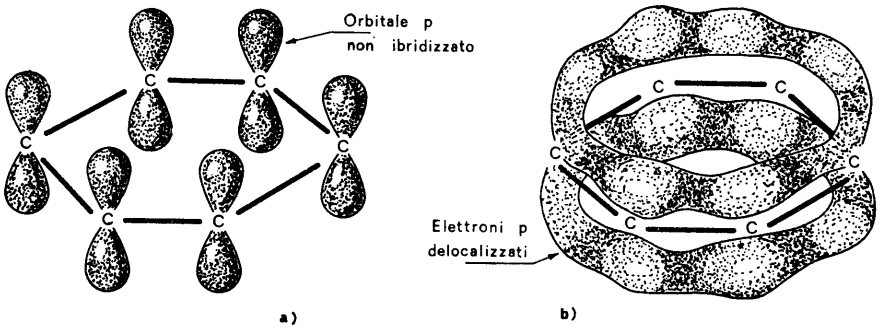


Fig. 4 — Elettroni p delocalizzati della molecola C_6H_6

e quindi della molecola (fig. 4a); ciascuno di questi orbitali p dà poi ricopertura con i due orbitali p adiacenti, ed i sei elettroni di questi orbitali possono essere considerati delocalizzati in due nubi di carica negativa, una al di sopra ed una al di sotto del piano della molecola C_6H_6 come mostrato in fig. 4b.

La delocalizzazione degli orbitali rafforza i legami fra gli atomi C ([38]) e li rende tutti assolutamente equivalenti.

Per brevità si usa rappresentare la struttura di fig. 4b mediante un esagono con un circolo tracciato all'interno ( ) ([39]).

2-11 Legame ionico

Abbiamo visto che quando due atomi A, B sono legati da un legame covalente, la percentuale elettrostatica di tale legame è tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra A e B [2-6].

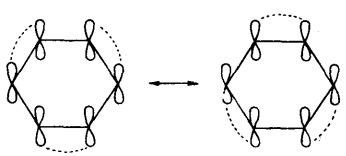
In termini di risonanza ([40]) ciò significa che nella funzione Ψ dell'ibrido di risonanza [2-9]

$$\Psi = a\,\Psi_{cov} + b\,\Psi_{ion} \qquad (3')$$

all'aumentare della differenza di elettronegatività corrisponde l'aumento del valore

([38]) I legami fra due atomi C adiacenti nella molecola C_6H_6 hanno energia intermedia fra quella del legame semplice $(C-C)$ e quella del legame doppio $(C=C)$; ciò è dimostrato, ad es., dal fatto che la distanza $C-C$ nel benzene è intermedia $(1{,}39\ Å)$ fra quelle che si riscontrano nell'etano $(H_3C-CH_3,\ 1{,}53\ Å)$ e nell'etilene $(H_2C=CH_2,\ 1{,}34\ Å)$.

([39]) La delocalizzazione degli elettroni nel benzene può essere interpretata anche in base al fenomeno della risonanza: la molecola del benzene può considerarsi un ibrido di risonanza fra le due forme di Kekulé, equivalenti, ↔ , cioè



Di conseguenza ciascun orbitale p nell'ibrido di risonanza (a) si ricopre per metà con l'orbitale p alla sua sinistra e per metà con l'orbitale p alla sua destra, e ciò significa appunto considerare i 6 orbitali p fusi nelle due nubi di elettricità negativa di fig. 4(b).

([40]) Ad esempio per la molevola HCl, per la quale si è visto (tab. 3a) che il 19% dell'energia di legame è elettrostatica, e l'81% è covalente, si possono scrivere le forme di risonanza:

$$\underset{(I)}{H{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}} \leftrightarrow \underset{(II)}{H^+\ {:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^-} \leftrightarrow \underset{(III)}{H{:}^-\ \ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}{:}^+}$$

La (III) però, dato che la elettronegatività dell'atomo Cl $(x_{Cl} = 3{,}0)$ è maggiore di quella dell'atomo H $(x_H = 2{,}1)$ ha un peso trascurabile; si dirà perciò che la molecola HCl risuona (soltanto) fra la forma covalente (I) e quella ionica (II).

del coefficiente b, e la diminuzione di quello del coefficiente a; al limite, la Ψ risulta praticamente definita solo dalla forma ionica Ψ_{ion}.

In questo caso si dice che fra A e B esiste un *legame ionico*.

Gli elementi con elevati valori di elettronegatività (tab. 2) hanno carattere nonmetallico (elevato potenziale di ionizzazione (tab. 4) ed elevata affinità per l'elettrone ([41]) (tab. 5)), mentre quelli con bassi valori di elettronegatività sono invece a carattere metallico (basso potenziale di ionizzazione ed affinità per l'elettrone quasi nulla); ne consegue che il legame ionico si avrà di norma fra un atomo con spiccate caratteristiche metalliche ed uno con altrettanto decise caratteristiche nonmetalliche ([42]).

Tabella 4 - Valori del potenziale di prima ionizzazione di alcuni fra i più comuni elementi

Elemento	Potenziale di ionizzazione (*eV*)	Elemento	Potenziale di ionizzazione (*eV*)
Cs	3,9	*Co*	7,8
Rb	4,2	*Fe*	7,8
K	4,3	*B*	8,2
Na	5,1	*Zn*	9,3
Li	5,4	*S*	10,3
Al	5,9	*Hg*	10,4
Ca	6,1	*I*	10,4
Cr	6,7	*P*	10,4
Sn	7,3	*C*	11,2
Pb	7,4	*Br*	11,8
Si	7,5	*Cl*	13,0
Mn	7,5	*H*	13,6
Ag	7,5	*O*	13,6
Mg	7,6	*N*	14,5
Ni	7,6	*F*	18,5
Cu	7,7	*Ne*	21,5
Ru	7,7	*He*	24,5

Tabella 5 - Valori dell'affinità per l'elettrone di alcuni elementi

Elemento	Affinità per l'elettrone (*eV*)
F	3,7
Cl	3,7
Br	3,5
I	3,2
S	2,1
O	1,5
C	1,2
P	0,8
H	0,7
Li	0,4

([41]) Le difficoltà sperimentali nella determinazione del valore delle affinità per l'elettrone, fanno sì che i valori attendibili di A_e non siano molti.

([42]) Il fatto che l'entità del carattere ionico di un legame fra due atomi diversi A e B sia funzione crescente della loro differenza di elettronegatività (e quindi della loro differenza

(segue)

La tabella 4, nella quale sono riportati in ordine crescente i valori dei potenziali di ionizzazione di alcuni elementi, rappresenta anche una scala decrescente delle proprietà metalliche degli elementi stessi; la tab. 5, nella quale sono riportati valori decrescenti dell'affinità per l'elettrone, rappresenta invece una scala crescente di proprietà metalliche. Dal confronto dei dati delle due tabelle 4 e 5, risulta perciò che il cloruro di cesio ed il fluoruro di potassio, ad es., sono composti con spiccate caratteristiche ioniche ([43]).

La formazione di composti ionici richiede alcune considerazioni particolari: infatti si potrebbe pensare che gli atomi A e B, ambedue allo stato gassoso, diano un composto ionico $(A^+ B^-)$ in quanto il valore dell'affinità per l'elettrone dell'atomo B è maggiore del valore del potenziale di ionizzazione dell'atomo A, e quindi l'atomo B *strappa* un elettrone all'atomo A. Con questo meccanismo, però, la formazione dei composti ionici non potrebbe essere spontanea, perché i più elevati valori delle affinità dell'elettrone, A_e (tab. 5), sono inferiori ai più bassi valori dei potenziali di ionizzazione E_i (tab. 4).

I composti ionici si formano invece spontaneamente, perché il passaggio di un elettrone (o di più elettroni) da un atomo ad un altro viene reso possibile dal fatto che ad esso si accoppia produzione di energia elettrostatica dovuta all'avvicinamento degli ioni di segno opposto generati, e il processo di formazione della coppia ionica $(A^{n+} B^{n-})$ risulta così nel suo insieme esoenergetico e quindi spontaneo.

Mentre nel trattare della formazione di composti con legame atomico si ragiona, nella grande maggioranza dei casi, sull'energia necessaria alla formazione di molecole singole ([44]) (ad es: $\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 \rightarrow HCl$), ognuna praticamente indipendente da tutte le altre, nella formazione di composti ionici ciò non è più lecito.

Infatti la reazione di formazione di un composto ionico, a partire da atomi allo stato gassoso, ad esempio

$$K_{(gass.)} + Cl_{(gass.)} \rightarrow (K^+ Cl^-)$$

di caratteristiche metalliche) non è casuale; queste grandezze infatti sono legate fra loro, ed esiste una trattazione dell'elettronegatività (di A. Mulliken, 1934) che determina il valore di questa per un elemento, essenzialmente come media fra il potenziale di ionizzazione e l'affinità per l'elettrone di quell'elemento.

([43]) « Spiccate caratteristiche ioniche » significa che nella (3') è $a \ll b$. (Si ricordi che $a + b = 1$).

([44]) Eccetto il caso di specie chimiche che danno cristalli covalenti (ad es. SiO_2).

non porta in realtà alla formazione di una singola coppia ionica (K^+Cl^-), ma di *cristalli* ionici, cioè di solidi costituiti da un gran numero di ioni K^+ e di ioni Cl^- (fig. 5).

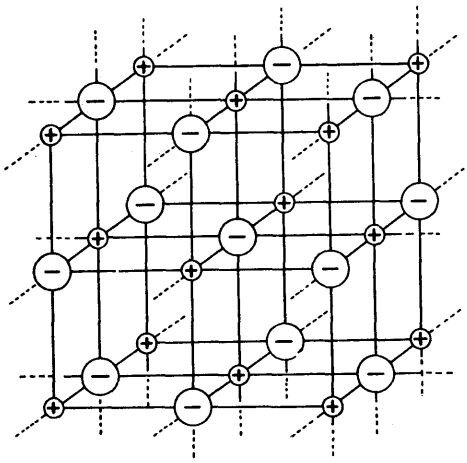


Fig. 5 - Struttura cristallina del cloruro di potassio: $K^+ = \oplus$; $Cl^- = \ominus$; distanza $K^+ - Cl^-$: *2,139 Å*.

Nella formazione dei cristalli si libera energia di origine elettrostatica, indicata come *energia reticolare* ([45]), e ciò rende il cristallo un sistema stabile.

E' chiaro che se la differenza fra E_i ed A_e è molto elevata, l'energia reticolare può non essere sufficiente a superare questo deficit, ed il composto ionico non si forma. Perché una reazione di formazione di un composto ionico abbia luogo è necessario quindi, lo ripetiamo, che dei due elementi uno sia un metallo (bassi valori per E_i, A_e), e l'altro un nonmetallo (alti valori per E_i, A_e).

Nella formazione di specie ioniche, al passaggio di uno o più elettroni da un atomo all'altro corrispondono modifiche della configurazione elettronica esterna degli atomi che ne aumentano la stabilità; così nella formazione del cloruro di potassio, ad esempio, si ha:

$$K^* + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \rightarrow (K^+ {}^*\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-)$$

([45]) I valori delle energie reticolari, calcolabili teoricamente e determinabili sperimentalmente, sono dell'ordine delle centinaia di *Kcal/M*; indicando fra parentesi i valori delle energie reticolari, in *Kcal/M*, è, ad es.: *LiF (240), NaCl (185), KBr (160), CaF_2 (617), AgCl (214)* etc. Circa il metodo per determinare i valori di energie reticolari v. [3-5].

L'atomo *Cl* diventando ione Cl^- completa l'ottetto esterno, e l'atomo *K* perdendo l'elettrone *4s* diventa ione K^+, con configurazione esterna $3s^2\,3p^6$, cioè anche essa di ottetto (tab. 5 di [1-10]).

La distanza a cui si trovano due ioni adiacenti in un cristallo, è determinata: a) dalle forze attrattive fra le cariche eteronime degli ioni stessi, b) dalle forze repulsive dovute alle cariche omonime dei nuclei, e alla presenza di ioni di stesso segno. Il valore di tale distanza può essere previsto calcolando l'energia potenziale del sistema ione positivo-ione negativo in funzione della distanza fra gli ioni: il minimo della curva ottenuta diagrammando i predetti dati rappresenta la distanza di equilibrio degli ioni (fig. 6), cioè appunto la distanza a cui essi si trovano nel cristallo.

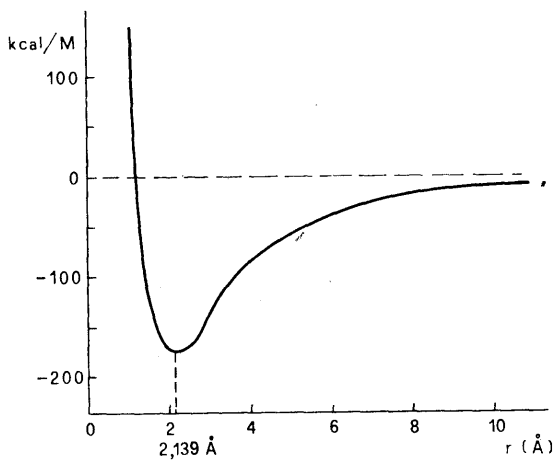


Fig. 6 - Diagramma energia potenziale/distanza per il sistema K^+Cl^-.

Notiamo infine un'altra differenza essenziale fra legami atomici e legami elettrostatici: nei primi esiste la molecola ed in essa ogni atomo che la costituisce ha configurazione elettronica esterna comune con altri atomi, nei secondi non esiste la molecola e ciascuno ione ha configurazione a sé, indipendente dalla presenza di altri ioni, con i quali è legato da forze coulombiane.

2 - 12 Legami dipolari

Oltre al legame ionico (interazione ione-ione) si incontrano in chimica molti altri tipi di legami elettrostatici, nei quali compare sempre almeno un dipolo [2-5]; le possibili interazioni elettrostatiche sono di vari tipi:

a) ione-dipolo

b) ione-dipolo indotto

c) dipolo-dipolo

d) dipolo-dipolo indotto

e) dipolo indotto-dipolo indotto.

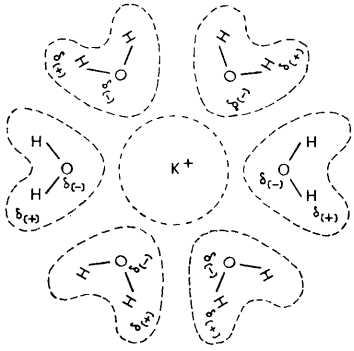
I legami di tipo c), d), e), per lo più vengono indicati come *legami di van der Waals.*

Alla base dei legami dipolari sta il fatto che ogni carica elettrica:

a) genera un campo nel quale si orientano eventuali dipoli presenti;

b) induce cariche elettriche di segno opposto sia in dipoli sia in molecole non dipolari.

Si consideri ad esempio uno ione K^+ in presenza di molecole d'acqua dipolari ([46]) (ad es. in una soluzione acquosa di $K^+ Cl^-$): queste si orientano at-



torno allo ione e si hanno interazioni di tipo ione-dipolo. Va ancora considerato che lo ione potassio, carico positivamente, induce carica negativa sull'atomo di ossi-

([46]) L'atomo *O*, più elettronegativo, addensa su di sé la carica dovuta agli elettroni di legame e si carica negativamente: di conseguenza gli atomi *H* assumono carica positiva, e la molecola d'acqua è un dipolo (momento dipolare: $\mu = 1{,}85 \cdot 10^{-18}$ unità elettrostatiche)

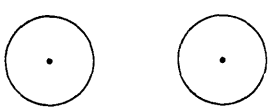
$$(\delta_+) \quad \begin{matrix} H \diagdown \\ \\ H \diagup \end{matrix} O \quad (\delta_-)$$

geno della molecola H_2O, che diventa così più negativo; quindi all'interazione ione-dipolo si accompagna anche una interazione ione-dipolo indotto.

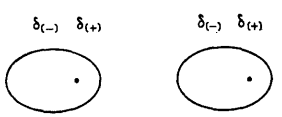
Le interazioni dipolo-dipolo e dipolo-dipolo indotto si svolgono con analogo meccanismo: verso la parte + di un dipolo si orienta la parte − di altri dipoli, e nel contempo si ha esaltazione reciproca della carica, dovuta alla induzione elettrostatica.

Un cenno particolare va fatto sulle interazioni dipolo indotto-dipolo indotto: queste esprimono il fatto che esiste una mutua attrazione fra molecole od atomi anche uguali fra loro ed elettricamente simmetrici, senza traccia quindi di natura dipolare.

Per rendersi conto dell'esistenza di queste forze, si immagini di poter « vedere » ad un certo istante la situazione, ad es. di un certo numero di atomi di elio, che sono elettricamente simmetrici ed elettronicamente saturi $(1s^2)$ e cioè nelle condizioni ideali per non esercitare alcuna reciproca interazione di nessun tipo. Si « vedrebbe » che gli atomi He, a causa del loro moto, presentano il nucleo spostato dalla posizione di baricentro elettrico, e di conseguenza acquistano natura di (debolissimi) dipoli ([47]) che interagiscono fra loro sia come tali sia per effetto di induzione elettrostatica:



Atomi idealmente fermi: non dipolari



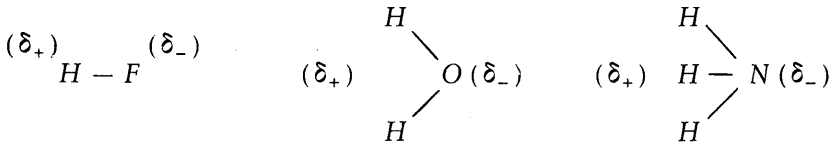
Atomi in moto: dipolari, e interazione dipolo - dipolo.

Le forze di van der Waals vengono anche indicate col nome di *forze a corto raggio* perché i loro effetti sono sensibili soltanto se le molecole o gli atomi interessati si trovano a distanza assai piccola (dell'ordine di pochissimi Å); infatti l'entità di tali forze varia circa con l'inverso della sesta potenza del raggio $(1/r^6)$, e già a distanze di $\sim 10Å$ divengono trascurabili.

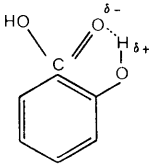
([47]) Queste forze di legame (talvolta indicate come forze di London o *di dispersione*) hanno grande importanza, come vedremo, nei fenomeni di liquefazione dei gas. La loro energia di legame è dell'ordine di qualche $Kcal/M$ cioè assai minore di quella dei comuni legami chimici.

2-13 Legame di idrogeno (o semplicemente *legame idrogeno*)

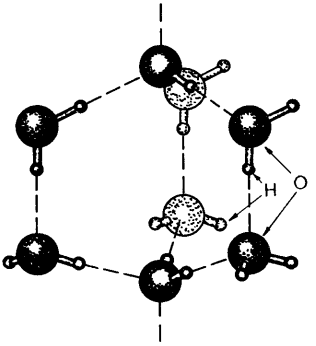
In una molecola nella quale uno o più atomi di idrogeno sono legati covalentemente ad un elemento più elettronegativo, si genera un dipolo, di cui l'atomo o gli atomi di idrogeno rappresentano la parte positiva:



Se l'elemento è fortemente elettronegativo *(F, O, N)* la positivizzazione *(protonazione)* dell'atomo *H* è tale da consentire ad esso di legare, con legame essenzialmente elettrostatico, un altro atomo elettronegativo della stessa (legame idrogeno intramolecolare) o di altra molecola (legame idrogeno intermolecolare)



legame idrogeno intramolecolare
(nell'acido ortoossibenzoico)



legame idrogeno intermolecolare
(fra molecole H_2O)

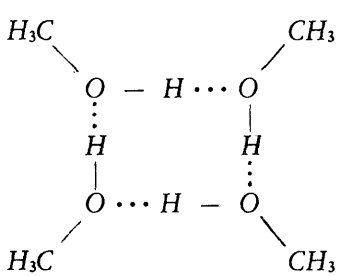
Le piccolissime dimensioni dell'atomo *H* rendono particolarmente intenso il campo elettrico che esso genera quando è protonizzato, e ciò rende possibile la formazione di legami elettrostatici con sensibile energia di legame ([48]); questo comportamento è caratteristico del solo atomo *H* (d'onde il nome di *legame*

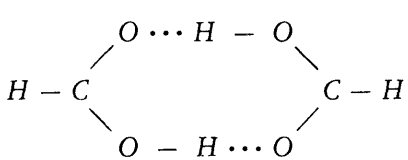
([48]) Le energie di legame del *legame idrogeno,* con pochissime eccezioni, sono dell'ordine $2 \div 10$ *Kcal/M* (nel caso dell'acqua, ad es., $\sim 4{,}5$ *Kcal/M*); l'esistenza di un *legame idrogeno* si indica per lo più, nelle formule, mediante puntini fra gli atomi interessati.

di idrogeno); atomi di dimensioni maggiori, anche se positivizzati con lo stesso meccanismo, non danno luogo a legami apprezzabili di questo tipo.

L'atomo H protonizzato di una molecola, può legare con legame elettrostatico solo un altro atomo, fortemente elettronegativo, e non più di uno; infatti legato tale atomo, il piccolissimo atomo H si trova imprigionato fra due atomi di dimensioni assai maggiori delle sue (i due atomi elettronegativi), e non è possibile ad un terzo atomo avvicinarsi tanto all'atomo H da poterne subire attrazione elettrostatica.

Molecole contenenti aggruppamenti $H-F$, $H-O$, $H-N$, costituiti cioè da un elemento assai elettronegativo legato con un atomo di idrogeno, danno, allo stato gassoso, allo stato liquido e allo stato solido, legami idrogeno: così esiste legame idrogeno nell'acido fluoridrico (HF), nell'ammoniaca (NH_3), nell'acqua (H_2O) ed in un gran numero di composti organici, specialmente alcoli (molecole contenenti il gruppo $-OH$) ed acidi (molecole contenenti il gruppo $-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$), come ad es. alcool metilico (CH_3-OH) ed acido formico $(H-COOH)$:





Nonostante il basso valore di energia del legame idrogeno esso è in pratica di grande importanza perché influenza profondamente le proprietà fisiche ([49])

([49]) Ad esempio il legame idrogeno intermolecolare fra molecole H_2O ha effetti assai notevoli sulla temperatura di ebollizione e di fusione di questa specie chimica: l'acqua bolle a $100\,°C$ e fonde a $0\,°C$, ma in assenza di legame idrogeno si calcola che tali temperature sarebbero, rispettivamente, $\sim -80\,°C$ e $\sim -100\,°C$. La specie chimica H_2S, con costituzione molecolare analoga a quella H_2O, bolle a $-61{,}8\,°C$ e fonde a $-82{,}9\,°C$ perché la bassa elettronegatività dello zolfo non consente lo stabilirsi di sensibili legami idrogeno fra le molecole H_2S.

e chimiche ([50]) delle sostanze, e può anche dar luogo alla formazione di composti più o meno stabili ([51]).

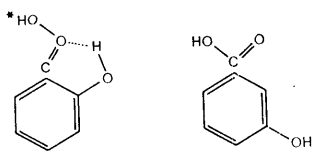
2 - 14 Legame metallico

I metalli presentano strutture cristalline compatte:

a) Struttura cubica a corpo centrato; questa struttura è facilmente immaginabile: ogni atomo si trova al centro di un cubo, legato con 8 atomi, posti ciascuno su un vertice del cubo (hanno questa struttura, ad es., *Li, Na, K*).

b) Struttura cubica a facce centrate; ogni atomo è legato con 4 atomi adiacenti del piano cristallino su cui esso si trova, con 4 atomi del piano cristallino sovrastante e con 4 atomi del piano cristallino sottostante: in totale ciascun atomo è legato con 12 atomi ([52]) (hanno questa struttura, ad es., *Pb, Ag, Au*).

([50]) I due acidi orto(I) e meta(II) ossibenzoici differiscono per la posizione del gruppo $-OH$ nella molecola; soltanto nella forma orto le distanze fra gli atomi interessati consentono la formazione del legame idrogeno, che implica uno spostamento di carica negativa verso l'atomo H protonizzato che dà luogo al legame idrogeno stesso; di conseguenza l'atomo H segnato con l'asterisco indebolisce il suo legame con l'atomo O diventato meno negativo, e può staccarsi dalla molecola (I) sotto forma di ione H^+ più facilmente di quanto non possa fare l'analogo atomo H della molecola (II).

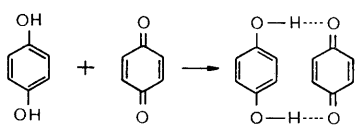


(I) (II)

Questa maggior facilità di dare protoni vuol dire, come si vedrà nel seguito, che l'acido (I) è più *forte* dell'acido (II).

Enorme importanza ha il legame idrogeno in biologia, per il suo ruolo nella costituzione e nel comportamento delle proteine, degli acidi nucleici, etc.

([51]) Ad esempio



(Idrochinone) (Chinone) (Chinidrone)

([52]) Immaginando ogni atomo come una sferetta rigida a contatto con altre sferette, rap-

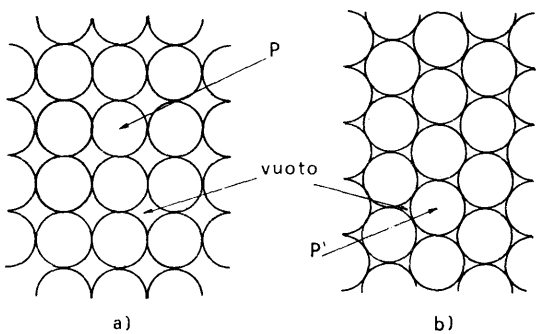
(segue)

c) Struttura esagonale compatta: ogni atomo è legato con 6 atomi adiacenti del piano cristallino su cui esso si trova, con 3 atomi del piano cristallino sovrastante, e con 3 atomi del piano cristallino sottostante: in totale ciascun atomo è legato con 12 atomi ([53]) (hanno questa struttura, ad es., *Cd, Mg, Zn*).

Si dimostra che i reticoli b), c) sono equivalenti, e che rappresentano l'aggruppamento più compatto che può esistere per riempire un volume con sfere uguali fra loro.

Queste strutture non sono compatibili con nessuno dei legami fin qui studiati: non sono compatibili con l'esistenza di legami atomici nel metallo perché il numero di legami non trova rispondenza nel numero di elettroni disponibili per formarli (ad esempio un atomo di litio dovrebbe formare mediamente otto legami avendo a disposizione soltanto un elettrone *2s* ([54])); non sono compa-

presentanti gli atomi adiacenti, si può « vedere » questo reticolo cristallino pensando di sovrapporre tre piani, ciascuno costituito, ad es., da palline da ping-pong a contatto fra loro come in fig. a, in modo che le convessità delle palline di un piano trovino sede nei vuoti dell'altro. Consideriamo ora una pallina *P* del piano centrale: essa è a contatto con 4 palline del suo piano e con 4+4 palline dei piani superiore ed inferiore, che delimitano i due voti di tali piani in cui essa si incastra; in totale ciascuna pallina è a contatto con 4+4+4 = 12 palline.



Modelli di piani reticolari di cristalli metallici. (a) cubico a facce centrate - (b) esagonale compatto

([53]) Per « vedere » questa struttura si ripete la costruzione descritta nella nota precedente relativa al reticolo subico a facce centrate, usando tre piani di palline da ping-pong, ciascuno costituito da palline unite fra loro come in fig. b di nota 52; sovrapposti i tre piani in modo che le convessità delle palline di un piano trovino sede nei vuoti dell'altro, ogni pallina *P'* del piano centrale è a contatto con 6 palline del suo piano e con 3+3 palline dei piani superiore ed inferiore che delimitano i due vuoti di tali piani in cui essa si incastra; in totale ciascuna pallina è a contatto con 6+3+3 = 12 palline.

([54]) L. Pauling postula per i metalli un modello in cui esistono legami covalenti fra gli atomi, e supera la difficoltà della deficienza di elettroni ammettendo l'esistenza di forme di risonanza che legano statisticamente gli atomi e ne stabilizzano la struttura (2-7).

Ad esempio:

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc} Li & - & Li^- & & Li & Li^+ & & -Li & - & Li & & Li^+ & Li & & Li & - & Li & & Li & Li \\ & | & & \leftrightarrow & | & & \leftrightarrow & | & & & \leftrightarrow & & | & & \leftrightarrow & & & \leftrightarrow & | & | \\ Li^+ & Li & & & Li^- & - & Li & Li & & Li^+ & & Li & - & Li^- & & Li & - & Li & Li & Li \end{array}$$

tibili con l'esistenza di legami di tipo ionico, perché le proprietà dei metalli sono assolutamente diverse da quelle dei cristalli ionici; non sono infine compatibili con la esistenza di legami del tipo dipolare, perché il basso valore dell'energia di questi legami non si accorda con le proprietà meccaniche dei metalli.

E' necessario allora ammettere l'esistenza di un nuovo tipo di legame, un *legame metallico,* che renda conto delle proprietà dei metalli, soprattutto della loro conducibilità elettrica.

Il legame metallico è uno degli argomenti più complessi della chimica-fisica dei solidi, e la sua natura ancora oggi non è definitivamente chiarita.

Nel 1900 il fisico P. Drude ipotizzò che ogni metallo fosse costituito da un reticolo di ioni metallici positivi circondati e legati insieme da un *gas di elettroni* ([55]) in movimento in un campo elettrostatico statisticamente uniforme ([56]), con proprietà non diverse da quelle dei classici gas molecolari.

Poiché gli elettroni del metallo non fuoriescono spontaneamente, ciò significa che all'interno del metallo essi possiedono una energia potenziale più bassa che all'esterno, e che esiste una *barriera di potenziale* per questi elettroni, costituita dalla superficie stessa del metallo; gli elettroni perciò si trovano nel metallo come in una *scatola di potenziale*, ed è necessario compiere un lavoro ([57]) per portare un elettrone fuori da questa scatola, cioè dal metallo.

Il modello di Drude si accordava con molte proprietà dei metalli, come ad esempio la conducibilità elettrica e termica, ma non spiegava il fatto che i valori dei calori specifici dei metalli, determinati sperimentalmente, risultavano costantemente minori di quelli calcolati in base al predetto modello. Questo fu perciò modificato, ed è interessante osservare che esso ha subìto una evoluzione analoga a quella del modello atomico di Bohr: ha conservato la parte formale, ma i concetti quantomeccanici ne hanno profondamente alterato il significato.

La modifica essenziale riguarda la natura del gas di elettroni che per Drude era assimilabile ad un vero gas, con le proprietà dei gas molecolari, e che invece la meccanica ondulatoria ha mostrato essere un qualche cosa di diverso, che è stato chiamato *gas degenere* e che è costituito da soli elettroni di valenza, pro-

---

([55]) Gli elettroni provengono dalla ionizzazione degli atomi del metallo; così un pezzo d'argento, ad esempio, è costituito da un reticolo di ioni Ag^+ immersi nel *gas di elettroni* costituito dagli elettroni provenienti dalla ionizzazione $Ag \rightarrow Ag^+ + e$.

([56]) Infatti non esiste nel cristallo di un metallo (non percorso da corrente elettrica) alcuna differenza di potenziale fra due qualsivoglia punti di esso posti a distanza finita.

([57]) Il lavoro di estrazione degli elettroni può essere compiuto da una radiazione di opportuna frequenza (effetto fotoelettrico) o da energia termica (effetto termoelettrico) etc.

venienti dalla ionizzazione degli atomi metallici che costituiscono il cristallo, distribuiti su orbitali delocalizzati che si estendono a tutto il cristallo.

Pertanto un cristallo metallico, formato ad esempio, da N atomi di litio, consiste (fig. 7) in un reticolo di N ioni Li^+ circondati dal gas degenere costituito dagli N elettroni di valenza per i quali sono disponibili N orbitali, su ognuno dei quali possono esistere non più di due elettroni.

Per mettere in evidenza la profonda differenza fra il gas di elettroni di Drude e quello degenere (di Fermi - Dirac - Sommerfeld), si immagini di portare un cristallo metallico allo zero assoluto; come gas di Drude gli elettroni dovrebbero essere tutti ad energia zero, come gas degenere, invece, solo due elettroni potranno avere energia zero e tutti gli altri avranno valori di energia maggiori. Questa considerazione fa intuire che il calcolo del valore del calore specifico di un metallo darà risultati diversi a seconda che si considerino gli elettroni del metallo come gas degenere o come gas di Drude; i valori dei calori specifici ottenuti sperimentalmente sono in accordo con quelli calcolati considerando gli elettroni come gas degenere.

Gli orbitali su cui si trovano gli elettroni di legame nei metalli, hanno il significato di legami omeopolari non direzionali fra i vari atomi.

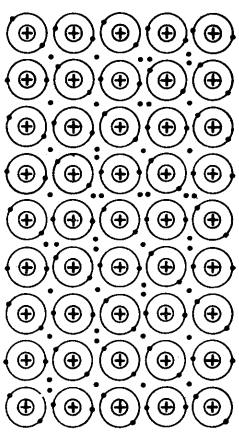


Fig. 7 - Schema di struttura metallica. (Metallo alcalino, con 1 elettrone di valenza).

Sappiamo [2-3] che se fra due atomi si forma spontaneamente un legame, ciò significa che ai due atomi legati compete un contenuto di energia minore di quello dei due atomi separati. La quanto-meccanica dimostra che alla formazione del legame metallico corrisponde una diminuzione di energia, ovverosia che il contenuto di energia di un cristallo metallico costituito da N atomi è minore

della somma delle energie degli N atomi separati. Di conseguenza nella formazione del cristallo metallico si ha cessione di energia da parte del sistema, ed è a questa energia che si deve la ionizzazione iniziale degli atomi del metallo, la formazione del gas degenere di elettroni, e quindi del cristallo metallico stesso. Questo meccanismo è analogo a quello visto per la formazione dei cristalli ionici [2-10].

Tanto minore è il valore del potenziale di ionizzazione di un elemento, tanto più è probabile che esso dia luogo ad un cristallo metallico; e poiché le *proprietà metalliche* conseguono direttamente dal legame metallico che esiste nel cristallo, risulta chiaro perché i metalli devono essere per definizione elementi con basso valore del potenziale di ionizzazione.

Accenniamo infine a come possano spiegarsi alcune fra le principali proprietà metalliche, in base alla natura del legame metallico.

2 - 15 Conducibilità elettrica

Si è detto che in un cristallo metallico costituito da N atomi, gli elettroni di legame di questi sono distribuiti su N livelli energetici, su ciascuno dei quali possono esistere (per il principio di Pauli) soltanto 2 elettroni.

Sappiamo anche che nel singolo atomo ogni elettrone può assumere soltanto certi valori di energia, l'insieme dei quali costituisce una distribuzione di energie discontinua (spettro a righe).

Nel cristallo metallico, costituito da un numero grandissimo N di atomi, la distribuzione della energia è a *bande* ([58]), e ciascuna banda corrisponde all'insieme degli N orbitali (righe) relativi agli N elettroni di valenza che negli N atomi occupano livelli di stesso tipo. Ciò è chiarito dall'esempio riportato in fig. 8: un atomo isolato di litio nel suo stato fondamentale ha un elettrone di valenza sullo strato $2s$, di energia E; due atomi di litio, legandosi, hanno a disposizione due orbitali, e poiché gli elettroni vanno ad occupare le posizioni di minima energia, essi occupano l'orbitale di minima energia lasciando non occupato l'altro orbitale possibile; 3 atomi di litio legandosi hanno a disposizione 3 orbitali, ed i tre elettroni di valenza occupano l'orbitale di più bassa energia,

---

([58]) Le *righe* rappresentano valori di energia sensibilmente diversi fra loro (| | | | | | → energia); se tali valori sono invece assai vicini anche le righe sono assai vicine e danno luogo ad una *banda* (||||||||||||| → energia).

solo parzialmente il secondo orbitale, e lasciano totalmente libero il terzo; N atomi di litio avranno a disposizione N orbitali, di energie vicinissime, ed i loro N elettroni occuperanno gli $N/2$ orbitali di più bassa energia lasciando liberi gli altri: si ha così, nel caso del litio, una banda di energie, parzialmente occupata.

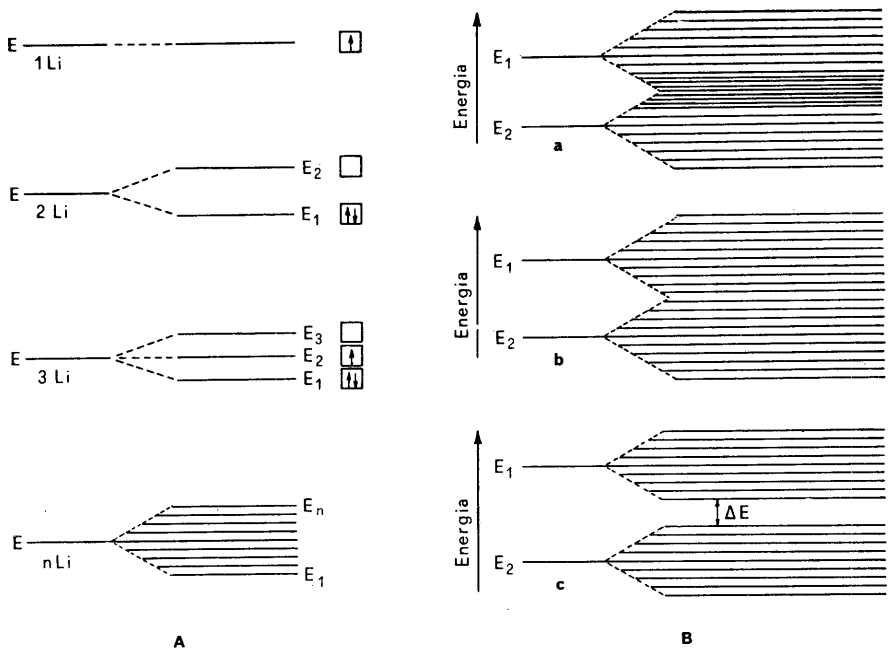


Fig. 8

A) L'energia (E) dell'orbitale ϕ_{2s} del singolo atomo di litio, diventa una *banda* di energia nel cristallo di litio. B) Posizioni possibili di due successive bande di energia in un cristallo: a) bande sovrapposte; b) bande adiacenti; c) bande separate.

Se oltre l'orbitale $2s$ si considerasse anche l'orbitale $2p$ del litio, con ragionamento analogo a quello fatto per l'orbitale $2s$ si avrebbe, per gli N atomi di litio, un'altra banda di energie costituita da N orbitali $2p$; e così via. Queste bande possono ricoprirsi (fig. 8,a), essere adiacenti (fig. 8,b) o essere separate da una differenza di energia ΔE (fig. 8,c).

Se gli elettroni di valenza degli N atomi che costituiscono il cristallo (e che hanno disponibili N livelli) sono in numero inferiore a $2N$ (caso del litio),

si ha che nella banda di più bassa energia occupata dagli elettroni nel loro stato fondamentale, restano livelli vuoti o parzialmente occupati. Poiché le differenze di energia fra i successivi livelli di una stessa banda sono piccolissime, gli elettroni potranno facilmente passare da un livello ad un altro, vuoto o parzialmente occupato, con una modestissima spesa di energia. Una piccolissima differenza di potenziale è sufficiente a provocare movimenti di elettroni, ed il cristallo è un conduttore.

Se invece gli elettroni di valenza degli N atomi che costituiscono il cristallo occupano completamente tutti i livelli di una o più bande, allora si possono avere due casi:

1) la banda totalmente occupata è adiacente o si ricopre con la successiva vuota: gli elettroni possono ancora passare da un livello all'altro con piccolissima spesa di energia, ed il cristallo è ancora conduttore ([59]);

2) la banda totalmente occupata è separata dalla banda successiva vuota da una zona proibita corrispondente ad un salto di energia ΔE; in tal caso:

a) se il valore di ΔE è elevato (qualche eV) il cristallo è *non conduttore* (isolante), e non è quindi un metallo (ad es. diamante *(C)*, zolfo etc.);

b) se il valore di ΔE è basso (dell'ordine di *0,1 eV)* allora è possibile, con una ragionevole spesa di energia, far passare elettroni dalla banda piena alla banda vuota, ed il cristallo è un *semiconduttore* (ad es. germanio, silicio etc.).

Quanto detto spiega perché nei semiconduttori ad un aumento di temperatura, cioè dell'energia media degli elettroni, corrisponde un aumento di conducibilità ([60]), e perché essi non seguano la legge di Ohm. Il meccanismo di semiconduzione ora descritto si riferisce a semiconduttori *puri o intrinseci*.

Aggiungendo ad un semiconduttore puro piccole quantità di atomi diversi da quelli che lo costituiscono, e che possiedano particolari caratteristiche elettroniche (rendendo così *difettivo* il reticolo cristallino), si hanno semiconduttori *impuri o estrinseci.*

Questi godono di tutta una serie di particolari proprietà che ne consentono l'uso come diodi raddrizzatori e come amplificatori (transistors).

([59]) E' questo, ad esempio, il caso del calcio, la cui struttura esterna è $2s^2$; nella formazione del cristallo da parte di N atomi *Ca,* gli N orbitali sono completamente occupati dai $2N$ elettroni, ma poiché la banda relativa al successivo livello $2p$ si ricopre con la prima, il calcio è un buon conduttore.

([60]) Tale comportamento è opposto a quello dei *conduttori metallici,* la cui conducibilità diminuisce all'aumentare della temperatura.

2 - 16 Conducibilità termica

E' anch'essa dovuta alla mobilità degli elettroni: in corrispondenza dell'aumento della temperatura in una zona del metallo, gli elettroni ivi presenti aumentano la loro energia cinetica e data la facilità con cui questi elettroni si spostano in tutto il volume del metallo, questo sarà un buon conduttore del calore.

2 - 17 Lucentezza

La presenza nei metalli di un gran numero di orbitali poco differenti per energia fa sì che essi possano assorbire e restiture [1-2] i fotoni corrispondenti a tutte le frequenze dello spettro visibile; questa proprietà è alla base della *lucentezza* metallica.

2 - 18 Proprietà meccaniche

Nel legame metallico, gli elettroni di legame, delocalizzati in tutto il volume del cristallo, non danno luogo a legami sensibilmente direzionali e ciò fa sì che i metalli possano subire deformazioni senza sensibili alterazioni della loro struttura cristallina; i piani del cristallo, infatti, costituiti dagli ioni, possono scorrere uno rispetto all'altro, pur restando costantemente legati dal gas degenere di elettroni; di conseguenza i metalli sono duttili e malleabili.

* * *

2 - 19 Numero di ossidazione

Da quanto è stato detto sui legami chimici consegue che un atomo legato con altri atomi modifica la struttura elettronica esterna che possedeva prima di dar luogo al legame.

Nel caso di legame ionico la modifica di struttura è ben netta perché l'atomo perde o acquista uno o più elettroni dagli altri atomi, mentre nel caso di legame covalente, nel quale l'atomo mette a comune elettroni con altri atomi, tale modifica è meno evidente. Ciò è illustrato dai due esempi seguenti:

a) nel composto ionico $BaCl_2$ sono presenti ioni Ba^{++} e ioni Cl^- e ciò si esprime dicendo che nel cloruro di bario la *elettrovalenza* ([61]) del bario è 2+

([61]) La parola *valenza* viene oggi usata per esprimere la generica capacità di un atomo di legarsi con altri atomi. Riferendosi ad un certo atomo in un definito composto, vengono usate le parole *elettrovalenza* nel caso di composti ionici, e *numero di ossidazione* nel caso di composti covalenti. Talvolta la parola *valenza* si trova usata nel senso di *elettrovalenza*.

e quella del cloro $1-$; questo significa che nella formazione del composto $BaCl_2$ l'atomo Ba ha perduto due elettroni, ciascuno dei quali è stato acquistato da un atomo Cl;

b) nella molecola HCl, invece, la situazione è meno netta: l'atomo Cl ha un valore di elettronegatività maggiore dell'atomo H, ed è quindi più probabile trovare gli elettroni di legame sull'atomo Cl che non sull'atomo H; ciò equivale a considerare un trasferimento permanente di una certa quantità di carica negativa dall'atomo H a quello Cl (la molecola HCl è un dipolo: $^{(\delta+)}H-Cl^{(\delta-)}$; v. [2-5]), e tale quantità di carica non è pari ad un elettrone, ma ad una frazione di esso. Di conseguenza se si applicasse alla molecola covalente HCl quanto detto per i composti ionici, l'elettrovalenza degli atomi H, Cl sarebbe espressa da numeri non interi, di difficile determinazione e di scarso significato agli effetti chimici.

Nel caso di una molecola covalente, pertanto, la valenza di ciascuno degli atomi che la costituiscono non viene data come *elettrovalenza,* ma come *numero di ossidazione.*

Il valore del numero di ossidazione è numericamente uguale, ed ha stesso segno della elettrovalenza che avrebbe l'atomo considerato, nel caso che il composto di cui fa parte fosse ionico; nel caso cioè che invece di *trasferimenti di frazioni della carica elettronica* si avessero *trasferimenti di elettroni.* Così nel caso dell'HCl i numeri di ossidazione degli atomi H, Cl, sono rispettivamente $+1$, -1.

Il segno del numero di ossidazione è dato dal senso del trasferimento di carica negativa stabilito in base ai valori della elettronegatività ([62]).

Pertanto il *numero di ossidazione* di un atomo in un composto covalente si calcola in base al numero di elettroni messi a comune dall'atomo considerato con gli altri atomi con cui è legato; il valore numerico del numero di ossidazione si ottiene sommando algebricamente:

([62]) Così nel camposto ionico MgO $(Mg^{++}O^{--})$ l'atomo O ha acquistato due elettroni dell'atomo Mg, e si dice che esso ha elettrovalenza -2; nel composto covalente H_2O, invece, si ha solo spostamento di carica negativa (non cessione ed acquisto di elettroni) da ciascun atomo H all'atomo O (più elettronegativo), e si dice che questo ha numero di ossidazione -2. Mentre nell'ossido di magnesio esiste lo ione O^{--}, nell'acqua tale ione non esiste, e dire che il numero di ossidazione dell'atomo ossigeno nell'H_2O è -2 significa che ciascuno dei due atomi H, meno elettronegativo dell'atomo O, ha messo a comune un elettrone con quest'ultimo.

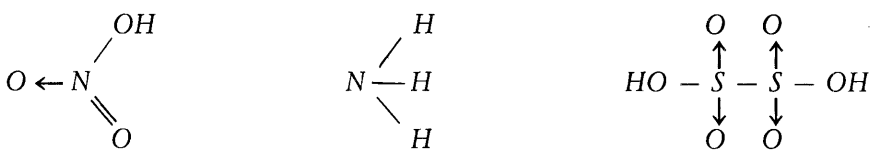
a) il numero di elettroni a comune con atomi più elettronegativi (cioè considerati perduti) preso col segno positivo;

b) il numero di elettroni a comune con atomi meno elettronegativi (cioè considerati acquistati) preso col segno negativo ([63]).

Non si tiene conto degli elettroni a comune con atomi di uguale elettronegatività.

Uno stesso elemento può presentare numeri di ossidazione diversi in molecole diverse od anche nella stessa molecola; in quest'ultimo caso è ovviamente condizione necessaria che nella molecola siano presenti almeno due atomi dell'elemento considerato.

Alcuni esempi chiariscono la definizione di numero di ossidazione; i valori delle elettronegatività in essi usati, desunti dalla tab 2 di [2-6], sono: $x_O = 3{,}5$; $x_N = 3{,}0$; $x_H = 2{,}1$; $x_S = 2{,}5$; $x_C = 2{,}5$.



(I) (II) (III)

I) Il numero di ossidazione dell'atomo N nell'acido nitrico è $+5$:

$+2$ (rispetto a $\rightarrow O$)
$+2$ (rispetto a $= O$)
$+1$ (rispetto a $- OH$)

$+5$

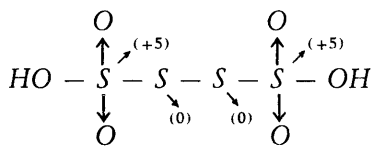
II) Il numero di ossidazione dell'atomo N nell'ammoniaca è -3 (è -1 rispetto a ciascun atomo H).

III) Il numero di ossidazione di ciascuno dei due atomi di zolfo nell'acido ditionico è $+5$, perché l'atomo S ha numero di ossidazione $+2$ rispetto

([63]) Il segno + relativo agli elettroni considerati ceduti, cioè scambiati con un elemento più elettronegativo, esprime il fatto che l'atomo in esame assume, in tal caso, carica positiva rispetto al suo partner di legame; e analogamente per il segno − relativo agli elettroni considerati acquistati.

ad ogni atomo O, e numero di ossidazione $+1$ rispetto ad ogni gruppo OH. Il legame fra i due atomi S non conta agli effetti del numero di ossidazione, perché lega due gruppi uguali, quindi anche di uguale elettronegatività (così come è nelle molecole $Cl-Cl$, $H-H$, ..., nelle quali il numero di ossidazione degli atomi Cl, H, ... è zero).

Allorché in un composto sono presenti due o più atomi uguali, con numero di ossidazione diverso, di norma si considera il numero di ossidazione medio; così nell'acido tetrationico $H_2S_4O_6$,



il numero di ossidazione medio dello zolfo vale $2{,}5$ $(= 10/4)$.

Esiste anche il caso in cui un elemento, in un composto, abbia numero di ossidazione zero; così nell'aldeide formica $H-C\begin{smallmatrix}=O\\-H\end{smallmatrix}$ l'atomo C ha numero di ossidazione $+2$ rispetto all'atomo O, numero di ossidazione -1 rispetto a ciascun atomo H, e quindi numero di ossidazione totale zero.

A completamento della definizione di numero di ossidazione, aggiungiamo ancora:

a) Il numero di ossidazione di una specie chimica allo stato elementare, è sempre zero (ad es. Al, S_8, H_2, etc.).

b) Poiché la somma algebrica dei numeri di ossidazione dei singoli atomi che costituiscono una molecola deve ovviamente essere zero, se in una molecola sono noti i numeri di ossidazione di tutti gli atomi meno uno, il numero di ossidazione di questo si ricava per differenza ([64]).

([64]) Così, ad esempio, il numero di ossidazione (x) dello zolfo nella molecola di acido solforico (H_2SO_4) può calcolarsi immediatamente, noto che l'atomo O ha numero di ossidazione -2, e quello H $+1$:

$$(-2) \cdot 4 + (+1) \cdot 2 + x = 0\,; \qquad x = 6$$

A proposito di questo esempio va notato che sebbene in gran parte dei composti l'atomo H abbia numero di ossidazione $+1$, e l'atomo O numero di ossidazione -2, questa non è

(segue)

c) Se il calcolo del valore del numero di ossidazione di un atomo viene fatto su uno ione poliatomico anziché su una molecola neutra, la somma algebrica dei numeri di ossidazione dei vari atomi che costituiscono lo ione, non è zero, ma è uguale alla carica dello ione. Si voglia, ad esempio, determinare il numero di ossidazione (x) dell'azoto nello ione NO_3^-, noto il numero di ossidazione dell'ossigeno (-2): si ha

$$x + 3(-2) = -1$$

il numero di ossidazione cercato è $+5$.

Il concetto di numero di ossidazione è essenziale per la corretta rappresentazione delle equazioni chimiche di ossidoriduzione, ma prima di dare qualche esempio al riguardo è necessario premettere i concetti di *ossidazione,* di *riduzione,* di *ossidoriduzione.*

2 - 20 Ossidazione, riduzione, ossidoriduzione

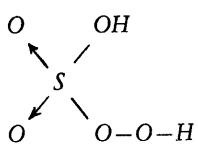
I concetti di *ossidazione, riduzione, numero di ossidazione,* sono alla base delle innumerevoli reazioni chimiche nelle quali si ha perdita e acquisto di elettroni da parte di specie chimiche reagenti. Si dice che:

a) la specie chimica che perde elettroni *si ossida*;

b) la specie chimica che acquista elettroni *si riduce.*

---

una regola generale: così, ad esempio, se si applicasse il sistema usato del caso dell'H_2SO_4 al caso dell'acido perossimonosolforico H_2SO_5, si otterrebbe $+8$ come numero di ossidazione dello zolfo, il che è errato. Infatti poiché la formula di struttura di H_2SO_5 è



e nel legame $-O-O-$ (legame perossidico) il numero di ossidazione dell'ossigeno non è -2, ma -1, l'atomo S in H_2SO_5 ha un numero di ossidazione $+6$.

Pertanto il calcolo immediato del numero di ossidazione di un atomo in una molecola in base alla sola formula molecolare bruta, è lecito soltanto se si è certi dei numeri di ossidazione degli altri atomi che compaiono nella molecola: in caso contrario occorre conoscere la formula di struttura della molecola.

Non può esistere una reazione isolata di sola ossidazione o di sola riduzione, perché nelle reazioni chimiche non esistono elettroni isolati; esistono quindi soltanto *reazioni di ossidoriduzione (redox)*. Pertanto:

a) l'elettrone o gli elettroni ceduti dalla specie chimica A (che si ossida) debbono essere acquistati da un'altra specie chimica B (che si riduce); se manca la specie B, ossidante, la specie A non si ossida;

b) l'elettrone o gli elettroni acquistati da una specie chimica B che si riduce, debbono essere forniti da una specie chimica A (che si ossida); se manca la specie A, riducente, la specie B non si riduce.

Il numero degli elettroni ceduti dal riducente è uguale in ogni reazione al numero di elettroni acquistati dall'ossidante.

Durante lo svolgersi di una reazione redox, il riducente si ossida, e l'ossidante si riduce.

Soltanto idealmente possiamo scindere una reazione redox nelle due reazioni separate di ossidazione e di riduzione; in realtà esse sono contemporanee, e costituiscono un'unica reazione; ad es.

semireazione di ossidazione di A (ideale):

$$A \rightarrow A^+ + e$$

semireazione di riduzione di B (ideale):

$$B + e \rightarrow B^-$$

reazione redox fra A e B (reale):

$$A + B \rightarrow A^+ + B^-$$

Diremo che la specie B (ossidante) ha ossidato la specie A ad A^+, e si è ridotta a B^-; oppure che la specie A (riducente) ha ridotto la specie B a B^- e si è ossidata ad A^+. In ogni reazione di ossidoriduzione, la somma delle cariche deve essere uguale nei due membri.

Questo esempio si riferisce ad una reazione redox in cui si forma un composto ionico $(A^+ B^-)$; se il composto formato è invece covalente, si ragiona sui numeri di ossidazione:

$$\underset{(\text{n° oss.} = 0)}{H_2} + \underset{(\text{n° oss.} = 0)}{Cl_2} \rightarrow \underset{\left(\begin{matrix}\text{n° oss. } H = +1 \\ \text{n° oss. } Cl = -1\end{matrix}\right)}{2HCl}$$

In questa reazione il cloro ha ossidato l'idrogeno, e la somma dei numeri di ossidazione è uguale nei due membri dell'equazione chimica: $0+0 = 2(+1) + 2(-1) = 0$.

Esistono ancora delle particolari reazioni redox, nelle quali un unico elemento, durante la reazione, in parte si ossida e in parte si riduce, mettendo in gioco in ciascuno dei due fenomeni un ugual numero di elettroni; queste reazioni sono indicate come *disproporzioni* (o *dismutazioni* o *ossidoriduzioni interne*) e torneremo su di esse nel seguito.

Usualmente si parla di sostanze ossidanti (ad es. acido nitrico) o riducenti (ad es. anidride solforosa), ma ciò non è del tutto corretto; infatti il carattere ossidante o riducente di una sostanza è condizionato dal partner della reazione: una stessa sostanza A che si comporta da ossidante rispetto alla sostanza B, può comportarsi da riducente rispetto alla sostanza C (l'acqua ossigenata, ad esempio, ossida il solfuro di piombo e riduce il permanganato di potassio).

Esiste una scala delle specie chimiche, ordinate secondo il loro potere ossidante, di cui sarà ampiamente trattato in seguito [14-17]; la posizione relativa di due sostanze in questa scala decide quale delle due si comporti da ossidante dell'altra.

Se le varie specie chimiche vengono ordinate in modo tale che scendendo lungo la scala aumenta il potere ossidante (e diminuisce contemporaneamente il potere riducente), le sostanze che compaiono all'inizio della scala hanno spiccate proprietà riducenti e debolissime capacità ossidanti, e quelle che compaiono alla fine hanno debolissime proprietà riducenti e spiccate proprietà ossidanti.

In pratica si usa attribuire la qualifica di riducenti, tout court, ai primi termini della scala, e di ossidanti agli ultimi, mentre i termini intermedi vengono classificati ossidanti o riducenti a seconda del partner della reazione considerata.

2 - 21 Esempi di reazioni redox

Questi esempi mostrano l'importanza del numero di ossidazione nell'ambito delle reazioni redox.

L'equazione di reazione

$$a\,H_2S + b\,HNO_3 \rightarrow c\,H_2SO_4 + d\,NO_2 + e\,H_2O \qquad (4)$$

nella quale $a, b, c, d, e,$ sono numeri non noti, ci dice, qualitativamente, che l'acido solfidrico reagisce con l'acido nitrico per dare acido solforico, ipoazotide ed acqua, ma non dà alcuna indicazione quantitativa circa i rapporti secondo cui queste sostanze reagiscono e si formano.

Possiamo ottenere queste informazioni quantitative (cioè determinare i *coefficienti di reazione*) servendoci di quanto abbiamo ora appreso sulle reazioni redox e sul numero di ossidazione.

Da un esame delle specie chimiche che compaiono nella (4) si nota che i numeri di ossidazione di alcuni atomi sono cambiati, e precisamente:

a) lo zolfo si è ossidato: è passato da numero di ossidazione -2 (H_2S) a $+6$ (H_2SO_4), perdendo 8 elettroni $(S^{-2} \rightarrow S^{+6} + 8\,e)$

b) l'azoto si è ridotto: è passato da numero di ossidazione $+5$ (HNO_3) a $+4$ (NO_2) acquistando 1 elettrone $(N^{+5} + e \rightarrow N^{+4})$ (65).

Poiché il numero di elettroni ceduto dal riducente (H_2S) deve essere uguale al numero di elettroni acquistato dall'ossidante (HNO_3), per ogni molecola di H_2S che si ossida ad H_2SO_4 è necessario che 8 molecole HNO_3 si riducano ad NO_2; ciò significa che i coefficienti dell'H_2S e dell'HNO_3 debbono stare nel rapporto 1 : 8, cioè nella (4) sarà $a=1$, $b=8$; possiamo allora scrivere

$$H_2S + 8\,HNO_3 \rightarrow c\,H_2SO_4 + d\,NO_2 + e\,H_2O \qquad (4')$$

Dato che per ogni atomo S (di H_2S) che si ossida si ottiene una molecola H_2SO_4, e che per ogni atomo N (di HNO_3) che si riduce si ottiene una molecola NO_2, nella (4') sarà $c=1$, $d=8$, e potremo scrivere

$$H_2S + 8\,HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 8\,NO_2 + e\,H_2O \qquad (4'')$$

A questo punto il bilancio elettronico della reazione redox è completato, e si trova il valore dell'ultimo coefficiente ancora non noto in base al fatto che tutti gli atomi che si trovano in un membro di una equazione chimica debbono ritrovarsi nell'altro; nel membro di sinistra della (4'') compaiono ad es. 10 atomi H, nel membro di destra due si trovano nella molecola H_2SO_4, e quindi 8 dovranno ritrovarsi sotto forma di H_2O; pertanto sarà $e=4$ (66), e la reazione (4), completa, è

$$H_2S + 8\,HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 + 8\,NO_2 + 4\,H_2O$$

---

(65) Si faccia attenzione al fatto che S^{+6}, N^{+5} indicano che i numeri di ossidazione dello zolfo nell'acido solforico, e dell'azoto nell'acido nitrico, sono rispettivamente $+6$, $+5$; non che nell'acido solforico esiste lo ione S^{++++++}, né che nell'acido nitrico esista lo ione N^{+++++} !!

(66) Invece di calcolare il coefficiente di H_2O operando sul numero di atomi H, si sarebbe potuto operare su quello di atomi O, giungendo, ovviamente, allo stesso risultato: membro di sinistra $3 \cdot 8 = 24$; membro di destra $4 + 2 \cdot 8 = 20$; coefficiente cercato $= 24 - 20 = 4$.

Vediamo un altro esempio, esposto più sinteticamente; la reazione di ossidazione dello iodio ad acido iodico, ad opera del clorato di potassio è:

$$a\,I_2 + b\,KClO_3 + c\,H_2O \rightarrow d\,HIO_3 + e\,KCl \qquad (5)$$

Le semireazioni redox sono:

$$\begin{cases} \text{(ossidazione)} & I_2^0 \rightarrow 2\,I^{+5} + 10 \text{ elettroni} \\ \text{(riduzione)} & Cl^{+5} + 6 \text{ elettroni} \rightarrow Cl^{-1} \end{cases}$$

da cui: $a : b = 6 : 10 = 3 : 5$; inoltre è ovvio che da una molecola I_2 se ne ottengono $2\,HIO_3$, e da una molecola $HClO_3$ se ne ottiene $1\,KCl$; perciò

$$3\,I_2 + 5\,KClO_3 + c\,H_2O \rightarrow 6\,HIO_3 + 5\,KCl$$

a destra esistono $6\,H$, e pertanto a sinistra sarà $3\,H_2O$; perciò la reazione (5) è rappresentata dall'equazione chimica:

$$3\,I_2 + 5\,KClO_3 + 3\,H_2O \rightarrow 6\,HIO_3 + 5\,KCl$$

Diamo infine un esempio di disproporzione [2-20]. Il manganato di potassio (K_2MnO_4; Mn^{+6}) si disproporziona in soluzione acquosa (contenente anidride carbonica), per una parte ossidandosi a permanganato di potassio ($KMnO_4$; Mn^{+7}) e per il restante riducendosi a biossido di manganese (MnO_2; Mn^{+4}). La reazione è

$$a\,K_2MnO_4 + b\,CO_2 + c\,H_2O \rightarrow d\,KMnO_4 + e\,MnO_2 + f\,KHCO_3 \qquad (6)$$

Si ha: $3\,Mn^{+6} \rightarrow (-2 \text{ elettroni}) \rightarrow 2\,Mn^{+7}$ (ossidazione)
$3\,Mn^{+6} \rightarrow (+2 \text{ elettroni}) \rightarrow Mn^{+4}$ (riduzione)

Poiché in ogni reazione redox il numero degli elettroni acquistati è uguale a quello degli elettroni ceduti, $KMnO_4$ ed MnO_2 dovranno formarsi nel rapporto 2 : 1: ciò significa che occorre partire da $3\,K_2MnO_4$; quindi si può scrivere

$$3\,K_2MnO_4 + b\,CO_2 + c\,H_2O \rightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + f\,KHCO_3$$

Poiché a sinistra compaiono 6 atomi K, dovrà essere $f = 4$, e di conseguenza $b = 4$ e $c = 2$; la reazione (6) pertanto va scritta:

$$3\,K_2MnO_4 + 4\,CO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KHCO_3\ .$$

3 - Concetti di termodinamica

Premessa

Nei capitoli precedenti si è visto che gli atomi possono legarsi per dare molecole; gli uni e le altre sono in grado, unendosi in numeri straordinariamente grandi, di dar luogo alla formazione di aggregati macroscopici che vengono indicati col nome generico di *materia*. Per lo studio del comportamento delle specie chimiche che tale materia costituiscono occorre premettere alcuni concetti fondamentali di termodinamica ([1]) necessari nel seguito per interpretare, formulare e prevedere comportamenti e proprietà chimiche e chimico-fisiche basilari.

Ogni percettibile quantità di materia su cui possa effettuarsi una osservazione macroscopica ([2]), costituisce un *sistema termodinamico*.

La termodinamica consente lo studio degli scambi energetici e delle possibilità di trasformazione di sistemi macroscopici.

Lo studio della termodinamica non richiede la conoscenza della struttura intima della materia di cui tali sistemi sono costituiti, e ciò rappresenta un lato positivo della termodinamica, i cui concetti fondamentali, che risalgono ad oltre un secolo fa, non hanno mai subito scosse appunto perché sganciati dalle teorie, in continua evoluzione, sulla costituzione degli atomi e delle molecole.

La contropartita di questa validità generale dei concetti termodinamici è che essi non danno informazioni sul meccanismo dei fenomeni ai quali vengono applicati: la termodinamica consente di prevedere, ad esempio, se una reazione può aver luogo o meno, ma nel caso essa possa aver luogo, non dà alcuna informazione né sul meccanismo molecolare né sulla velocità con cui avviene ([3]).

La nostra breve trattazione termodinamica è limitata, nel numero degli argomenti e nell'ampiezza di ciascuno di essi, ai soli concetti indispensabili all'intelligenza degli argomenti trattati nel seguito.

([1]) La termodinamica non considera soltanto trasferimenti di calore come potrebbe far pensare la parola, ma trasferimenti e trasformazioni di energia sotto ogni forma.

([2]) Sono macroscopiche, ad esempio, misure di pressione e di temperatura, che possono essere effettuate soltanto su sistemi costituiti da un gran numero di particelle.

([3]) Tali informazioni sono fornite da un'altra branca della chimica; dalla *cinetica chimica*, di cui si daranno alcune nozioni nel seguito (Cap. 16).

3 - 1 Stato termodinamico di un sistema; variabili di stato

Un *sistema termodinamico,* come si è detto, deve essere costituito almeno da una porzione percettibile di materia; usualmente è costituito da un insieme macroscopico, omogeneo od eterogeneo, di corpi ([4]).

Fissare un sistema (d'ora in poi ometteremo per brevità l'aggettivo *termodinamico*) significa considerare una certa quantità di materia *(il sistema)* come distinta dal resto dell'universo *(l'esterno)*. Un sistema può essere:

Isolato: non scambia con l'esterno né materia né energia.

Chiuso: scambia con l'esterno energia ma non materia.

Aperto: scambia con l'esterno energia e materia.

Descrivere un sistema dal punto di vista termodinamico significa dare i valori del numero minimo di parametri (come ad es. temperatura ([5]), volume, pressione, etc.) che definiscono univocamente il sistema ([6]); la conoscenza dei valori di tali parametri, usualmente indicati come *variabili di stato,* consente a chiunque sia in grado di intenderne il significato di costruire una esatta replica del sistema descritto.

La variazione del valore di ciascuna variabile di stato, causata dal passaggio di un sistema da uno stato 1 a uno stato 2, non dipende dal cammino percorso

---

([4]) Sono ad esempio sistemi termodinamici: una quantità d'acqua; una pila elettrica; un diamante (cristallo di carbonio); una quantità di ossigeno; una soluzione di acido acetico; etc.

([5]) I valori della temperatura vengono dati, in termodinamica, nella *scala termodinamica* o *scala assoluta,* di cui si illustrerà in seguito il significato. Diciamo per ora soltanto che lo *zero assoluto* è a $-273{,}16$ gradi centigradi *(°C)* e che le temperature centigrade vengono trasformate in temperature assolute *(°K)* aggiungendo *273,16* al valore di esse; ad es.: $20\ °C = 293{,}16\ °K$; $-100\ °C = 173{,}16\ °K$, etc.

([6]) Ad esempio, per descrivere un sistema costituito da una specie gassosa, per il quale possa ritenersi valida l'equazione di stato $PV = nRT$ (Cap. 4), non è necessario fornire i valori delle quattro variabili pressione *(P)*, volume *(V)*, numero di moli *(n)* e temperatura *(T)*, ma è sufficiente conoscere solo tre di queste quattro variabili (R è una costante), dato che il valore della quarta risulta calcolabile, in base all'equazione di stato, dai valori delle altre tre.

durante la trasformazione, ma soltanto dallo stato iniziale 1 e dallo stato finale 2 (7).

La descrizione che la termodinamica fa di un sistema è quindi straordinariamente semplice rispetto alla descrizione che dello stesso sistema può dare la meccanica statistica, che tiene conto del fatto che la materia è costituita da particelle in moto: possiamo dire che la termodinamica considera dei *macrostati,* la meccanica statistica dei *microstati* (8), e che a un macrostato corrisponde un gran numero di microstati possibili, sperimentalmente non distinguibili fra loro, ognuno dei quali rappresenta il sistema ad un dato istante.

Nonostante l'apparente grossolanità della descrizione termodinamica dello stato di un sistema, questa, come vedremo, è pienamente sufficiente per gli scopi che la termodinamica si propone.

Per tali scopi è però necessario che i valori delle variabili di stato di un sistema (ad esempio P, T) siano riferiti al sistema in equilibrio; in tale condizione infatti, nella quale le proprietà fisiche e chimiche di ogni porzione del sistema restano invariate nel tempo, i valori delle predette variabili di stato sono costanti per ogni porzione del sistema (9).

Il fatto di riferirsi soltanto a *sistemi* in equilibrio è una caratteristica essenziale della termodinamica.

---

(7) E' chiaro infatti che se un determinato gas passa ad es. da pressione p_1 a pressione p_2, la variazione di pressione $\Delta p = p_2 - p_1$ è indipendente dal cammino percorso per passare da p_1 a p_2 (cioè dai valori intermedi della pressione) e dipende soltanto dai valori delle pressioni iniziale (p_1) e finale (p_2).

(8) Si consideri ad esempio la misura della temperatura di un gas; tale misura, come vedremo in seguito (cap. 4), è una misura della energia cinetica media delle molecole del gas; se si tiene conto che tali molecole sono perennemente in moto, e che urtandosi scambiano continuamente energia cinetica fra loro, è chiaro che ad uno stesso valore di energia cinetica media (cioè di temperatura) corrisponde un enorme numero di distribuzioni diverse di energia fra le innumerevoli molecole del gas. Esiste cioè un numero straordinariamente grande di *microstati* (tutte le distribuzioni di energia cinetica corrispondenti ad uno stesso valore di energia cinetica media), ma un unico *macrostato,* nel quale l'energia cinetica di ciascuna molecola è considerata uguale alla energia cinetica media.

(9) Così, ad esempio, se parti diverse di un sistema si trovano a temperature diverse, non è ovviamente possibile dare un unico valore per la temperatura del sistema: è necessario attendere che la temperatura si uguagli (cioè che si raggiunga l'equilibrio termico) per poter determinare il valore della variabile di stato T per quel sistema. La termodinamica trae le sue deduzioni partendo soltanto da stati di equilibrio, ma i risultati ottenuti vengono poi opportunamente usati per studiare le trasformazioni che a tali stati conducono.

La termodinamica si articola essenzialmente su due *principi* ([10]); il primo esprime la impossibilità di creare o distruggere energia, il secondo esprime l'impossibilità di trasformare integralmente il calore in lavoro.

Dalla elaborazione di questi due principi derivano le basi razionali che consentono di rendersi razionalmente conto dell'andamento dei fenomeni chimici.

3-2 Primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica postula che l'energia può essere convertita da una forma in un'altra, ma che non può essere né creata né distrutta: ciò significa affermare (R. Clausius) che *il contenuto di energia dell'universo è costante.*

Ogni sistema ha un suo contenuto di energia, *energia interna (U),* nella quale si sommano tutte le forme di energia legate al suo stato (energia dovuta agli elettroni, ai legami chimici, energia cinetica, energia nucleare, etc.). Il valore assoluto della *U,* per un determinato sistema in un determinato stato, non è noto; ma l'ignoranza di un tale dato non rappresenta una difficoltà per la termodinamica, perché essa non considera i valori assoluti del contenuto di energia di un sistema ma solo le differenze fra i valori delle energie interne del sistema stesso prima e dopo una trasformazione.

In base al primo principio, perché si abbia una variazione dell'energia interna di un sistema è necessario che questo possa scambiare energia con l'esterno, cioè che non sia un sistema *isolato.*

Ogni scambio di energia fra un sistema e l'esterno avviene o con un *intermedio meccanico,* ed allora si parla di *lavoro,* o per passaggio di *calore,* subordinatamente all'esistenza di una differenza di temperatura fra il sistema e l'esterno; lavoro e calore non sono entità materiali, ma modi di trasferimento, equivalenti ([11]), dell'energia; essi rappresentano, per così dire, *energia in transito.*

([10]) I principi della termodinamica non derivano da leggi generali; essi rappresentano il risultato di una quantità enorme di risultati sperimentali conseguiti dall'uomo, nel corso del tempo, inconsciamente prima, scientemente dopo. Esiste un *terzo principio* della termodinamica di cui si accennerà nel seguito; si considera anche un *principio zeresimo*: se due sistemi sono ciascuno in equilibrio termico con un terzo sistema, essi, posti a contatto, sono anche in equilibrio termico fra loro.

([11]) R. Mayer (1842) e J. Joule (1843) dimostrarono la equivalenza fra calore e lavoro e determinarono il ben noto *equivalente meccanico della caloria*: *1 caloria = 4,185 joule.*

Per tali scambi di energia occorre adottare una convenzione riguardante i segni da attribuire ai valori del calore e del lavoro che un sistema scambia con l'esterno:

a) *calore scambiato dal sistema con l'esterno*: è considerata positiva la quantità di calore acquistata dal sistema e negativa quella perduta dal sistema; così se un sistema acquista dall'esterno la quantità di calore Q_1 (ad es. 15 calorie) e cede successivamente all'esterno la quantità di calore Q_2 (ad es. 10 calorie), è

$$Q_1 = 15 \ cal$$

$$Q_2 = -10 \ cal$$

ed il bilancio termico del sistema è dato dalla somma algebrica delle quantità di calore in giuoco:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 15 - 10 = +5 \ cal$$

In totale il sistema ha acquistato (segno +) 5 calorie;

b) *lavoro scambiato dal sistema con l'esterno*: è considerato positivo il lavoro che il sistema compie sull'esterno e negativo quello compiuto dall'esterno sul sistema; così se un sistema compie un lavoro L_1 sull'*esterno* (ad es. 10 joule), e successivamente l'*esterno* compie sul *sistema* un lavoro L_2 (ad es. 15 joule), il bilancio energetico del sistema è

$$L = L_1 + L_2 = 10 - 15 = -5 \ joule$$

In totale il sistema ha acquistato (segno −) 5 joule.

Come si sarà osservato, le convenzioni a) e b) non sono fra loro coerenti: un acquisto di calore da parte del sistema è considerato positivo, mentre un acquisto di lavoro è considerato negativo; una perdita di calore è negativa, una perdita di lavoro positiva.

Benché tali convenzioni, che risalgono alle origini della termodinamica, lascino a desiderare dal punto di vista logico, pure esse sono ancora oggi quelle più frequentemente usate, ed è questa la ragione per la quale noi le adottiamo.

Se un sistema chiuso, la composizione del quale resta costante, passa da uno stato *a* (con energia interna U_a) ad uno stato *b* (con energia interna U_b)

esso, come si è detto, scambia energia con l'esterno; indicando con Q ed L le quantità di calore e di lavoro scambiate e con ΔU la differenza $U_b - U_a$, il primo principio della termodinamica, in base alle convenzioni a) e b), è espresso dalla

$$\Delta U = Q - L \qquad (1)$$

La (1) significa che la variazione dell'energia interna di un sistema è pari alla differenza fra le quantità di calore e di lavoro scambiate con l'ambiente (tenendo presente le convenzioni *a* e *b* circa i segni del lavoro e del calore) ([12]).

Il passaggio del sistema dallo stato *a* allo stato *b* può realizzarsi in infiniti modi; l'esperienza (v. nota 10) dimostra che il valore di $\Delta U = U_b - U_a$ è costante, indipendentemente dal cammino percorso per passare da *a* a *b*.

Da questo comportamento si deduce che U è una *funzione di stato del sistema* ([13]), ed il primo principio della termodinamica può così anche enunciarsi affermando che l'energia interna di un sistema è una funzione di stato.

A questo punto va fatta un'osservazione assai importante: nella (1) è il valore di ΔU che non dipende dal cammino percorso, ma non i valori di Q e di L singolarmente; ciascuno di questi infatti varia generalmente a seconda

---

([12]) Così, ad esempio, se un sistema acquista 5 calorie e compie un lavoro pari a 35 joule, sarà

$$Q = +5 \; cal$$

$$L = +35 \; joule = +8{,}36 \; cal$$

$$\Delta U = Q - L = 5 - 8{,}36 = -3{,}36 \; cal$$

Il sistema ha diminuito il valore della sua energia interna di *3,36 cal.*

E' chiaro che se invece della convenzione dei segni da noi adottata, viene adottata quella di attribuire segno positivo al calore e al lavoro acquistati dal sistema (e segno negativo al calore e al lavoro ceduti dal sistema), il primo principio della termodinamica risulta espresso dalla relazione

$$\Delta U = Q + L$$

([13]) Una grandezza è una funzione di stato (ad es. U) o una variabile di stato (ad es. $P, V, T \ldots$), se il valore di essa dipende unicamente dallo stato in cui il sistema si trova, e non dal come a tale stato sia giunto.

del *cammino* percorso ([14]), ed è solo il valore della loro differenza che resta costante; cioè soltanto U è una funzione di stato, ma non Q ed L separatamente.

Concludiamo questi cenni sul primo principio della termodinamica con una importante applicazione di esso ai gas ideali [4-1]. Si immagini di porre in un calorimetro due recipienti rigidi, che possono essere messi in comunicazione mediante un rubinetto, l'uno contenente gas ideale e l'altro vuoto: aprendo il rubinetto il gas si espande nel recipiente vuoto, e durante questa espansione esso non assorbe né produce calore e la temperatura si mantiene costante (esperienza di J. Joule; 1843); inoltre poiché durante la descritta espansione non c'è variazione del volume dei recipienti (rigidi) che contengono il gas, questo, come si dirà nel paragrafo successivo, non compie lavoro. Pertanto il gas durante la descritta espansione isoterma nel vuoto non scambia né calore $(Q=0)$ né lavoro $(L=0)$ con l'esterno, e per la (1) è quindi $\Delta U=0$.

Ciò significa che l'energia interna di un gas ideale è soltanto funzione della temperatura e non del volume o della pressione: è cioè $U = U(T)$.

3-3 Lavoro compiuto da un sistema reversibilmente e irreversibilmente

Si è più volte accennato al fatto che un sistema non isolato può scambiare lavoro con l'esterno; ciò può avvenire in vari modi, ma il più importante per i nostri scopi è quello in cui il sistema, ad esempio costituito da un gas, aumenta il proprio volume contro una pressione esterna (si espande), oppure lo diminuisce per l'azione di una pressione esterna (viene compresso).

([14]) Ciò è mostrato da un esempio: un peso P cade nel vuoto da un piano posto ad una certa quota (stato iniziale *a)* su un piano a quota inferiore (stato finale *b*), e il tutto è contenuto in un termostato; questa caduta può farsi avvenire, per esempio, nei due modi mostrati in figura: nel caso 1 il peso cade liberamente, non compie lavoro, e produce calore per l'urto contro il piano d'arresto; nel caso 2 il peso P cadendo solleva, mediante un sistema a carrucola, un peso P' inferiore ad esso. Con questo artificio il peso P durante la caduta compie lavoro (solleva il peso P'), ed il calore sviluppato nell'urto contro il piano d'arresto a quota *b* è minore che nel caso 1.

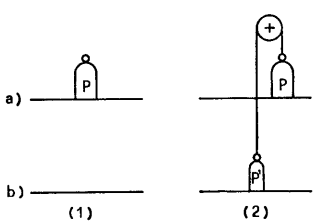


Fig. 1

La variazione dell'energia del sistema « peso P » è uguale nei due casi (differenza dell'energia potenziale tra lo stato a quota *a* e lo stato a quota *b*) ma sono diversi i valori di Q e di L.

Il lavoro infinitesimo *(dL)* compiuto da una specie gassosa che si espande contro una pressione esterna P_e aumentando di un infinitesimo *(dV)* il proprio volume, è espresso, in ogni caso, dalla relazione

$$dL = P_e \, dV$$

che, ragionando in termini finiti, diventa

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P_e \, dV \qquad (2)$$

ove V_1 e V_2 rappresentano i volumi della specie gassosa prima e dopo l'espansione.

Il calcolo dell'integrale (2) procede diversamente a seconda che la pressione esterna *(P_e)* contro cui la specie gassosa si espande vari durante l'espansione o si mantenga invece costante.

1° caso: *espansione di un gas contro una pressione esterna variabile.*

Si immagini un gas contenuto a temperatura costante in un cilindro chiuso da un pistone mobile a perfetta tenuta che possa muoversi senza attrito, e sia la pressione interna del gas *(P_i)* uguale alla pressione esterna *(P_e)*; si immagini ancora, a partire da queste condizioni di equilibrio, di effettuare una successione continua di diminuzioni infinitesime della pressione esterna: il gas, di conseguenza, compie una serie continua di espansioni infinitesime del proprio volume contro pressioni esterne sempre minori, trovandosi, istante per istante, in condizioni di *quasi equilibrio* con la pressione esterna ([15]).

Si consideri ancora che se durante il descritto processo di espansione la pressione esterna venisse, ad un certo istante, anziché diminuita di un infinitesimo aumentata di un infinitesimo, il processo si invertirebbe e diverrebbe di com-

([15]) L'equilibrio di pressione fra gas ed esterno si ha allorché $P_i = P_e$; nel caso in cui la differenza fra pressione interna e pressione esterna sia ammessa infinitesima, si parla di stato di *quasi equilibrio.*

pressione. L'espansione di un gas nelle predette condizioni viene definita *reversibile*, ed è un processo puramente ideale ([16]).

Calcoliamo ora mediante la (2) il lavoro compiuto da un gas che si espande reversibilmente, a temperatura costante, passando (fig. 2a) dal volume V_1 al volume V_2 contro una pressione esterna che varia da P_1 a P_2; essendo in ogni istante $P_e = P_i$, nel calcolo dell'integrale (2) possiamo sostituire la pressione esterna P_e con quella interna del gas P_i.

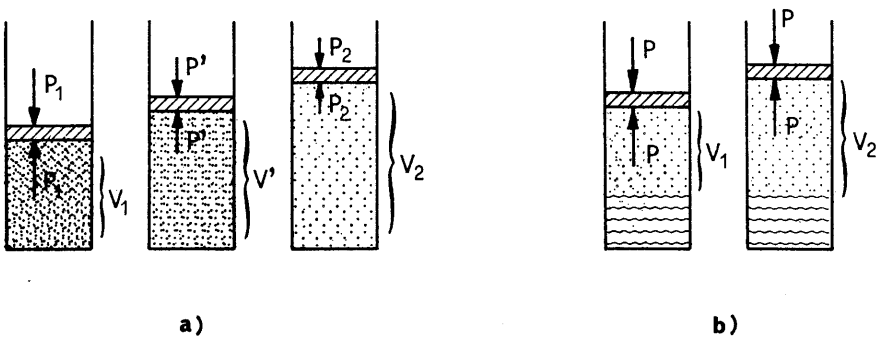


Fig. 2 - Espansione isoterma di un gas (a) e di un vapor saturo (b).

Poiché nel caso di un gas i valori di P e di V sono legati fra loro dalla ben nota *equazione di stato dei gas* ([17]) la (2) può scriversi

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e \, dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i \, dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} \, dV = nRT \, ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2')$$

([16]) Questi *processi ideali* sono di grande importanza nelle scienze sperimentali, perché consentono di schematizzare i fenomeni e di applicare ad essi trattazioni matematiche rigorose; i risultati vengono poi estesi con opportune modificazioni ed approssimazioni ai processi reali.

([17]) L'equazione di stato dei gas verrà trattata nel seguito [4-9]. Tuttavia essa è sufficientemente nota nella sua formulazione $(PV = nRT)$ da poter essere utilizzata fin da ora; ricordiamo che P, V, T rappresentano la pressione, il volume e la temperatura assoluta [4-4] di una massa di gas costituita da n moli (nota (3) di [2-1]; [4-14]); R è un valore costante.

ed anche, per la legge di Boyle ([18]),

$$L_{rev} = nRT\, ln \frac{P_1}{P_2} \qquad (2'')$$

2° caso: *espansione isoterma reversibile a pressione costante.*

Tale espansione può realizzarsi ponendo nel cilindro con pistone (fig. 2b) un liquido mantenuto alla sua temperatura di ebollizione, temperatura questa alla quale pressione del vapore (P_i) e pressione esterna (P_e) sono uguali; per mantenere il liquido alla temperatura di ebollizione occorre somministrare calore, e questo va fornito nella quantità minima necessaria, in modo che l'evaporazione avvenga nella misura minima, e sia il più possibile regolare. Man mano che liquido evapora, il vapore aumenta il suo volume, ad es. da V_1 a V_2, e compie reversibilmente $(P_i = P_e)$ un lavoro contro la pressione esterna, costante, P_e; il fatto che P_e sia costante rende immediata l'integrazione della (2) per il caso dell'espansione descritta:

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e\, dV = P_i(V_2 - V_1) = P_i\, \Delta V \qquad (2''')$$

Aggiungiamo ora un'ultima importante considerazione: perché un gas possa espandersi contro una pressione esterna deve essere $P_e \leq P_i$ (se fosse $P_e > P_i$ il gas anziché espandersi verrebbe compresso): orbene, poiché il lavoro che il gas compie espandendosi lo compie contro la pressione esterna, tale lavoro è massimo per $P_e = P_i$, cioè nel caso di trasformazioni reversibili.

Generalizzando diremo che il lavoro massimo che un sistema può compiere è quello compiuto in condizioni di reversibilità.

Nella realtà un processo durante lo svolgersi del quale i parametri in opposizione (nel caso nostro P_e, P_i) abbiano valori ragionevolmente vicini, viene considerato *praticamente reversibile* e ad esso si applicano le (2') (2'') (2''').

([18]) L'equazione di Boyle verrà dimostrata nel seguito (4-6), ma è sufficientemente nota per essere utilizzata fin da ora; essa afferma che a temperatura costante il prodotto pressione × volume di una massa di gas è costante. Pertanto $P_1 V_1 = P_2 V_2$ e quindi $P_1/P_2 = V_2/V_1$.

3 - 4 La funzione di stato entalpia

Si consideri un sistema gassoso che, sottoposto alla pressione esterna costante P, subisce una trasformazione (dovuta ad es. ad una reazione fra i suoi costituenti) da uno stato iniziale in cui sotto la pressione P occupa il volume V_1, ad uno stato finale in cui, sotto la stessa pressione P occupa il volume V_2. Se l'unico lavoro che il sistema può compiere è di tipo P, V, per il primo principio della termodinamica è

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \tag{3}$$

ove l'indice p sta a sottolineare che Q_p è la quantità di calore scambiata dal sistema sottoposto *alla pressione costante* P.

La (3) può anche scriversi:

$$U_2 - U_1 = Q_p - PV_2 + PV_1$$

cioè

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p \tag{3'}$$

La somma $U + PV$ (considerato che U, P, V sono funzioni o variabili di stato) è una nuova funzione di stato, cui si è dato il nome di *entalpia* ([19]), e che viene indicata con la lettera H.

La (3) può allora scriversi

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

od anche

$$\Delta H = Q_p \tag{4}$$

La (4) mostra che se il sistema compie solo lavoro di tipo P, V contro una pressione esterna costante, il calore scambiato dal sistema con l'esterno si identifica con la variazione di entalpia del sistema stesso; poiché l'entalpia è una funzione di stato, Q_p non dipende dal cammino percorso dal sistema durante la trasformazione, ma soltanto dagli stati iniziale e finale di questa.

([19]) Dal greco 'ενθαλπω = riscaldo; la funzione di stato *entalpia* viene talvolta indicata col nome di *contenuto di calore*.

La nuova funzione termodinamica *entalpia* verrà usata assai di frequente nel seguito; si consideri, infatti, che poiché di norma le reazioni chimiche si fanno avvenire sotto una pressione costante (nel caso più frequente sotto la pressione atmosferica), ogni misura di calore di reazione è una misura di *entalpia di reazione,* se, beninteso, l'unica forma di lavoro che il sistema può compiere è di tipo P, V.

L'entalpia della reazione di formazione di un composto dagli elementi (ad es. di H_2O da H_2 e da O_2) prende il nome di *entalpia di formazione* del composto stesso, e viene indicata col simbolo ΔH_f.

Poiché il valore dell'entalpia (che sia entalpia di formazione di un composto, o entalpia di una qualsiasi reazione) dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui si opera, sono state stabilite, per rendere confrontabili i valori delle entalpie, certe condizioni sperimentali per la loro determinazione, dette *condizioni standard*: le entalpie determinate in condizioni standard vengono indicate col simbolo ΔH_f^o se entalpie di formazione di composti (alcuni valori di queste sono riportati in tab. 1) e ΔH^o se entalpie di reazione ([20]).

Perché un sistema chimico sia nel suo *stato standard* occorre che ogni specie chimica che lo costituisce sia nel suo *stato standard,* cioè alla temperatura di 25 °C, alla pressione di 1 atmosfera e nella forma molecolare e di aggregazione stabile in tali condizioni; va ancora considerato che, per convenzione, i valori delle entalpie standard di formazione degli elementi vengono posti uguali a zero ([21]).

Oltre le considerazioni fatte per i processi che si svolgono a pressione costante, e che hanno portato a stabilire la nuova funzione termodinamica *entalpia,* va anche considerato il caso di processi che si svolgono a volume costante: in

---

([20]) Primo esempio: a condizioni standard durante la reazione

$$H_{2(gas)} + F_{2(gas)} \rightarrow 2HF_{(gas)}$$

si sviluppano *128,4 Kcal,* cioè *64,2 Kcal* per mole di *HF* formato. Poiché il calore è perduto dal sistema, è

$$\Delta H^o_{f(HF)} = -64{,}2 \ Kcal/M \ .$$

Secondo esempio: a condizioni standard durante la reazione

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$$

si sviluppano *212,80 Kcal*; pertanto l'entalpia standard della reazione è $\Delta H^o = -212{,}80$ *Kcal.*

([21]) A proposito di questa convenzione richiamiamo l'attenzione sul fatto che affinché

(segue)

Tabella 1 - Entalpia molare standard di formazione, dagli elementi, di alcune specie chimiche (ΔH°_f è espressa in $Kcal/M$)

Specie chimica	ΔH°_f	Specie chimica	ΔH°_f	Specie chimica	ΔH°_f
H_2O (g)	− 57,80	N_2O (g)	19,49	CO (g)	−26,42
H_2O (l)	− 68,32	NO (g)	21,60	CO_2 (g)	−94,05
HCl (g)	− 22,06	NO_2 (g)	8,06	CH_4 (g)	−17,89
HCl (aq)	− 40,02	N_2O_4 (g)	2,31	CCl_4 (g)	−25,5
HF (g)	− 64,2	NH_3 (g)	− 11,04	CS_2 (g)	−27,55
HF (aq)	− 78,66	NH_3 (aq)	− 19,32	C_6H_6 (g)	19,82
HBr (g)	− 8,66	NH^+_4 (aq)	− 31,74	SO_2 (g)	−70,96
HBr (aq)	− 28,90	Ca^{2+} (aq)	−129,77	SO_3 (g)	−94,45
Ag^+ (aq)	25,31	$CaCO_3$ (c)	−288,45	H_2S (aq)	− 9,4
$AgCl$ (c)	− 30,36	$Ca(NO_3)_2$ (aq)	−228,5	Pb^{2+} (aq)	0,39
Ag_2SO_4 (c)	−170,50	$CaSO_4$ (c)	−342,42	PbO_2 (c)	−66,12

g = gassoso; l = liquido; aq = soluzione acquosa diluitissima; c = cristallino.

tal caso, ammesso che il sistema considerato possa compiere soltanto lavoro di tipo P, V, la (3) può scriversi, essendo $\Delta V = 0$.

$$\Delta U = Q_v \tag{5}$$

ove l'indice $_v$ sta a sottolineare che Q_v rappresenta il calore scambiato a volume costante. La (5) mostra che il valore di Q_v è uguale alla variazione di energia

---

il valore del ΔH°_f di un elemento sia zero, è necessario non soltanto che esso si trovi alla temperatura di $25\,^\circ C$ e alla pressione di 1 atmosfera, ma anche nello stato molecolare o cristallino in cui è stabile in tali condizioni; due esempi chiariscono l'importanza di questa osservazione.

Primo esempio. L'ossigeno, a $25\,^\circ C$ e 1 atmosfera, è stabile nello stato di aggregazione gassoso e come molecola biatomica, e solo in queste condizioni è $\Delta H^\circ_{f(O_2)} = 0\ Kcal/M$; per l'ossigeno allo stato atomico a $25\,^\circ C$ e 1 atmosfera, è invece $\Delta H^\circ_{f(O)} = 59{,}5\ Kcal/M$ (tale valore esprime l'energia spesa per la formazione di un atomo di ossigeno mediante la reazione $O_2 \rightarrow 2O$).

Secondo esempio: Lo stagno a condizioni standard è stabile come cristallo tetragonale, e quindi $\Delta H^\circ_{f\,(Sn\ tetr.)} = 0\ Kcal/M$; esso esiste però anche come cristallo cubico, stabile al di sopra di $95{,}6\,^\circ C$, ma poiché la trasformazione di una forma nell'altra è assai lenta, è possibile avere Sn cubico a $25\,^\circ C$ e 1 atm: in tal caso è $\Delta H^\circ_{f\,(Sn\ cubico)} = 0{,}6\ Kcal/M$.

interna del sistema, e pertanto anche Q_v, come si è visto per Q_p, non dipende dalla particolare trasformazione subita dal sistema, ma soltanto dagli stati iniziale e finale.

3-5 Applicazioni chimiche della funzione di stato entalpia

Poiché una reazione chimica durante la quale certe specie chimiche si trasformano in altre specie è assimilabile ad un sistema che passa da uno stato iniziale ad uno finale, le (4) (5) significano che il calore messo in giuoco in una reazione chimica che si svolge a pressione (o a volume) costante (e durante la quale può compiersi solo lavoro di tipo P, V), è indipendente dal cammino percorso dalla reazione, e dipende soltanto dagli stati iniziale e finale.

Questa conseguenza del primo principio della termodinamica va sotto il nome di *legge di Hess* (dal nome dello sperimentatore che la stabilì, empiricamente, nel 1840), ed ha notevole utilità pratica perché consente il calcolo dei calori di reazione (e delle entalpie di reazione) ([22]) nei casi in cui essi non possono essere determinati sperimentalmente. Ciò è chiarito con un esempio: la reazione di formazione dell'etano dagli elementi

$$2C_{(\text{solido})} + 3H_{2(\text{gas})} \rightarrow C_2H_{6(\text{gas})}$$

non può essere realizzata sperimentalmente, perché, anche trovate le condizioni per far reagire carbonio ed idrogeno, la reazione non porterebbe soltanto ad etano, ma ad una incontrollata mescolanza di idrocarburi; pertanto in questo caso

---

([22]) Con le locuzioni *calore di reazione* e *tonalità termica di reazione* viene indicata la quantità di calore in giuoco in una reazione, presa col segno positivo se durante la reazione si ha cessione di calore all'ambiente, e col segno negativo se si ha assorbimento di calore dall'ambiente. Così ad es. le equazioni termochimiche riferite a condizioni standard)

$$H_{2(\text{gas})} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(\text{gas})} \rightarrow H_2O_{(\text{gas})} + 68{,}32\ Kcal$$

$$N_{2(\text{gas})} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(\text{gas})} \rightarrow N_2O_{(\text{gas})} - 19{,}49\ Kcal$$

indicano che durante la prima reazione si sviluppano *68,32 Kcal* e durante la seconda vengono assorbite *19,49 Kcal* dall'ambiente. Questi dati forniscono anche i valori delle entalpie standard di reazione, che saranno, rispettivamente, con le convenzioni esposte in [3-2], *−68,32* e *+19,49 Kcal/M*; generalizzando quanto ora esposto si ha che i valori della entalpia di reazione e del calore di reazione, riferiti ad una stessa reazione, differiscono nel segno ed hanno uguale valore assoluto.

il calore di reazione non è determinabile in modo diretto, facendo cioè avvenire la reazione in calorimetro.

Tale calore di reazione può determinarsi utilizzando la legge di Hess; in base ad essa infatti il calore di reazione della combustione

$$2C_{(\text{solido})} + 3H_{2(\text{gas})} + 7/2\ O_{2(\text{gas})} \rightarrow 2CO_{2(\text{gas})} + 3H_2O_{(\text{gas})}$$

ha un valore che è, a pressione o a volume costante, indipendente dal cammino della reazione, purché in ogni caso siano $2C$, $3H_2$ e $7/2\ O_2$ i prodotti di partenza, e $2CO_2$ e $3H_2O$ quelli finali. Ciò si verifica ad esempio nei due seguenti casi a), b):

a) $2C$ e $3H_2$ vengono fatti reagire con ossigeno, separatamente, in un opportuno calorimetro; si ha:

$$2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 188{,}2\ Kcal$$

$$3H_2 + 3/2\ O_2 \rightarrow 3H_2O + 204{,}96\ Kcal$$

cioè, sommando membro a membro,

$$2C + 3H_2 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 393{,}16\ Kcal$$

b) si supponga di aver realizzato la reazione $2C + 3H_2$, il cui calore di reazione sia di $x\ Kcal$, e successivamente, in calorimetro, si faccia avvenire la combustione di una mole di etano (preparato a parte con adatta reazione): si ha

$$2C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 + x\ Kcal$$

$$C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 372{,}9\ Kcal$$

cioè, sommando membro a membro,

$$2C + 3H_2 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + (372{,}9 + x)\ Kcal$$

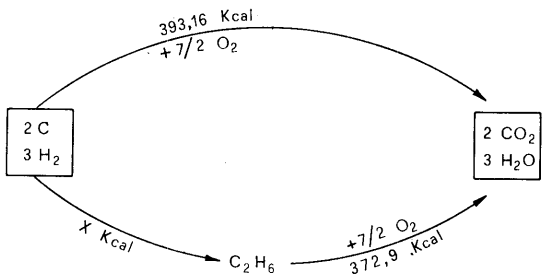
Poiché ambedue le reazioni a), b) partono da $2C$, $3H_2$ e $7/2\ O_2$, ed arrivano a $2CO_2$ e $3H_2O$, il calore di reazione deve essere uguale nei due casi, e quindi:

$$393{,}16 = 372{,}9 + x$$

da cui $x = 20{,}26$ *Kcal* e

$$2C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 + 20{,}26\ Kcal$$

L'esempio ora illustrato può essere sintetizzato nello schema



(23)

Mediante l'applicazione della legge di Hess è possibile trasformare la misura di calori di formazione, per lo più non determinabili direttamente, in misure di calori di combustione, di agevole determinazione sperimentale.

Si noti ancora che determinare il calore di reazione *(Q)* nel caso della formazione di un composto dagli elementi, significa determinare anche l'entalpia di formazione del composto $(\Delta H = -Q)$.

---

(23) Un altro enunciato della legge di Hess può essere il seguente: operando a pressione o volume costante, le equazioni termochimiche godono delle stesse proprietà additive delle equazioni algebriche. Il significato di questo enunciato appare chiaro se si considera che lo schema sopra riportato rappresenta una serie di addizioni e sottrazioni delle equazioni termochimiche

(1) $2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 188{,}2\ Kcal$

(2) $3H_2 + 3/2\ O_2 \rightarrow 3H_2O + 204{,}96\ Kcal$

(3) $C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 372{,}9\ Kcal$

Sommando membro a membro (1) e (2) e sottraendo (3) si ha:

$$2C + 2O_2 + 3H_2 + 3/2\ O_2 - C_2H_6 - 7/2\ O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2CO_2 + 3H_2O - 2CO_2 - 3H_2O + (188{,}2 + 204{,}96 - 372{,}9)\ Kcal$$

Cioè appunto, semplificando come nel caso di una equazione algebrica,

$$2C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 + 20{,}26\ Kcal$$

Le utilizzazioni chimiche della funzione di stato *entalpia* non si limitano però alla determinazione di calori di formazione, ma sono molteplici: diamo un ulteriore esempio in cui, basandosi sull'indipendenza del valore della entalpia di reazione dal cammino percorso dalla reazione stessa, viene determinato il valore della energia reticolare, in particolare nel caso della formazione del cloruro di sodio cristallino. Tale energia reticolare corrisponde all'energia in giuoco nella reazione $Na^{+}_{(gas)} + Cl^{-}_{(gas)} \rightarrow NaCl_{(solido)}$, e non è suscettibile di determinazione sperimentale diretta, data l'impossibilità di disporre, separatamente, di ioni Na^{+} gassosi e di ioni Cl^{-} gassosi.

E' stato illustrato in precedenza come la formazione di un solido ionico sia resa possibile dall'esistenza della energia reticolare [2-11]: consideriamo ora il fenomeno con un certo dettaglio.

Per ottenere cloruro di sodio solido, a partire da sodio solido e cloro gassoso, si può pensare di seguire due vie, determinando per ciascuna reazione, nel modo più adatto, le variazioni di entalpia:

a) via diretta: sodio solido e cloro gassoso reagiscono per dare cloruro di sodio solido

$$Na_{(s)} + \tfrac{1}{2}\, Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \qquad \Delta H_1 = -98\ Kcal/M$$

b) via indiretta:

1) il sodio solido viene portato allo stato di vapore, cioè atomico, e poi ionizzato:

$$Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)} \qquad \Delta H_2 = 26\ Kcal/M$$

$$Na_{(g)} \rightarrow Na^{+}_{(g)} \qquad \Delta H_3 = 118\ Kcal/M$$

2) il cloro gassoso, biatomico, viene dissociato e poi acquista un elettrone

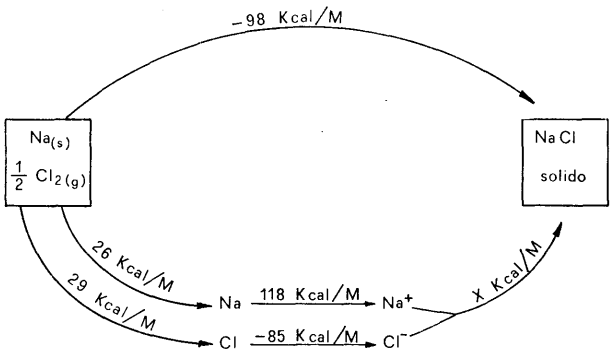
$$\tfrac{1}{2}\, Cl_{2(g)} \rightarrow Cl_{(g)} \qquad \Delta H_4 = 29\ Kcal/M_{(Cl)}$$

$$Cl_{(g)} \rightarrow Cl^{-}_{(g)} \qquad \Delta H_5 = -85\ Kcal/M$$

3) gli ioni Na^{+} gassosi vengono fatti reagire con gli ioni Cl^{-} gassosi, formando $NaCl$ solido (energia reticolare: non determinabile)

$$Na^{+}_{(g)} + Cl^{-}_{(g)} \rightarrow NaCl_{(s)} \qquad \Delta H_6 = X\ Kcal/M$$

In base alle reazioni sopra scritte possiamo tracciare lo schema:



Pertanto

$$-98 = 26 + 118 + 29 - 85 + X$$

da cui si ricava il valore dell'energia reticolare cercato:

$$X = -186 \ Kcal/M$$

Notiamo che il metodo ora esposto per la determinazione dell'energia reticolare va sotto il nome di « *ciclo di Born-Haber* ».

3-6 Relazione fra entalpia, energia interna e calori specifici

Un'ultima considerazione ci consente di mettere in relazione le funzioni di stato U ed H con i calori specifici ([24]).

Siano C_p e C_v i calori specifici molari, rispettivamente a pressione e a volume costante, di una determinata sostanza gassosa; tali valori C_p e C_v esprimono il rapporto fra una quantità infinitamente piccola (dQ) di calore scam-

([24]) Si definisce *calore specifico (medio)* di una sostanza, ad una temperatura t, la quantità di calore, espressa in calorie, necessaria per aumentare di $1\,°C$ la temperatura di un grammo di quella sostanza, da $t\,°C$ a $t+1\,°C$. In chimica più che i calori specifici si usano i *calori specifici molari,* dati dal prodotto del calore specifico per il peso molecolare.

Esistono due tipi di *calore specifico*: uno misurato a pressione costante (C_p) ed uno misurato a volume costante (C_v); per i liquidi ed i solidi è $C_p \cong C_v$; per i gas i valori C_p e C_v differiscono, e di essi si parlerà in seguito.

biato a pressione o a volume costante dalla mole di sostanza gassosa considerata, e la relativa variazione di temperatura, anch'essa infinitamente piccola:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} \; ; \quad C_v = \frac{dQ_v}{dT} \; (^{25}) \; .$$

In pratica non è possibile fornire quantità di calore infinitamente piccole, né registrare variazioni di temperatura infinitesime e perciò si forniscono quantità di calore (Q) e si registrano variazioni di temperatura Δt finite, anche se piccolissime; il valore del rapporto $Q/\Delta t$ esprime quindi un valore medio del calore specifico; noi indicheremo questi calori specifici medi con $\overline{C}_p$ e $\overline{C}_v$.

Pertanto ogni quantità finita di calore Q scambiata a pressione costante (Q_p) o a volume costante (Q_v), sarà data dalle relazioni

$$Q_p = \overline{C}_p \Delta t$$

$$Q_v = \overline{C}_v \Delta t$$

Per le (4) e (5) è $Q_p = \Delta H$, $Q_v = \Delta U$, e quindi $\Delta H = \overline{C}_p \Delta t$ e $\Delta U = \overline{C}_v \Delta t$, cioè anche

$$\overline{C}_p = \frac{\Delta H}{\Delta t} \quad ; \quad \overline{C}_v = \frac{\Delta U}{\Delta t} \qquad (6)$$

3-7 Secondo principio della termodinamica

Abbiamo visto come il 1° principio della termodinamica tratti dei passaggi di energia da un sistema ad un altro; esso però non offre alcuna informazione sulle cause per le quali tali passaggi di energia si producono talvolta spontaneamente.

(25) Benché i valori di C_p e di C_v varino con la temperatura alla quale si fa avvenire lo scambio di calore, se essi vengono misurati fra temperature assai vicine fra loro, possono essere considerati costanti.

E' ben noto, ad esempio, che fra due corpi a temperatura diversa posti a contatto avviene trasferimento di calore dal corpo più caldo al corpo più freddo fino a che non si raggiunge una temperatura uguale in ogni punto di ciascuno dei due corpi; il primo principio non dà alcuna ragione del perché ciò avvenga. Per il primo principio i due corpi potrebbero non dar luogo ad alcun trasferimento di calore e mantenere ciascuno invariata la propria temperatura, oppure potrebbe essere trasferito calore dal più freddo al più caldo aumentando la temperatura di questo, e diminuendo la temperatura del più freddo: ogni evento è in accordo col primo principio, purché non si crei o non si distrugga energia.

Nel campo della chimica, il primo principio, pur rappresentando l'onnipresente base di ogni considerazione energetica, non offre alcun aiuto nel comprendere, e tantomeno nel prevedere, perché specie chimiche reagiscano fra loro e perché diano luogo a certi prodotti di reazione e non ad altri.

Queste informazioni possono essere ottenute mediante il secondo principio della termodinamica.

Per arrivare a stabilire, mediante il secondo principio, relazioni di importanza fondamentale per la chimica, è necessario partire dal teorema di Carnot, da considerazioni cioè apparentemente assai lontane dal campo chimico, che riguardano la possibilità di trasformare calore in lavoro.

3-8 Il ciclo di Carnot

F. S. Carnot (1824), studiando la trasformazione del calore in lavoro, immaginò un *ciclo* ([26]), percorso da una *macchina ideale,* che, lavorando reversibilmente, preleva una quantità Q_1 di calore da un serbatoio di calore a temperatura T_1, ne trasforma una parte in lavoro e cede la restante quantità di calore Q_2 $(Q_2 < Q_1)$ ad un altro serbatoio di calore a temperatura T_2, inferiore a T_1; successivamente la macchina viene riportata allo stato iniziale mediante lavoro fornito ad essa dall'esterno.

Ammettiamo che la macchina reversibile sia costituita da un gas, con comportamento ideale [4-1], che può compiere soltanto lavoro del tipo P, V; le quattro successive operazioni per realizzare un ciclo di Carnot possono essere così schematizzate (fig. 3):

([26]) L'illustrazione rigorosa del ciclo di Carnot è materia trattata nei testi di chimica-fisica e di fisica; in questa sede se ne danno solo alcuni cenni, indispensabili per introdurre il secondo principio della termodinamica.

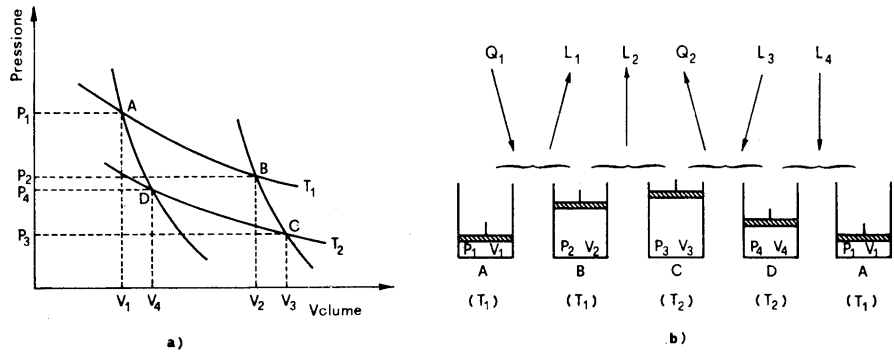


Fig. 3

(a) rappresentazione grafica del ciclo di Carnot su diagramma P, V

(b) funzionamento della macchina di Carnot

$Q = Q_1 + Q_2$

$L = L_1 + L_2 + L_3 + L_4$

(Si ricordi che, per la convenzione data in [3-2], Q_1 rappresenta un numero positivo di calorie (calore acquistato dal sistema) e Q_2 rappresenta un numero negativo di calorie (calore perduto dal sistema). Analogamente i valori di L_1, L_2 sono espressi da numeri positivi, quelli di L_3, L_4 da numeri negativi).

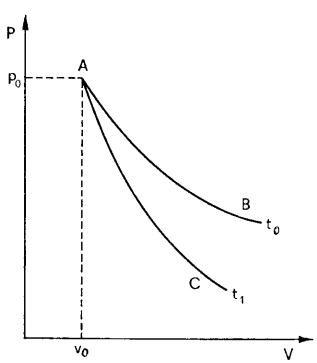
1) *Espansione isoterma* ([27]) *reversibile del gas, da A a B, alla temperatura* T_1.

Il gas che occupa inizialmente un volume V_1 alla pressione P_1 e alla tem-

([27]) Un processo isotermo è un processo che avviene a temperatura costante, cioè in un termostato.

Un processo adiabatico è un processo che avviene senza scambio di calore con l'esterno, cioè in un termos idealmente perfetto.

Nel piano P, V, nel quale i due assi rappresentano uno la pressione e l'altro il volume, una isoterma relativa ad un gas ideale è rappresentata da una iperbole definita dall'equazione (di Boyle) $PV = cost.$; nello stesso piano P, V, una adiabatica è rappresentata da una curva iperbolica, più ripida, definita dalla equazione $PV^{\gamma} = cost.$, ove γ rappresenta il rapporto dei calori specifici del gas, a pressione e a volume costante ($\gamma = C_p/C_v$). Se una certa quantità di gas ideale, inizialmente a temperatura t_0 pressione p_0 e volume v_0 (rappresentata dal punto A) viene fatta espandere, essa segue la linea AB oppure quella AC, a seconda che l'espansione sia isoterma o adiabatica.



peratura T_1, viene fatto espandere isotermicamente (cioè in termostato) fino al volume V_2 cui corrisponde una pressione P_2; esso compie un lavoro L_1, ed assorbe la quantità di calore Q_1, alla temperatura T_1.

2) *Espansione adiabatica* ([27]), *reversibile, del gas da B a C.*

Il gas che occupa il volume V_2 alla pressione P_2 viene fatto espandere fino ad occupare il volume V_3 alla pressione P_3, compiendo così un lavoro L_2; poiché l'espansione è adiabatica, questo lavoro viene prodotto a spese dell'energia interna del gas, e la temperatura di questo diminuisce da T_1 a T_2.

3) *Compressione isoterma, reversibile, del gas da C a D, alla temperatura* T_2.

Il gas che occupa, alla temperatura T_2, il volume V_3 alla pressione P_3, viene compresso isotermicamente (cioè in un termostato a temperatura T_2) fino ad occupare il volume V_4 alla pressione P_4 ([28]); in questa operazione viene compiuto un lavoro L_3 dall'esterno sul sistema, che di conseguenza cede la quantità Q_2 di calore al serbatoio di calore (termostato) a temperatura T_2.

4) *Compressione adiabatica, reversibile, del gas da D ad A.*

Questa trasformazione viene operata mediante una compressione adiabatica effettuata dall'esterno, compiendo sul sistema un lavoro L_4, che riporta il gas alla temperatura T_1, al volume V_1 e alla pressione P_1, cioè alle condizioni iniziali.

Poiché alla fine del ciclo i valori delle variabili di stato del sistema che costituisce la macchina di Carnot sono uguali a quelli iniziali, per il predetto ciclo dovrà essere, in base al primo principio della termodinamica,

$$\Delta U = 0$$

cioè

$$\Delta U = Q - L = 0 \tag{7}$$

ove $Q\ (= Q_1 + Q_2)$ ed $L\ (= L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ rappresentano le quantità totali

([28]) Il valore del volume V_4 (a pressione P_4) è scelto col criterio che il suo punto rappresentativo D venga a trovarsi, in fig. 3, sulla linea della trasformazione adiabatica che passa per A, e ciò perché sia possibile, con la successiva compressione adiabatica, riportare il sistema allo stato iniziale.

di calore e di lavoro scambiate dal sistema ([29]); per la (7), essendo i valori di Q e di L uguali, si ha $L = Q_1 + Q_2$.

Il rendimento in lavoro (η) del nostro sistema sarà dato dal rapporto fra lavoro totale compiuto (L) e quantità di calore assorbito (Q_1) per compiere tale lavoro, cioè

$$\eta = \frac{L}{Q_1}$$

ed essendo $L = Q_1 + Q_2$ sarà

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \tag{8}$$

Poiché si dimostra che per la macchina di Carnot è

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad ([30]) \tag{9}$$

la (8) può scriversi

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{10}$$

Il fattore di conversione del calore in lavoro definito dalla (10) è quello massimo per ogni ciclo che funzioni fra le temperature T_1 e T_2; esso è sempre minore di 1 ([31]), e ciò significa che non è possibile con un processo ciclico assorbire calore trasformandolo totalmente in lavoro; una parte del calore assorbito da un serbatoio di calore è sempre trasferita ad un altro serbatoio di calore a temperatura inferiore a quella del primo *(refrigerante)*.

([29]) Per calcolare i valori numerici di Q e di L è necessario attribuire a ciascuno dei valori $Q_1, Q_2, L_1, L_2, L_3, L_4$, il segno previsto dalla convenzione data in [3-2]; sono perciò numeri positivi Q_1, L_1, L_2 e numeri negativi Q_2, L_3, L_4.

([30]) Il rapporto fra le temperature assolute T_2 e T_1, è sempre positivo, e positivo è anche il termine $-Q_2/Q_1$, perché le due quantità di calore hanno sempre segno contrario.

([31]) Infatti poiché si dimostra che non è possibile raggiungere la temperatura di zero gradi assoluti con un numero finito di operazioni, cioè che essa, in pratica non è raggiungibile, T_2 non può mai essere zero, e quindi η è sempre minore dell'unità.

3-9 La funzione di stato entropia ([32])

Definiamo ora, a partire dalla (9), una nuova funzione di stato: l'*entropia*. La (9) può scriversi:

$$-\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

e quindi, per un ciclo di Carnot, è

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad (11)$$

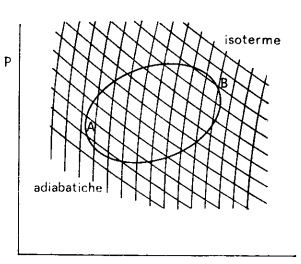
Poiché ogni ciclo reversibile può essere decomposto in un numero qualsivoglia n di cicli di Carnot ([33]), per ciascuno dei quali è valida la (11), per il ciclo reversibile $A \rightarrow B \rightarrow A$ può scriversi (indicando per ciascun ciclo con Q_1, Q_2 le generiche quantità di calore scambiate alle generiche temperature T_1, T_2)

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)_{1^0 \text{ ciclo}} + \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)_{2^0 \text{ ciclo}} + \ldots +$$

$$+ \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)_{n^{mo} \text{ ciclo}} = 0 \qquad (11')$$

([32]) Dalla parola greca 'εντροπή (= sparpagliamento).

([33]) Sul piano P, V (vedi figura) possono immaginarsi tracciate isoterme ed adiabatiche in numero grande quanto si vuole, anche infinito se l'intervallo fra due temperature successive diventa infinitesimo. Poiché l'intersezione di due isoterme con due adiabatiche determina un ciclo di Carnot, (v. fig. 3), il piano P, V può immaginarsi costituito da un numero grande quanto si vuole di cicli di Carnot adiacenti, tanto più piccoli quanto più fitta è la rete di isoterme e di adiabatiche, infinitamente piccoli se queste sono in numero infinito.



Riportando sul piano P, V della figura una trasformazione ciclica relativa ad un gas ideale, la linea chiusa che la rappresenta *(ABA)* racchiude un gran numero di cicli di Carnot completi, ma ne taglia anche un certo numero che pertanto non sono interamente compresi entro il ciclo; l'affermazione quindi che un ciclo reversibile possa considerarsi come somma di un numero finito, sia pur grande, di cicli di Carnot è solo approssimativamente esatta; diventa esatta se si considera che il ciclo racchiuda un numero infinito di cicli di Carnot infinitamente piccoli.

Se Q_i rappresenta la quantità di calore scambiata reversibilmente alla temperatura T_i nell'i^mo ciclo, la (11') può scriversi

$$\Sigma_i \frac{Q_{i\,rev}}{T_i} = 0 \qquad (12)$$

ove alla quantità di calore Q_i è stato dato il subscritto *rev* per richiamare l'attenzione sul fatto che essa è scambiata reversibilmente.

Se il numero dei cicli di Carnot in cui si considera decomposto il ciclo reversibile $A \rightarrow B \rightarrow A$ si ammette infinito, le quantità di calore scambiate in ciascun ciclo diventano infinitesime (dQ_{rev}), e la sommatoria (12), costituita da infiniti termini infinitesimi, diventa un integrale, questo, esteso ad un ciclo, viene indicato col segno $\oint$, e si ha:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \qquad (12')$$

Nelle (12) (12') Q_{rev} e dQ_{rev} (quantità di calore finite o infinitesime scambiate reversibilmente dal sistema) rappresentano variazioni della quantità di calore Q contenuto nel sistema.

Il fatto che la somma (12) dei termini $\frac{Q_{rev}}{T}$, o l'integrale (12') di quelli infinitesimi $\frac{dQ_{rev}}{T}$, abbiano valore nullo per un ciclo chiuso $A \rightarrow B \rightarrow A$ percorso reversibilmente, sta a significare che tali termini esprimono variazioni di una funzione di stato: questa viene indicata col nome di *entropia*, e rappresentata con la lettera S; le (12) (12') possono perciò scriversi, rispettivamente,

$$\Sigma \Delta S = 0 \quad ; \quad \oint dS = 0 \qquad (12'')$$

L'affermazione *l'entropia è una funzione di stato* è uno dei modi di enunciare il secondo principio della termodinamica ([34]).

([34]) Tale principio viene enunciato anche in altri modi, di significato più evidente:

a) è impossibile realizzare un processo il cui *unico* risultato sia la trasformazione in

Per il significato di *funzione di stato*, se un sistema passa, a temperatura costante, da uno stato A ad uno stato B, la relativa variazione di entropia calcolabile mediante la

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (14)$$

(35)

è indipendente non soltanto dal cammino percorso, ma anche dal fatto che il passaggio da uno stato all'altro si compia reversibilmente o irreversibilmente (36).

---

(35) La (14) è ottenuta, a temperatura costante, mediante la $\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_A^B dQ_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$, ove Q_{rev} indica la quantità di calore scambiata nella trasformazione reversibile $A \rightarrow B$.

(36) E' ben vero che il valore della variazione di entropia relativa ad un processo $A \rightarrow B$ è indipendente dal fatto che il processo avvenga reversibilmente o meno, ma per la determinazione del valore numerico di ΔS è però necessario (onde poter applicare la (14)) che il processo $A \rightarrow B$ possa essere fatto avvenire in maniera reversibile.

L'esempio seguente tende a chiarire questo importante asserto; esso però non va considerato nella prima lettura del testo e va preso in considerazione solo in una seconda lettura, dopo che sia stato completato lo studio della chimica generale.

Si consideri la reazione

$$H_{2(gas)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(gas)} \rightarrow H_2O_{(liq.)} \quad (a)$$

Questa reazione può avvenire irreversibilmente (ad es. per combinazione diretta dei gas su adatto catalizzatore) o reversibilmente (in una opportuna pila reversibile ad idrogeno e ossigeno).

Nel primo caso, operando a *25 °C* e alla pressione di 1 atmosfera (cioè a condizioni standard), la reazione (a) sviluppa *68,32 Kcal* ($\Delta H^\circ = -68{,}32$ *Kcal/M*; v. nota 22) ma poiché essa avviene irreversibilmente, la conoscenza di tale dato soltanto non consente di determinare il valore del ΔS° di reazione $\left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \neq \Delta S^\circ\right)$.

Nel secondo caso, invece, in cui la reazione (a) avviene reversibilmente, è possibile arrivare alla determinazione del valore del ΔS° della reazione, noto quello del ΔH° della medesima: la f.e.m. della pila H_2/O_2 vale (tab. 1, di [14-14]) $E = 1{,}229\ V$, ed il lavoro massimo che può ottenersi da tale pila per la formazione di una mole di acqua liquida è dato [14-3] da

$$-\Delta G^\circ = EnF = 1{,}229 \cdot 2 \cdot 96486 = 235.426 \text{ joule} = 56{,}67 \text{ Kcal/M}$$

Ricordando [3-13] che $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, la quantità di calore liberata reversibilmente dalla (a) è data, a condizioni standard, dalla relazione

$$Q_{rev} = T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ - \Delta G^\circ = -68{,}32 + 56{,}67 = -11{,}65 \text{ Kcal/M}$$

(segue)

A differenza di quanto si è visto per l'energia interna (impossibilità di conoscere i valori di U, e possibilità di determinare solo i valori delle variazioni ΔU; [3-2]), è invece possibile conoscere i valori della entropia di sistemi termodinamici (ad esempio di specie chimiche). Ciò è consentito dall'esistenza del *Teorema di Nernst,* noto anche come *Terzo principio della termodinamica*: il valore dell'entropia di un sistema in equilibrio, tende a zero al tendere della temperatura allo zero assoluto (nota 5).

Poiché l'entropia è una funzione di stato, il valore di ΔS, per un sistema che passa da $0\ ^oK$ a $T\ ^oK$, è dato da

$$\Delta S = S_T - S_0 \qquad (15)$$

ed assumendo, in base al teorema di Nernst $S_0 = 0$, la (15) può scriversi $\Delta S = S_T$. Quindi il valore della variazione di entropia fra 0^oK e T^oK, rappresenta il valore dell'entropia del sistema alla temperatura T^oK; la conoscenza dei valori ([37]) dell'entropia è assai importante in chimica, come apparirà nel seguito. In tab. 2 sono riportati valori molari della entropia per alcune sostanze nelle *condizioni standard* [3-4].

Il valore del ΔS^o della (a) sarà quindi:

$$\Delta S^o = \frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{11{,}65 \cdot 10^3}{298{,}16} = -39{,}1\ cal/gradi \cdot moli$$

Tale valore può anche essere calcolato, se si dispone dei valori delle entropie standard di $O_{2(gas)}$, $H_{2(gas)}$, $H_2O_{(liquido)}$: così dai dati della tab. 2 si ha:

$$\Delta S^o_{(reaz.\ (a))} = S^o_{H_2O\ liq.} - \left(S^o_{H_2\ gas} + \frac{1}{2} S^o_{O_2\ gas} \right) = 16{,}72 -$$

$$- \left(31{,}21 + \frac{49}{2} \right) = -39\ cal/gradi \cdot moli$$

([37]) I valori dell'entropia si ottengono con misure calorimetriche piuttosto delicate, particolarmente nel campo delle bassissime temperature. I valori dell'entropia nei dintorni di 0^oK si calcolano, con opportune estrapolazioni, dai dati relativi alle temperature più basse cui è possibile operare.

Tabella 2 - Entropie molari standard di alcune specie chimiche
(S_0 è dato in calorie/gradi · moli)

Specie chimica		S^0	Specie chimica		S^0	Specie chimica		S^0
H_2O	*(g)*	45,11	N_2	*(g)*	45,77	C	*(diamante)*	0,58
H_2O	*(l)*	16,72	N_2O	*(g)*	52,58	C	*(grafite)*	1,36
Cl_2	*(g)*	53,29	NO	*(g)*	50,34	CO	*(g)*	47,30
HCl	*(g)*	44,62	NO_2	*(g)*	57,47	CO_2	*(g)*	51,06
HCl	*(aq)*	13,17	N_2O_4	*(g)*	72,73	CO_2	*(aq)*	29,0
HF	*(g)*	41,47	NH_3	*(g)*	46,01	CH_4	*(g)*	44,50
F^-	*(aq)* (38)	−2,3	NH_3	*(aq)*	26,3	CCl_4	*(g)*	73,95
HBr	*(g)*	47,44	NH_4^+	*(aq)*	26,27	CS_2	*(g)*	56,84
HBr	*(aq)*	19,29	Ca^{2+}	*(aq)* (38)	−13,2	CS_2	*(l)*	36,10
Ag^+	*(aq)*	17,67	$CaCO_3$	*(c)*	22,1	C_6H_6	*(l)*	54,85
$AgCl$	*(c)*	22,97	$Ca(NO_3)_2$	*(aq)*	56,8	C_6H_6	*(g)*	64,34
Ag_2SO_4	*(c)*	47,8	$CaSO_4$	*(c)*	25,5	S	*(rombico)*	7,62
O_2	*(g)*	49,00	Pb^{2+}	*(aq)*	5,1	SO_2	*(g)*	59,40
H_2	*(g)*	31,21	Pb	*(c)*	15,51	SO_3	*(g)*	61,24
I_2	*(c)*	27,9	PbO_2	*(c)*	18,3	H_2S	*(aq)*	29,2

(g) = gassoso; *(l)* = liquido; *(aq)* = soluzione acquosa diluitissima; *(c)* = cristallino.

3 - 10 Variazioni di entropia in sistemi isolati

In un processo reversibile che ha luogo in un sistema isolato in cui non esistano scambi di calore con l'esterno, $(Q=0)$, è, per la (14), $\Delta S=0$; ciò significa che se il valore dell'entropia di una parte del sistema aumenta, quello di un'altra parte del sistema stesso diminuisce di pari valore.

(38) Non è possibile disporre di ioni soltanto di un tipo (ad es. soltanto ioni Ca^{2+} o soltanto ioni Cl^-) perché ogni composto ionico è globalmente neutro, e costituito quindi dalla contemporanea presenza di ioni positivi e di ioni negativi (ad es. $CaCl_2$); di conseguenza non è possibile determinare il valore dell'entropia di una singola specie ionica. Si è perciò posto convenzionalmente uguale a zero il valore dell'entropia dello ione idrogeno nel suo stato standard, ed i valori delle entropie dei singoli ioni sono misurati rispetto a questo con mezzi elettrochimici dei quali non è possibile accennare in questa sede.

Per le ragioni sopra esposte i valori dell'entropia delle singole specie ioniche possono essere positivi o negativi: il segno sta ad indicare che il valore dell'entropia della specie ionica considerata è maggiore o minore di quello dell'entropia dello ione idrogeno.

In un processo irreversibile, invece, l'entropia del sistema isolato aumenta. Un esempio chiarisce quanto sopra;

a) *caso della trasformazione reversibile*:

In un sistema isolato esistono due serbatoi di calore, uno a temperatura T_1 e uno a temperatura T_2 $(T_1 > T_2)$; si fa passare una quantità di calore q (trascurabile rispetto alla capacità termica dei due serbatoi) da quello a temperatura maggiore a quello a temperatura minore, mediante le seguenti operazioni:

a) una definita quantità di gas, a temperatura $T = T_1$ viene posta a contatto col serbatoio a temperatura T_1 ed il gas viene fatto espandere reversibilmente ed isotermicamente fino ad assorbire la quantità di calore q;

b) il gas viene poi tolto dal contatto con il serbatoio a temperatura T_1 e fatto espandere adiabaticamente e reversibilmente fino a temperatura T_2;

c) viene infine posto a contatto col serbatoio a temperatura T_2 e compresso reversibilmente e isotermicamente fino a cedere la quantità di calore q.

Nel passaggio della quantità di calore q dal primo al secondo serbatoio di calore, il serbatoio a temperatura T_1 diminuisce la sua entropia di $\frac{q}{T_1}$ e quello a temperatura T_2 la aumenta di $\frac{q}{T_2}$, e poiché è $T_1 > T_2$, si ha un aumento di entropia della parte del sistema costituita dai due serbatoi di calore, data dalla espressione

$$\Delta S_1 = \frac{q}{T_2} - \frac{q}{T_1} \tag{16}$$

Una diminuzione di entropia di uguale entità è subita dal gas, che prima aumenta la propria entropia di $\frac{q}{T_1}$, poi la diminuisce di $\frac{q}{T_2}$: $\Delta S_2 = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2}$; l'entropia di tutto il sistema isolato resta quindi costante:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

b) *caso della trasformazione irreversibile*:

Se lo stesso passaggio della quantità di calore q di cui all'esempio precedente fosse avvenuto direttamente e irreversibilmente fra il serbatoio a temperatura T_1

e quello a temperatura T_2 ([39]), si sarebbe avuta soltanto la variazione di entropia

$$\Delta S = \frac{q}{T_2} - \frac{q}{T_1} > 0 \qquad (16')$$

e l'entropia del sistema isolato sarebbe aumentata ([40]).

La termodinamica dimostra la validità generale di questo esempio, e afferma che l'entropia di un sistema isolato resta costante per un processo reversibile ed aumenta per uno irreversibile. Allorché un processo irreversibile si arresta (cioè ha raggiunto lo stato di equilibrio) cessa l'aumento dell'entropia, e pertanto allo stato di equilibrio corrisponde il valore massimo dell'entropia.

Riportiamo a questo punto la concisa enunciazione di Clausius dei due principi della termodinamica: *l'energia dell'universo è costante*: *l'entropia dell'universo tende a un massimo* ([41]).

Il criterio della massima entropia sopra enunciato è un criterio conveniente per definire l'equilibrio in sistemi isolati, ma poco utile in chimica, ove si ha usualmente a che fare con sistemi chiusi e aperti, che scambiano con facilità energia e/o materia con l'esterno ([42]).

E' perciò necessario trovare un criterio di equilibrio che possa essere applicato in questi casi, diverso da quello ora visto del massimo dell'entropia.

Prima di iniziare questo nuovo argomento, che rappresenta lo scopo finale delle nostre considerazioni termodinamiche, è però utile dare qualche idea sul significato fisico dell'entropia, di per sé difficoltosamente intuibile.

([39]) Cioè ponendo a contatto diretto i due serbatoi di calore, e lasciando passare, irreversibilmente, la quantità di calore q da quello a temperatura maggiore all'altro.

([40]) Ricordiamo [3-9] che il valore di ΔS relativo al passaggio di un sistema da uno stato A ad uno stato B è indipendente dal fatto che la trasformazione sia reversibile o irreversibile.

([41]) Si consideri il gran numero di fenomeni spontanei irreversibili, che avvengono nell'universo, considerato questo come un sistema isolato.

A proposito degli enunciati di Clausius, c'è da chiedersi quanto sia lecito estendere i risultati relativi a sistemi finiti al caso di sistemi infiniti.

([42]) Per lo più le operazioni chimiche vengono condotte a pressione costante (generalmente alla pressione atmosferica) e a temperatura costante (cioè in termostato, con scambi di calore).

3-11 L'entropia come variabile di stato

Le variabili di stato che definiscono un sistema possono dividersi in

variabili estensive (o fattori di capacità): sono dipendenti dalle dimensioni del sistema (come volume, numero di moli) e sono additive: ad es. unendo 5 cc di acqua con 10 cc di acqua, il volume del sistema risultante è di 15 cc;

variabili intensive (o fattori di intensità). sono indipendenti dalle dimensioni del sistema (come temperatura, pressione) e non sono additive: ad esempio unendo una certa quantità di acqua alla temperatura di 25 °C con un'altra quantità d'acqua anch'essa alla temperatura di 25 °C, la temperatura del sistema risultante è anch'essa di 25 °C.

Più volte si è parlato di lavoro di tipo P, V scambiato reversibilmente da un sistema, e si è visto che tale lavoro è dato dal prodotto della variabile intensiva *pressione* per la variazione della variabile estensiva *volume* ($L = P\Delta V$, fig. 4a).

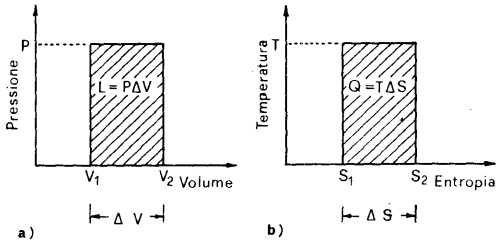


Fig. 4 — Analogia fra lavoro meccanico *(L)* e calore *(Q)*

Si è anche visto che il valore scambiato reversibilmente è dato [3-9] dalla relazione

$$Q_{rev} = T\Delta S$$

nella quale la temperatura rappresenta la variabile intensiva, e l'entropia la variabile estensiva (fig. 4b). L'entropia è una *variabile di stato*, ma a differenza di

Si abbiano quattro dischetti, ciascuno con una faccia di colore rosso (indicheremo questa faccia con R) e con una faccia di colore verde (che indicheremo con V); se questi dischi vengono posti in una scatola alla quale si fa subire un agitamento, essi possono venire a trovarsi in una delle seguenti 5 diverse combinazioni di colori, $[4V]$, $[3V, 1R]$, $[2V, 2R]$, $[1V, 3R]$, $[4R]$, a ciascuna delle quali corrisponde il numero di possibilità di realizzazione indicato in tab. 3.

Tabella 3 (43)

Combinazioni di colore possibili	N° di configurazioni corrispondenti a ciascuna combinazione	Probabilità di ciascuna combinazione
a) $4\,R$	1	1/16
b) $3\,R,\ 1\,V$	4	4/16
c) $2\,R,\ 2\,V$	6	6/16
d) $1\,R,\ 3\,V$	4	4/16
e) $4\,V$	1	1/16

Nell'istante in cui cessa l'agitamento della scatola, i dischetti possono assumere, con uguale probabilità, una delle 16 $(1+4+6+4+1)$ possibili configurazioni, e pertanto fra le combinazioni a, b, c, d, e, sarà più probabile quella che corrisponde al maggior numero di tali configurazioni. I valori delle probabilità delle varie combinazioni sono riportati in tab. 3, e da essi si deduce che è massima la probabilità che i quattro dischetti, cessata l'agitazione della scatola, si trovino nella combinazione $[2V, 2R]$, e minima quella che si trovino in una delle combinazioni $[4V]$, $[4R]$.

---

(43) a) $4\,R$: esiste una sola possibilità di realizzare questa combinazione, perché ciascuno dei 4 dischi deve presentare la faccia R;

b) $3\,R,\ 1\,V$: esistono 4 possibilità, perché ciascuno dei 4 dischi può apparire R o V purché gli altri tre siano tali da dar luogo ad una delle possibilità *RRRV*; *RRVR*; *RVRR*; *VRRR*;

c) $2\,R,\ 2\,V$: esistono 6 possibilità: ogni disco può essere R o V purché un altro sia dello stesso colore, e gli altri due dell'altro colore *(RRVV, VVRR, VRVR, RVRV, RVVR, VRRV)*.

d), e): i casi $3\,V,\ 1\,R$ e $4\,V$ sono analoghi, rispettivamente, a quelli $3\,R,\ 1\,V$ e $4\,R$.

Come in ogni caso probabilistico, il nostro esempio riferito al caso di 4

dischi non ha significato di legge, ma lo acquisterebbe se il numero dei dischetti fosse enormemente grande: alla fine di una prolungata agitazione metà dei dischetti presenterebbero la faccia rossa, e metà quella verde.

Vediamo ora come sia possibile collegare questi risultati probabilistici con l'entropia.

Si immagini di avere in una scatola un sistema costituito da un grandissimo numero *(n)* di dischetti tutti con la faccia *V* verso l'alto, e di far subire alla scatola successivi brevissimi agitamenti, osservando dopo ciascuno di essi lo stato del sistema. Dopo ognuno dei primi agitamenti si ha un aumento del numero dei dischetti che presenta la faccia *R*, fino a che $n/2$ dischetti presentano la faccia *V* ed $n/2$ la faccia *R*; da questo momento in poi i successivi agitamenti non provocano più variazioni del numero dei dischetti che presentano la faccia *V* (né, ovviamente, di quelli che presentano la faccia *R*).

Questa esperienza mostra che il sistema costituito dagli *n* dischetti ha tendenza a passare, indipendentemente da ogni considerazione energetica, da uno stato di probabilità minore (ad es. forte prevalenza di facce *V*) allo stato di massima probabilità *(*$n/2$ facce *V* ed $n/2$ facce *R)*; poiché la probabilità di uno stato è proporzionale al numero di configurazioni (tab. 3), e ciascuna di queste rappresenta un microstato [3-1], può affermarsi che un sistema tende ad assumere spontaneamente (44) lo stato cui corrisponde il maggior numero di microstati, cioè, come si dice, lo stato *termodinamicamente più probabile* (45).

---

(44) Affermare che il sistema degli *n* dischetti tende a passare « spontaneamente » da uno stato di minore probabilità ad uno di probabilità maggiore può apparire in contrasto col fatto che questo passaggio avviene mediante agitazione della scatola, cioè con spesa di energia.

In realtà questa energia non viene però spesa per detto passaggio, perché essa si trasforma in calore per la presenza di attriti, ed il sistema tornato all'equilibrio dopo l'agitazione ha lo stesso contenuto di energia di prima. Pertanto il passaggio da uno stato ad un altro stato di maggiore probabilità avviene senza spesa di energia da parte dell'esterno, e perciò esso è « spontaneo ».

(45) Nel caso di un gas, ad esempio, ad un aumento isotermo di volume del gas corrisponde un aumento del numero di stati configurazionali possibili per le molecole, quindi un

Consideriamo ora, parallelamente,

a) che in natura ad ogni fenomeno spontaneo corrisponde un aumento della probabilità termodinamica *(W)* e che all'equilibrio corrisponde il valore massimo di *W*, che si mantiene poi costante;

b) che in natura ad ogni fenomeno spontaneo corrisponde un aumento dell'entropia *(S)*, e che all'equilibrio corrisponde il valore massimo di *S* che si mantiene poi costante.

Questa analogia fra probabilità termodinamica ed entropia è più che formale; M. Planck ed L. Boltzmann (1900) mostrarono l'esistenza della relazione

$$S = k \ln W \tag{17}$$

ove *S* e *W* hanno i significati sopra indicati e *k* è la costante di Boltzmann ([46]).

La (17) mostra che il valore dell'entropia misura la probabilità termodinamica di un sistema, e quindi il numero di microstati per esso possibili; se si considera che tanto più un sistema è ordinato, tanto minore è tale numero, l'entropia può anche considerarsi come misura del *disordine molecolare*.

Possiamo anche enunciare il secondo principio della termodinamica, dal punto di vista del significato statistico dell'entropia, affermando che ogni sistema che subisce una trasformazione spontanea aumenta la probabilità termodinamica del suo stato.

Aggiungiamo ancora che l'aumento della probabilità termodinamica e quindi del disordine molecolare rappresenta una forma di degradazione dell'energia ([47]).

([46]) $k = 1.380 \cdot 10^{-16}$ *erg* · *gradi*$^{-1}$.

([47]) Consideriamo un corpo in movimento: in esso distinguiamo un moto *termico* disordinato delle particelle che lo costituiscono la cui velocità è a risultante nulla e che perciò non contribuisce al moto del corpo, ed un moto *ordinato* per il quale ogni molecola possiede una risultante media non nulla della sua velocità, nella direzione del moto del corpo.

Se esiste attrito, il corpo rallenta il suo moto e una parte della sua energia cinetica si trasforma in calore; questo fa aumentare la temperatura del corpo e quindi la velocità media delle particelle che lo costituiscono; ma la risultante di queste velocità ha valore nullo, e non dà quindi alcun contributo al moto del corpo, la cui energia cinetica va così continuamente *degradandosi* in calore. La parola *degradazione* esprime la trasformazione dell'energia da una forma ad un'altra da cui si può ottenere ancora lavoro, ma con rendimento inferiore.

3 - 13 Energia libera

Si è visto [3-10] che in una trasformazione spontanea (cioè non reversibile) di un sistema isolato dall'esterno (cioè ad energia interna costante) il contenuto di entropia aumenta e raggiunge un massimo in corrispondenza dello stato di equilibrio.

Questo criterio di equilibrio però, non è, come si è detto, di immediata applicazione in chimica, ove di norma si opera su sistemi non isolati, le cui trasformazioni quindi avvengono con variazione sia dell'entropia che dell'energia interna.

E' perciò necessario stabilire un nuovo criterio di equilibrio, funzione sia dell'energia interna che della entropia del sistema, articolato quindi e sul primo principio della termodinamica (energia interna) e sul secondo (entropia).

Per arrivare a stabilire questo criterio è necessario introdurre una nuova funzione termodinamica, la *energia libera,* certamente la più significativa per quanto riguarda i fenomeni chimici.

A tal fine richiamiamo le seguenti relazioni termodinamiche, precedentemente illustrate

$$\Delta U = Q - L \qquad (18) \qquad \text{(primo principio, [3-2])}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \qquad (19) \qquad \text{(entalpia, [3-4])}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \qquad (20) \qquad \text{(entropia, [3-9])}$$

e ricordiamo che per la validità della (19) deve essere costante il valore della pressione prima e dopo la trasformazione, e per la validità della (20) deve essere $T = cost.$

Ponendo nella (18) al posto di Q il valore Q_{rev} della (20), l'espressione analitica del primo principio della termodinamica, per una trasformazione isoterma, reversibile, diventa

$$\Delta U = T\Delta S - L_{rev}$$

che per sostituzione di ΔU con l'espressione di questa ricavata dalla (19) può scriversi

$$\Delta H - T\Delta S = P\Delta V - L_{rev}$$

od anche, essendo $T = cost$,

$$\Delta(H - TS) = P\Delta V - L_{rev} \tag{21}$$

W. Gibbs introdusse la nuova funzione

$$G = H - TS \tag{22}$$

che è una funzione di stato perché H, T, S sono funzioni o variabili di stato; la funzione G viene indicata col nome di *energia libera.*

In base alla (22) la (21) può scriversi

$$\Delta G = P\Delta V - L_{rev} \tag{23}$$

espressione valida a P e T costanti perché ottenuta dalla (19) (valida a P costante) e dalla (20) (valida a T costante).

Abbiamo visto precedentemente [3-3] che se un sistema passa da uno stato A ad uno stato B, ed in questa trasformazione l'unica forma di lavoro che il sistema può compiere è lavoro del tipo P, V, il sistema stesso compie sull'esterno il lavoro $P_e \Delta V$ (P_e è la pressione esterna): se la trasformazione è isobara, isoterma e reversibile ($P_{esterna} = P_{interna}$), indicando con P la pressione a cui viene operata la trasformazione ($P = P_e = P_i$) e con L_{rev} il lavoro compiuto reversibilmente dal sistema (che è anche il lavoro massimo che esso può compiere), è $L_{rev} = P\Delta V$. In base a questa uguaglianza e alla (23), se un sistema compie a temperatura e pressione costanti una trasformazione reversibile fra due stati A, B, è

$$\Delta G = 0 \tag{24}$$

Il significato della (24), esteso anche al caso delle disuguaglianze $\Delta G \lesseqgtr 0$, è di fondamentale importanza per lo svolgimento di ogni fenomeno chimico e chimico-fisico.

Si consideri una trasformazione, reale o ipotetica, $A \rightarrow B$ durante la quale il sistema può compiere soltanto lavoro di tipo P, V. e si ammetta di aver determinato il valore della variazione di energia libera legata ad essa ($\Delta G = G_B - G_A$). Si possono presentare 3 casi:

1° caso $\Delta G = 0$ ($G_B = G_A$): la trasformazione è reversibile, i due stati A e B sono in equilibrio e non c'è alcuna tendenza da parte del sistema A a trasformarsi nel sistema B e viceversa.

2° caso $\Delta G < 0$ $(G_B < G_A)$: questa disuguaglianza implica, per la (23), $P\,\Delta V < L_{rev}$ e ciò significa che la trasformazione è irreversibile e che essa può avvenire spontaneamente.

3° caso $\Delta G > 0$ $(G_B > G_A)$: in questa eventualità, sempre per la (23), dovrebbe essere $P\Delta V > L_{rev}$, ma questa condizione non è accettabile, perché L_{rev} è il lavoro massimo che il sistema può compiere; di conseguenza la trasformazione $A \rightarrow B$ non può avvenire spontaneamente ([48]).

Riassumendo queste ultime considerazioni circa la trasformazione $A \rightarrow B$, condotta a pressione e a temperatura costanti, e tale che l'unica forma di lavoro che essa può compiere sia del tipo P, V, si ha:

$\Delta G < 0$ il processo tende a procedere spontaneamente (è irreversibile)

$\Delta G = 0$ il processo è all'equilibrio (è condizione di reversibilità) (25)

$\Delta G > 0$ il processo non avviene spontaneamente (procederebbe spontaneamente nel senso opposto).

Incontreremo nel corso numerose applicazioni dei criteri condensati nelle (25), sia per stabilire la possibilità o meno di un processo chimico, sia per la determinazione quantitativa delle condizioni di equilibrio di esso.

Una ulteriore osservazione sulla (23) consente di mettere meglio in luce il significato di G: il lavoro $P\Delta V$ compiuto dal sistema, ad esempio durante un processo chimico, è di norma lavoro non utilizzabile che il sistema compie necessariamente in conseguenza delle sue variazioni di volume dovute allo svol-

([48]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che se per una trasformazione è $\Delta G > 0$, ciò significa soltanto che essa non avviene spontaneamente, non che non possa avvenire in alcun modo: ad es. a condizioni standard l'acqua non si scinde spontaneamente in idrogeno ed ossigeno (per il processo $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$ ΔG è maggiore di zero: $\Delta G = 56{,}7$ *Kcal/M*), ma tale scissione può tuttavia realizzarsi, ad es., mediante elettrolisi dell'acqua, fornendo cioè dall'esterno (e quindi a spese di un altro sistema) l'energia necessaria per far avvenire forzatamente il processo non spontaneo.

Aggiungiamo ancora che essendo $\Delta G > 0$ per la reazione $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$, sarà $\Delta G < 0$ per la reazione inversa $(\Delta G\,(H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O) = -56{,}7$ *Kcal/M*), che pertanto potrà avvenire spontaneamente; questa considerazione è di validità generale.

gersi del processo stesso ([49]); poiché il lavoro L_{rev} rappresenta il lavoro massimo ottenibile dal processo, la differenza $L_{rev} - P\Delta V$ rappresenta il lavoro massimo utilizzabile (L_{utile}) che il sistema può compiere durante lo svolgersi del processo stesso, cioè l'*energia libera* del sistema, libera nel senso di non impegnata nel processo, e che quindi è possibile prelevare dal sistema ed utilizzare ([50]).

In base a questa considerazione, la (23) può scriversi, con ovvio simbolismo,

$$-\Delta G = L_{utile} \tag{26}$$

e questa espressione mostra che mentre il sistema compie lavoro utile, il valore dell'energia libera diminuisce progressivamente fino a raggiungere un valore minimo che poi si mantiene costante quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio ($\Delta G = 0$) ([51]) e non è più in grado di compiere lavoro.

Vediamo ora come si ottengono e come si usano i valori numerici dell'energia libera.

L'espressione ([52])

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{27}$$

consente di calcolare immediatamente il valore di ΔG relativo alla formazione di ogni specie chimica di cui siano noti, alla temperatura T, i valori del ΔH di formazione e del ΔS di formazione: questi valori, ottenibili sperimentalmente,

---

([49]) Ad esempio se in una reazione si sviluppa gas, il sistema compie un lavoro $P\Delta V$ (ΔV = volume del gas sviluppato) contro la pressione esterna P.

([50]) Un esempio della possibilità di prelevamento ed utilizzazione dell'energia libera da un sistema è rappresentato da una pila elettrica, che è un sistema nel quale l'energia libera di un processo chimico viene utilizzata per compiere lavoro elettrico.

([51]) Riferendosi all'esempio della precedente nota, la pila diventa *scarica* quando il processo chimico che genera il passaggio di corrente ha raggiunto l'equilibrio ($\Delta G = 0$), e quindi non è più in condizioni di fornire energia.

([52]) Per definizione [3-13] è $G = H - TS$: da cui, differenziando, $dG = dH - TdS - SdT$; poiché le nostre condizioni di equilibrio sono valide solo a T e P costanti, possiamo scrivere $dG = dH - TdS$, e quindi la (27). Questa espressione mostra che a bassa temperatura il valore di ΔG dipende principalmente dal valore del termine entalpico ΔH (cioè per le (3) (4) dal valore della energia interna), mentre ad alta temperatura può diventare predominante il valore del termine entropico $T\Delta S$.

sono noti in gran numero nella letteratura chimica; alcuni di essi (ΔH) sono riportati nella tab. 1 di [3-4], ed altri (ΔS) sono ricavabili dalla tab. 2 di [3-9].

Con la frase *energia libera molare di una specie chimica* viene indicata l'energia libera di formazione di una mole di quella specie chimica dagli elementi: ad esempio, nel caso del ΔG dell'acqua, esso rappresenta il ΔG della reazione di formazione di una mole di acqua ([53])

$$H_2 + \tfrac{1}{2}\, O_2 = H_2O$$

Quando i valori di ΔG sono riferiti alla formazione di una mole di composto nel suo stato standard [3-4] si usa il simbolo ΔG_f^o ([54]), e sono appunto i valori dei ΔG_f^o delle varie specie chimiche quelli riportati di norma nelle tabelle.

Valori di ΔG_f^o relativi ad alcune fra le più comuni specie chimiche sono riportati in tab. 4, e sono stati calcolati mediante la (27) dai dati delle tabelle 1 e 2 ([55]); come i valori delle entalpie (3-4), anche quelli delle energie libere di formazione degli elementi sono posti, per convenzione, uguali a zero.

([53]) I valori della energia libera di formazione dei vari composti hanno sempre significato di *differenza* fra dati energetici relativi ai reagenti ed ai prodotti della reazione: ciò spiega perché si usi il simbolo ΔG e non G per indicare l'*energia libera* (di formazione) di un composto.

([54]) L'indice « *o* » sta ad indicare che si opera in condizioni standard, e quello « *f* » che si tratta di energie di formazione.

([55]) Si voglia ad es. calcolare il valore dell'energia libera molare standard di formazione dell'acqua allo stato liquido, mediante la (27). Il richiesto valore di ΔG^o_f si riferisce alla reazione di formazione dell'acqua dagli elementi:

$$H_{2(gas)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(gas)} \rightarrow H_2O_{(liq.)} \qquad (a)$$

Il valore dell'entalpia molare standard di formazione dell'acqua allo stato liquido è riportato in tab. 1: $\Delta H^o_{f(H_2O,liq.)} = -68{,}32\ Kcal/M$. Il valore$\Delta S^o$ relativo alla formazione di una mole d'acqua liquida è dato dalla differenza fra i valori dell'entropia del sistema dopo la reazione $(H_2O\,, liq.)$ e prima della reazione $(H_{2(gas)} + \tfrac{1}{2}\, O_{2(gas)})$:

$$\Delta S^o = S^o_{(H_2O,liq.)} - (S^o_{H_2(gas)} + \tfrac{1}{2}\, S^o_{O_2(gas)}) \qquad (b)$$

Sostituendo in (b) i valori S^o desunti dalla tab. (2) si ha:

$$\Delta S^o = 16{,}72 - (31{,}21 + \frac{49{,}00}{2}) = -38{,}99\ cal/M \cdot gradi$$

(segue)

Tabella 4 - Energia libera molare standard di formazione di alcune specie chimiche dagli elementi (ΔG^o_f in *Kcal/M*)

Specie chimica	ΔG^o_f	Specie chimica	ΔG^o_f	Specie chimica	ΔG^o_f
H_2O (*g*)	− 54,64	N_2O (*g*)	24,76	CO (*g*)	− 32,81
H_2O (*l*)	− 56,69	NO (*g*)	20,72	CO_2 (*g*)	− 94,26
HCl (*g*)	− 22,77	NO_2 (*g*)	12,39	CCl_4 (*g*)	− 15,3
HCl (*aq*)	− 31,35	N_2O_4 (*g*)	23,49	CS_2 (*g*)	− 15,55
HF (*g*)	− 64,7	NH_3 (*g*)	− 3,98	C_6H_6 (*g*)	30,99
HF (*aq*)	− 66,08	NH_3 (*aq*)	− 6,37	SO_2 (*g*)	− 71,79
HBr (*g*)	− 12,72	NH_4Cl (*aq*)	− 48,73	SO_3 (*g*)	− 88,52
HBr (*aq*)	− 24,57	Ca^{2+} (*aq*)	−132,18	$S_2O_3^{2-}$ (*aq*)	−124
I^- (*aq*)	− 12,35	$CaCO_3$ (*c*)	−269,78	$S_4O_6^{2-}$ (*aq*)	−244,3
Ag^+ (*aq*)	− 18,43	$Ca(NO_3)_2$ (*aq*)	−185,00	H_2S (*aq*)	− 6,54
$AgCl$ (*c*)	− 26,22	$CaSO_4$ (*c*)	−315,56	Pb^{2+} (*aq*)	− 5,81
Ag_2SO_4 (*c*)	−147,17	CH_4 (*g*)	− 12,14	PbO_2 (*c*)	− 52,34

(*g*) = gassoso; (*l*) = liquido; (*aq*) = soluzione acquosa diluitissima; (*c*) = cristallino.

Noti i valori di ΔG_f^o di ciascun componente di una reazione, la differenza fra la somma dei ΔG_f^o dei prodotti di reazione e la somma dei ΔG_f^o dei reagenti dà il valore del ΔG_o della reazione; ad esempio per la generica reazione

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

si ha, con ovvie notazioni,

$$\Delta G^o_{(\text{reazione})} = c\Delta G^o_{f(C)} + d\Delta G^o_{f(D)} - a\Delta G^o_{f(A)} - b\Delta G^o_{f(B)} \qquad (28)$$

---

cioè $\Delta S^o = -38{,}99 \cdot 10^{-3}$ *Kcal/M·gradi*. Sostituendo nella (27) i valori di ΔH^o e di ΔS^o si ottiene:

$$\Delta G^o_{f(H_2O,\,liq.)} = -68{,}32 + 298{,}16 \cdot 38{,}99 \cdot 10^{-3} = -56{,}69 \ Kcal/M$$

Dalla tab. 4 risulta appunto $\Delta G^o_{f(H_2O,\,liq.)} = -56{,}69$ *Kcal/M*. Il valore del ΔG^o_f di una specie

Il valore numerico ΔG^o ([56]) consente, come si vedrà nel seguito (cap. 17), di valutare quantitativamente la *spontaneità* di una reazione.

Concludiamo questi brevi cenni sull'energia libera richiamando l'attenzione sul fatto che essa rappresenta la forza-guida di ogni processo chimico ([57]).

Allo stato di equilibrio corrisponde nei sistemi termodinamici il minimo del valore dell'energia libera, e nei sistemi meccanici il minimo del valore dell'energia potenziale; per questa analogia l'energia libera viene anche indicata col nome di *potenziale termodinamico.*

([56]) Si noti che nel calcolo di ΔG^o si considerano soltanto i reagenti (A, B) ed i prodotti di reazione (C, D), non preoccupandosi delle eventuali, frequenti reazioni intermedie che possano aver luogo nella trasformazione $A + B \rightarrow C + D$; ciò è lecito perché G è una funzione di stato e perciò il valore di ogni variazione ΔG dipende soltanto dallo stato iniziale e dallo stato finale della trasformazione (in questo caso reazione), e non dagli stati intermedi.

([57]) Possiamo già fin da ora dare un'idea dell'importanza del ΔG^o di reazione in chimica; si considerino le due reazioni:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$$

$$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2$$

Da un punto di vista stechiometrico queste reazioni sono ambedue corrette, ma per poter stabilire se in realtà avvengono, è necessario conoscere i ΔG^o delle due reazioni. Scrivendo sotto ciascuna specie chimica il relativo valore del ΔG^o_f, in *Kcal/M,* e poi calcolando il ΔG^o di reazione secondo la (28) si ha:

1) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

$(0) \quad (-177{,}34) \quad (-212{,}52) \quad (0)$

$\Delta G^0 = -212{,}52 - (-177{,}34) = -35{,}18\ Kcal$

2) $Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2$

$(0) \quad (-177{,}34) \quad (-161{,}81) \quad (0)$

$\Delta G^0 = -161{,}81 - (-177{,}34) = 15{,}53$

Dai valori dei ΔG^o delle due reazioni si deduce che ponendo in acido solforico *zinco* si osserva sviluppo di idrogeno, mentre ponendovi *rame* tale sviluppo è assente (la reazione non avviene).

Premessa ai capitoli quarto e quinto

La materia che ci circonda si presenta in tre diversi stati di aggregazione: stato gassoso, stato liquido, stato solido. Un gas è uniformemente distribuito in tutto il volume che ha a disposizione (vedi nota 45 di [3-11]) un liquido ha volume proprio, ma assume la forma del recipiente in cui è contenuto; la porzione singola di solido ha volume proprio e forma propria ([58]).

Alla base delle differenze fra le proprietà dei diversi stati di aggregazione sta la diversa entità e la diversa natura delle forze che interagiscono fra le particelle (atomi, molecole, ioni) che costituiscono la materia; forze debolissime nel caso dei gas (deboli legami di tipo dipolare, deboli legami idrogeno); forze deboli nel caso dei liquidi (legami di tipo dipolare, legame idrogeno): forze più forti nel caso dei solidi, nei quali, data la loro grande varietà, si incontrano praticamente tutti i tipi di legami noti: atomico (ad es. diamante), elettrostatico (ad es. cloruro di sodio), dipolare (ad es. ghiaccio), metallico (ad es. rame).

Una stessa specie chimica, nella gran parte dei casi, può presentarsi in diversi stati di aggregazione, a seconda della temperatura e della pressione a cui essa si trova ([59]): ciò perché questi parametri influiscono sulla distanza media e sulla velocità delle particelle, e quindi condizionano le possibilità di esistenza di forze di legame sensibili fra esse. Usualmente si attribuisce ad una specie chimica lo stato di aggregazione che essa assume nelle condizioni ambiente di temperatura e pressione.

Esamineremo ora successivamente i tre stati di aggregazione gassoso, solido, liquido.

([58]) Un solido ridotto in minutissime particelle acquista la proprietà dei liquidi di assumere, da un punto di vista macroscopico, la forma del recipiente che lo contiene; però ciascuna particella ha volume e forma propri.

([59]) Talvolta però una specie chimica esiste solo in uno o due stati di aggregazione: così il saccarosio (zucchero alimentare) è soltanto solido, perché se si riscalda, per fonderlo, si decompone.

4 - Lo stato gassoso

Le leggi che regolano il comportamento dei gas ([1]), sistemi costituiti da sterminati numeri di particelle in perfetto disordine, vengono interpretate a partire da considerazioni di natura statistica; noi studieremo prima il comportamento di un ipotetico *gas ideale,* ideale ai fini di essere studiato teoricamente, e poi estenderemo i risultati ottenuti per esso al caso di *gas reali.*

4-1 Il gas ideale

Si definisce *gas ideale* o *gas perfetto* un insieme di particelle che risponde a questi requisiti:

a) le particelle hanno dimensioni infinitamente piccole; il volume da esse occupato è quindi trascurabile rispetto al volume a disposizione del gas;

b) le particelle sono mediamente tanto distanti fra loro da non dar luogo ad interazioni percettibili;

c) gli urti delle particelle sono elastici.

E' chiaro che il gas ideale è una astrazione; tuttavia si possono realizzare condizioni sperimentali (essenzialmente bassissima pressione) nelle quali anche un gas reale può essere considerato praticamente ideale. Buona parte dei gas già nelle condizioni ambiente di temperatura e di pressione obbediscono soddisfacentemente (entro lo 0,1%) alle leggi del gas ideale.

L'assenza di interazioni specifiche fra le particelle che costituiscono il gas ideale fa sì che le leggi che ne governano il comportamento prescindano dalla natura chimica delle particelle stesse. Pertanto le leggi del gas ideale non sono leggi chimiche ma leggi fisiche, statistiche, valide per un sistema costituito da

---

([1]) La parola *gas* (dal greco: χάος = materia informe, aria) fu introdotta all'inizio del secolo XVII dal belga J. B. van Helmont, che per primo affermò che esistevano altri *gas*

un gran numero di particelle (di cui si può ignorare la costituzione) di volume trascurabile, indipendenti fra loro e che si muovono a caso

La natura statistica di queste leggi trova fondamento nel fatto che anche una piccolissima quantità di gas è sempre costituita da un gran numero di particelle (ad es: *1 mg* di H_2 contiene $\sim 3 \cdot 10^{20}$ molecole).

Lo stato gassoso è definito da tre parametri: pressione, volume e temperatura.

4-2 Pressione

E' la forza che insiste sull'unità di superficie; unità CGS è la baria: 1 baria = 1 dina per centimetro quadrato.

In campo chimico le unità di pressione più frequentemente usate sono il millimetro di mercurio *(mm Hg)* e l'atmosfera *(atm)*:

$$1\ atmosfera = 760{,}0\ mm\ Hg\ (^2) = 1{,}0133 \cdot 10^6\ barie$$

$$1\ mm\ Hg = 0{,}001316\ atm = 1333{,}22\ barie$$

4-3 Volume

E' la misura di una definita porzione di spazio; unità CGS è il centimetro cubo *(cc)*. In chimica si preferisce usare come unità di volume il *millilitro (ml)*, che rappresenta la millesima parte del *litro standard*, cioè del volume occupato a *4 °C* da *1 Kg* di acqua pesato nel vuoto; tale volume vale *1000,028 cc*, e quindi

$$1\ ml = 1{,}000028\ cc$$

Tale differenza è però praticamente trascurabile nelle usuali operazioni chimiche.

4-4 Temperatura

La temperatura, per la cui misura possono stabilirsi esatte norme, è una

Come vedremo nel seguito, la temperatura di un corpo è funzione dell'energia cinetica media delle particelle che lo costituiscono.

Per misurare il valore della temperatura di un corpo, questo viene posto a contatto con il *termometro* fino al raggiungimento dell'equilibrio termico fra i due; l'indicazione fornita dal termometro quando questo equilibrio è stato raggiunto, consente la *misura* della temperatura del corpo. Ogni sistema, una proprietà del quale vari con la temperatura secondo una legge nota, può essere usato per la costruzione di un termometro.

I termometri di uso più comune ([3]) sono quelli basati sulla variazione iso-

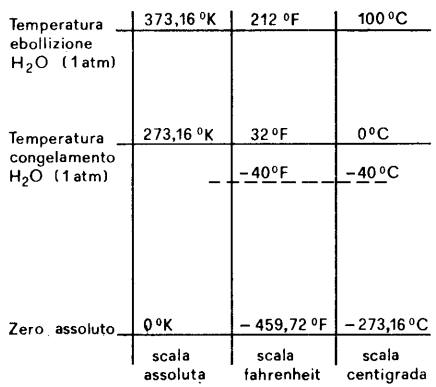


Fig. 1 — Scale termometriche: assoluta, fahrenheit e centigrada. (Si noti che la temperatura di $-40\,°C$ è espressa dallo stesso valore anche in $°F$: $-40\,°C = -40\,°F$).

([3]) Termometri meno diffusi ma frequentemente usati in campo scientifico e tecnico e che consentono di raggiungere elevatissima precisione di misura in un vasto campo di temperature ($\sim +1000° \div \sim -200\,°C$) sono basati:

a) sull'effetto Seebeck: al punto di saldatura di due metalli (o leghe) diversi si genera una differenza di potenziale funzione della temperatura della saldatura; dalla misura di questa d.d.p. si risale al valore della temperatura (*pinza o coppia termoelettrica,* costituita da due fili di metalli diversi, saldati fra loro, che per misure di precisione sono assai sottili, anche dell'ordine del centesimo di millimetro);

b) sulla variazione della resistenza elettrica di un sottile filo metallico (per lo più di platino, dell'ordine dei centesimi di millimetro di diametro) al variare della temperatura (termometro a resistenza). Sempre nel campo dei termometri a resistenza vanno ricordati i *termistori* (thermistors), essenzialmente costituiti da lastrine di semiconduttori (ossidi di *Ni, Mn, Co, Ti,* etc.) la cui resistenza è funzione decrescente della temperatura; essi vanno acquistando importanza sempre maggiore nella tecnica, per le loro piccolissime dimensioni (si costruiscono termistori delle dimensioni di una capocchia di spillo), per il loro bassissimo costo, per la loro elevata sensibilità e per la riproducibilità delle misure; consentono di registrare agevolmente variazioni di temperatura dell'ordine di $1 \cdot 10^{-4}\,°C$.

bara di volume di un gas, di un liquido, di un solido, al variare della temperatura (il più diffuso è il termometro a mercurio ([4])).

Tre sono le *scale termometriche* usate per misure di temperatura: una è la *scala assoluta* o *scala termodinamica* della quale parleremo tra poco, e due sono scale convenzionali: la scala Fahrenheit, usata principalmente nei paesi di lingua inglese, e la scala centigrada.

La scala centigrada (di A. Celsius) divide in 100 parti uguali (ciascuna parte si dice grado centigrado e si indica col simbolo $°C$) l'intervallo di temperatura compreso fra le temperature di congelamento e di ebollizione dell'acqua in presenza di aria, alla pressione totale di una atmosfera: a tali temperature sono stati attribuiti i valori convenzionali di $0\ °C$ e $100\ °C$.

La scala Fahrenheit divide in 180 parti $(180\ °F)$ questo stesso intervallo di temperatura, dando i valori di $32\ °F$ e $212\ °F$ alle temperature, rispettivamente, di congelamento e di ebollizione dell'acqua (alla pressione di $1\ atm$) ([5]).

Nella scala assoluta (di W. T. Kelvin), della quale si parlerà in seguito, la temperatura di congelamento dell'acqua (a 1 atm) è $273{,}16\ °K$, e quella di ebollizione dell'acqua è $373{,}16\ °K$ (a 1 atm). L'intervallo fra queste due temperature comprende $100\ °K$, e quindi l'intervallo di temperatura corrispondente ad un grado assoluto è uguale a quello corrispondente ad un grado centigrado.

Il confronto delle 3 scale, riportato in fig. 1, chiarisce quanto ora detto.

Di frequente si ha necessità di passare da temperature espresse in $°F$, a temperature espresse in $°C$ e viceversa; tale passaggio si effettua mediante la formula

$$°F = 32 + 1{,}8 \cdot °C$$

([4]) I termometri a mercurio coprono un campo di temperatura da circa $-30\ °C$ a circa $+360\ °C$ (temperature prossime a quelle di solidificazione e di ebollizione del mercurio); se costruiti in quarzo, e con mercurio sotto pressione di gas inerte, consentono di estendere il campo di misura fin verso i $700\ °C$. Per basse temperature si usano generalmente termometri ad alcool, a toluene, a pentano, con i quali si arriva fin verso i $-100°C$.

([5]) G. Fahrenheit (1714) scelse come punto zero della sua *scala* la temperatura di congelamento più bassa che poté ottenere con una miscela di acqua e sale $(NaCl)$ e divise in 96 parti uguali l'intervallo di temperatura compreso fra questa temperatura e quella del sangue di un uomo sano. Successivamente si osservò che erano punti di riferimento più sicuri le temperature di congelamento e di ebollizione dell'acqua, e furono usati questi due *punti* per tarare i termometri, nei paesi di lingua inglese, però, fu conservata la vecchia *scala* di Fahrenheit, nella quale tali *punti* cadono a $32\ °F$ e $212\ °F$.

nella quale $°F$ e $°C$ rappresentano i valori della temperatura nelle due scale ([6]).

Il passaggio da gradi centigradi *(°C)* a gradi assoluti *(°K)* e viceversa, si effettua mediante la relazione:

$$°K = °C + 273{,}16$$

4-5 Teoria cinetica dei gas

Le molecole di un gas sono permanentemente in moto, e ciascuna di esse all'istante t possiede una certa energia cinetica, di cui però non è possibile determinare il valore; ciò perché fra le molecole in moto si ha un gran numero di urti ([7]), elastici, e di conseguenza un continuo, caotico trasferimento di energia cinetica da una molecola ad un'altra. Questa situazione fa sì che le molecole non abbiano ad un dato istante e ad una data temperatura tutte ugual valore della energia cinetica, e pertanto quando si parla di energia cinetica delle molecole di un gas, essa va intesa sempre come *energia cinetica media.*

A valori diversi dell'energia cinetica di molecole uguali, quindi di stessa massa, $(E_{cin} = \frac{1}{2} mu^2)$, corrispondono, ovviamente, anche valori diversi della loro velocità, ed è possibile calcolare la distribuzione statistica delle velocità fra le molecole di un gas ad una data temperatura (J. Maxwell - L. Boltzmann; 1886).

Noi non ci soffermiamo sulla elaborazione della *legge di distribuzione delle velocità,* ma ci limitiamo solo a rappresentarla graficamente: in fig. 2 è riportato l'andamento delle curve di distribuzione delle velocità molecolari dell'azoto a due diverse temperature ([8]).

([6]) Ad esempio:

a) Si voglia convertire in °C la temperatura di *80 °F*:

$$80 = 32 + 1{,}8 \times °C; \qquad °C = \frac{80 - 32}{1{,}8} = 26{,}6;$$

pertanto $80\,°F = 26{,}6\,°C$.

b) Si voglia convertire in °F la temperatura di $-75\,°C$:

$$°F = 32 - 1{,}8 \cdot 75 = -103\,°F$$

pertanto $-75\,°C = -103\,°F$.

([7]) Circa 10^{10} urti al secondo a condizioni ambiente di temperatura e pressione.

([8]) La fig. 2 si riferisce ad un caso particolare (N_2), ma le curve di distribuzione delle velocità hanno andamento analogo per ogni altro gas.

Nel diagramma di fig. 2 sono riportati in ascisse valori della velocità u, e in ordinate valori di una funzione $f(u)$, piuttosto complessa, il cui significato

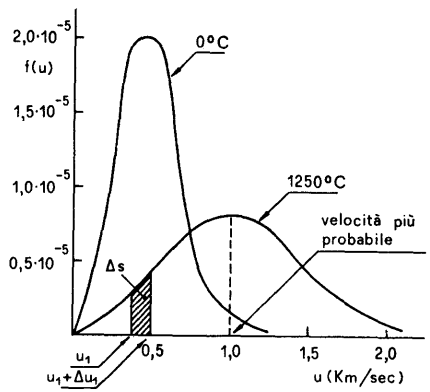


Fig. 2 — Curve di distribuzione delle velocità delle molecole N_2 alle temperature indicate.

è tale che l'area compresa fra la curva di distribuzione delle velocità e l'asse delle ascisse rappresenta il totale di molecole, e che (fig. 2) il rapporto fra l'area Δs e l'area totale rappresenta la frazione di molecole che hanno velocità compresa fra u_1 e $u_1 + \Delta u_1$ (nel caso dell'azoto, a *1250 °C*). L'ascissa corrispondente al massimo della curva indica la velocità più probabile; si dimostra che fra velocità più probabile (u_p) e velocità media delle molecole $(\bar{u})$ esiste la relazione $\bar{u} = 1{,}128\ u_p$.

Dalla fig. 2 risulta, e questo comportamento è generale per ogni gas, che all'aumentare della temperatura si ha un appiattimento della curva di distribuzione delle velocità (restando costante la superficie compresa fra la curva stessa e l'asse delle ascisse) e un aumento della velocità più probabile e della velocità media delle molecole.

Dalla legge di distribuzione delle velocità si ricava un'espressione che consente di calcolare con soddisfacente approssimazione, la frazione di molecole che possiedono una energia molare superiore ad un certo valore E:

$$N_E = N e^{-E/RT} \qquad (1)$$

Nella (1), nota come legge di Boltzmann, N rappresenta il numero totale di molecole considerate, N_E il numero di molecole con energia maggiore di E, e è la base dei logaritmi naturali, T la temperatura assoluta ed R una costante (*costante dei gas,* della quale si tratterà nel seguito del capitolo). La meccanica

statistica dimostra la validità della (1) anche nel caso di gas reali, di liquidi e di solidi.

L'importanza che ha in chimica la conoscenza del dato N_E è intuibile se si considera che una reazione può aver luogo soltanto se l'energia delle molecole reagenti ha un valore superiore ad un valore minimo *(E)*, e che pertanto il valore N_E, calcolato alla temperatura dell'esperienza, determina il numero delle molecole energeticamente in grado di reagire, cioè la velocità di reazione ([16-2] e [16-7]).

Aggiungiamo ancora una importante enunciazione necessaria per il seguito:

il valore dell'energia cinetica media delle molecole di un gas è funzione crescente della temperatura, e a parità di questa esso è uguale per tutti i gas indipendentemente dalla loro massa molecolare, dalla loro natura chimica e dalla loro struttura (9) (Maxwell).

4-6 Legge di Boyle

Si consideri un cubo a pareti rigide di lato l contenente N molecole di un gas perfetto, ciascuna di massa m, all'equilibrio e alla temperatura T. Se u è la

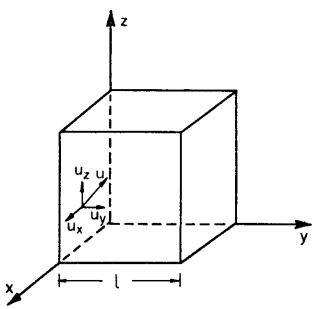


Fig. 3 — Velocità *(u)* di una molecola *M*, e componenti della *u* lungo le coordinate $X(u_x)$, $Y(u_y)$, $Z(u_z)$.

velocità con cui si muove una di queste molecole ad un dato istante ed u_x, u_y, u_z sono le componenti di u lungo i tre assi, è noto che

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \qquad (2)$$

(9) Le energie di *rotazione* (della molecola durante il suo moto) e di *vibrazione* (degli atomi che la costituiscono), contribuiscono soltanto al valore della energia potenziale, e non di quella cinetica, della molecola.

Svolgeremo le nostre considerazioni riferendoci, per semplicità di ragionamento, ad una sola delle componenti, ad esempio alla u_x, perché i risultati ottenuti nei riguardi di una componente sono immediatamente estendibili alle altre.

a) *Variazione della componente q_x della quantità di moto di una particella, nel singolo urto contro una faccia del cubo di lato l, perpendicolare all'asse X.*

Poiché l'urto è elastico [4-1] il valore assoluto della quantità di moto resta costante prima e dopo l'urto contro la parete, ma cambia di segno (inversione del verso del moto); pertanto la variazione della quantità di moto è data dalla espressione

$$\Delta q_x = mu_x - (-mu_x) = 2mu_x$$

b) *Numero di urti nell'unità di tempo di una particella su una delle facce perpendicolari all'asse X.*

Se la componente secondo l'asse X della velocità della particella è u_x, gli urti si susseguono sulla stessa faccia, perpendicolare all'asse X, con un intervallo di tempo $2l/u_x$; quindi nell'unità di tempo il numero di urti su una faccia è $\frac{u_x}{2l}\left(1 : \frac{2l}{u_x} = x : 1\right)$, e sulle due facce perpendicolari all'asse X tale numero è u_x/l.

Da quanto si è visto nei punti a) e b) si deduce che la variazione di quantità di moto dovuta agli urti di una particella nell'unità di tempo sulle due facce perpendicolari all'asse X, è

$$\Delta q'_x = 2mu_x \cdot \frac{u_x}{l} = \frac{2m}{l} u_x^2$$

e considerando le N particelle di gas contenute nel cubo di lato l, sarà, con ovvia notazione,

$$\Delta q'_{x(N)} = \frac{2m}{l} (u^2_{x_1} + u^2_{x_2} + u^2_{x_3} + \ldots + u^2_{x_N}) \qquad (3)$$

Moltiplicando e dividendo per N il 2° membro della (3) si ha:

$$\Delta q'_{x(N)} = \frac{2Nm}{l} \left(\frac{u^2_{x_1} + u^2_{x_2} + u^2_{x_3} + \ldots + u^2_{x_N}}{N}\right)$$

Indicando con $\overline{u^2_x}$ la componente secondo l'asse X della *velocità quadratica media* (cioè della media dei quadrati delle velocità delle singole molecole) si ha

$$\Delta q'_{x(N)} = \frac{2Nm}{l} \overline{u_x^2}$$

Considerando le analoghe formule relative alle altre componenti u_y, u_z, e mettendo in evidenza il termine comune $2Nm/l$, si ha

$$\Delta q'_{(N)} = \frac{2Nm}{l} (\overline{u_x^2} + \overline{u_y^2} + \overline{u_z^2})$$

cioè, per la (2),

$$\Delta q'_{(N)} = \frac{2Nm}{l} \overline{u^2}$$

$\Delta q'_{(N)}$ esprime la variazione della quantità di moto delle N molecole che nell'unità di tempo urtano contro la superficie $6l^2$ del cubo ([10]); pertanto la pressione P (forza/superficie) esercitata dal gas, è data (indicando con V il volume del cubo) dalla relazione

$$P = \frac{2Nm}{l \cdot 6l^2} \overline{u^2} = \frac{2Nm\overline{u^2}}{6V} = \frac{1}{3} \frac{Nm\overline{u^2}}{V}$$

cioè

$$PV = \frac{1}{3} Nm\overline{u^2}$$

od anche

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m\overline{u^2} \qquad (4)$$

([10]) La variazione di quantità di moto nell'unità di tempo (mu/t) ha *dimensioni* mlt^{-2} che sono le stesse *dimensioni* di una forza $(f = ma\,;\, mlt^{-2})$; $\Delta q'_{(N)}$ rappresenta quindi la forza che agisce sulle pareti del recipiente.

Poiché $N \cdot \frac{1}{2} m\overline{u^2}$ è l'energia cinetica totale, relativa cioè alle N molecole del gas, la (4) può scriversi

$$PV = \frac{2}{3} E_{tot} \qquad (4')$$

E poiché, come si è detto [4-5], l'energia cinetica è funzione della temperatura (Maxwell), a temperatura costante è anche costante il valore dell'energia cinetica e la (4') può scriversi

$$(PV)_t = cost\ (^{11}) \qquad (5)$$

che esprime la legge trovata empiricamente da R. Boyle (nel 1660):
a temperatura costante è costante, per un dato numero di molecole del gas perfetto, il prodotto della pressione per il volume.

4-7 Legge di Avogadro

Possiamo trarre una importante conseguenza dai risultati della trattazione cinetica dei gas: la *legge di Avogadro*.

Si abbiano due volumi uguali di gas (stesso gas o gas diversi) alla stessa pressione e alla stessa temperatura: potremo ovviamente scrivere, indicando con gli indici 1, 2 i valori dei parametri riferiti al gas 1 e al gas 2,

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

Questa relazione, in base alla (4), può essere scritta

$$\frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 \overline{u_1^2}}{2} = \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 \overline{u_2^2}}{2} \qquad (6)$$

e poiché sappiamo [4-5] [4-10] che alla stessa temperatura le molecole di qualsivoglia gas hanno energia cinetica media uguale, cioè che

$$\frac{m_1 \overline{u_1^2}}{2} = \frac{m_2 \overline{u_2^2}}{2}$$

la (6) diventa

$$N_1 = N_2$$

(11) Uno o più indici posti fuori della parentesi in basso a destra, stanno ad indicare, nell'uso generale, che i parametri da essi rappresentati (nel caso considerato la temperatura t) sono considerati costanti.

Viene così ad essere dimostrata la legge intuita genialmente da A. Avogadro nel 1811, mezzo secolo prima che nascesse la teoria cinetica dei gas:

volumi uguali dello stesso gas o di gas diversi nelle identiche condizioni di temperatura e di pressione contengono ugual numero di particelle ([12]).

La legge di Avogadro non fornisce alcuna indicazione circa il numero di particelle gassose contenute in un certo volume di gas. Se si riesce però a determinare anche in un solo caso il numero di particelle contenute in un volume noto di gas a note condizioni di temperatura e di pressione, il risultato sarà poi estendibile, in base alla legge di Avogadro, ad ogni altro gas.

Molti metodi sono stati usati per risolvere questo problema; ne ricordiamo uno, forse il più evidente: si è constatato che un atomo di radio disintegrandosi emette una particella α, e dà luogo alla formazione di un atomo di elio. Orbene, si è dimostrato sperimentalmente che da $1{,}165 \cdot 10^{18}$ disintegrazioni (che danno luogo alla formazione di altrettanti atomi di elio) si ottiene un volume di elio di *0,0433 ml* misurato a *0 °C* e *1* atmosfera: ciò significa che in *0,0433 ml* di un qualsivoglia gas, a *0 °C* e *1 atm* sono contenute $1{,}165 \cdot 10^{18}$ particelle (atomi o molecole). Alle predette condizioni di temperatura e di pressione *(0 °C, 1 atm)* si dà il nome di *condizioni normali* (abbreviato *c.n.*).

4-8 Numero di Avogadro

La legge di Avogadro [4-7] afferma che nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione volumi uguali di gas contengono un ugual numero di particelle (atomi, molecole); poiché la grammomolecola di una qualsivoglia specie chimica è costituita per definizione da un ugual numero di molecole [4-14], tutte le grammomolecole di specie gassose occupano, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, un uguale volume.

Questo, determinato sperimentalmente è, a *0 °C* e *1 atm.*, di *22414 ml* ([13]).

([12]) Si è usata la parola *particelle,* anziché *molecole,* perché il gas potrebbe anche essere costituito da atomi (ad es. *He, Ne,* etc.).

([13]) Riportiamo, come esempio, i valori del volume molare di alcuni gas, misurato a *0 °C* e *1 atm*:

Idrogeno	*22430*	Ossigeno	*22390*	Ammoniaca	*22090*
Azoto	*22402*	Metano	*22090*	Anidride carbonica	*22260*

Il valore *22414* è ottenuto come valore limite, operando sperimentalmente su gas in condizioni prossime a quelle ideali (alta temperatura, bassa pressione), e riportando poi il valore così ottenuto a *0 °C* e *1 atm* mediante l'equazione di stato dei gas ideali.

In base al dato che in *0,0433 ml* di gas misurato a *0 °C* e *1 atm.* sono contenute $1{,}165 \cdot 10^{18}$ particelle [4-7], il numero di particelle contenute nella grammomolecola (indicato usualmente con la lettera N) risulta essere

$$N = \frac{22414}{0{,}0433} \cdot 1{,}165 \cdot 10^{18} = 6{,}030 \cdot 10^{23}$$

Tale numero è indicato come *numero di Avogadro*, e per esso le più recenti determinazioni hanno dato il valore $N = 6{,}02257 \cdot 10^{23}$.

Il numero di Avogadro rappresenta, in chimica, l'unità *mole*: così, ad es.,

1 mole di ioni Na^+	$= 6{,}02257 \cdot 10^{23}$	ioni Na^+	
1 mole di molecole CH_4	$= 6{,}02257 \cdot 10^{23}$	molecole CH_4	
1 mole di atomi Fe	$= 6{,}02257 \cdot 10^{23}$	atomi Fe	
1 mole di elettroni	$= 6{,}02257 \cdot 10^{23}$	elettroni	etc.

La teoria cinetica dei gas ci ha consentito finora di dimostrare l'equazione di Boyle $(PV)_t = cost$ e la legge di Avogadro; dobbiamo ora, ancora mediante essa, legare quantitativamente l'energia cinetica media delle particelle di un gas con la temperatura assoluta del gas stesso. A tal fine è però necessario introdurre prima la *equazione di stato del gas ideale.*

4-9 Equazione di stato del gas ideale

Essa rappresenta il compendio delle tre equazioni:

Equazione di Boyle (1660)	$PV = cost$	(legge isoterma:	$T = cost$)
Equazione di Charles (1787)	$P_t = P_0(1+\alpha t)$	(legge isocora:	$V = cost$)
Equazione di Gay Lussac (1803)	$V_t = V_0(1+\alpha t)$	(legge isobara:	$P = cost$)

a) Equazione di Boyle. E' rappresentata nel piano PV da una iperbole equilatera, per ogni temperatura (fig. 4), e può essere scritta, in modo più adatto ad applicazioni numeriche, nella forma equivalente

$$(P_1 V_1 = P_2 V_2)_t \qquad (7)$$

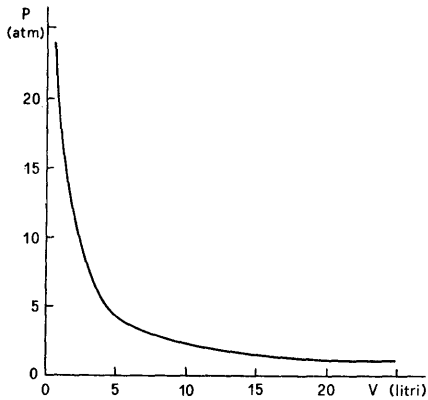


Fig. 4 — Rappresentazione grafica della legge di Boyle (riferita ad una mole di di gas a $0\,°C$).

Mediante la (7), noti 3 termini si ricava il quarto ([14]).

b) Equazione di Charles. Riscaldando una certa quantità di gas a volume costante (cioè in recipiente chiuso), la pressione aumenta per ogni $°C$ di $\frac{1}{273,16}$ della pressione misurata a $0\,°C$; in formule, indicando con P_t la pressione a $t\,°C$, con P_0 la pressione a $0\,°C$, e con α il valore $\frac{1}{273,16}$ si ha:

$$P_t = P_0 + P_0 \frac{1}{273,16} t = P_0 (1 + \alpha t) \qquad (8)$$

Nella (8) ponendo $t = -273,16\,°C$ si ottiene $P_t = 0$: cioè, per tale valore di temperatura *(zero assoluto)*, la pressione del gas dovrebbe annullarsi. Ciò è mostrato in fig. 5a ove è rappresentata la (8) nel piano P, t. Indicando con T la temperatura assoluta $(T = 273,16 + t\,°C)$ la (8) può scriversi, in modo più adatto per applicazioni numeriche,

$$P_t = P_0 \frac{273,16 + t}{273,16} = P_0 \frac{T}{273,16}$$

([14]) Ad esempio: un litro di gas alla temperatura T ha una pressione di 10^{-2} atmosfere; si voglia calcolare la nuova pressione che il gas assume se, alla stessa temperatura, viene compresso fino ad occupare un volume di $0,5\ l$; per la (7) si ha

$$1 \cdot 10^{-2} = 0,5 \cdot X$$

da cui $X = 2 \cdot 10^{-2}$ *atm.*

cioè ancora, indicando con P la pressione alla generica temperatura T,

$$\left(\frac{P}{T}\right)_V = cost$$

od anche

$$\left(\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}\right)_V \tag{9}$$

Nella (9), noti 3 termini si calcola il quarto ([15]); essa ci dice ancora che la pressione di un gas, a volume costante, è proporzionale alla temperatura assoluta (fig. 5a).

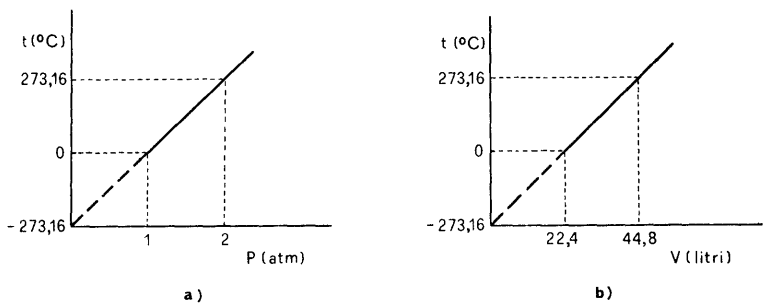


Fig. 5 — Rappresentazioni grafiche delle leggi di Charles (a) e di Gay Lussac (b).

(a) Equazione di Charles riferita ad 1 mole di gas mantenuta al volume costante di 22,414 litri.

(b) Equazione di Gay Lussac riferita ad 1 mole di gas mantenuta alla pressione costante di 1 atm.

([15]) Ad esempio: a $200\,°K$ un volume di gas ha una pressione di 10^{-2} atmosfere; si domanda la nuova pressione dopo averlo portato, a volume costante, a $400\,°K$:

$$\frac{x}{400} = \frac{10^{-2}}{200}\ ; \qquad x = 2 \cdot 10^{-2}\ atm.$$

c) Equazione di Gay Lussac. E' graficata in fig. 5b, ed è assolutamente analoga alla equazione di Charles:

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{1}{273{,}16} t = V_0 (1 + \alpha t) \qquad (10)$$

ed anche

$$V_t = V_0 \left(\frac{273{,}16 + t}{273{,}16} \right) = V_0 \frac{T}{273{,}16}$$

cioè, analogamente alla (9),

$$\left(\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \right)_P$$

Ciascuna delle tre leggi ora viste esprime la dipendenza reciproca fra due delle tre variabili (P, V, T) che definiscono lo stato di una determinata quantità di gas, imponendo la costanza della terza: ci proponiamo ora di scrivere una equazione che leghi tutte e tre le variabili, che sia cioè una *equazione di stato* per lo stato gassoso.

Si consideri un certo numero di moli di gas (contenute in un cilindro munito di pistone) che alla temperatura di $0\,°C$ occupano un volume V_0 ed hanno una pressione P_0, e su questo sistema si operino le seguenti trasformazioni:

a) si riscaldi il gas a pressione costante (cioè lasciandolo libero di espandersi) fino alla temperatura di $t\,°C$: il volume del gas diventa $V_t = V_0 (1+\alpha t)$;

b) mantenendo ora costante la temperatura a $t\,°C$, si operi ad es. una compressione sul gas, portando il suo volume ad un valore a piacere V, cui corrisponderà un certo valore P per la pressione.

Lo stato di partenza e le successive trasformazioni a) e b) subite dal gas, sono indicate nelle (11), (12) e (13)

stato iniziale	P_0	V_0	$0\,°C$	(11)
trasformazione a)	P_0	$V_0 (1 + \alpha t)$	$t\,°C$	(12)
trasformazione b)	P	V	$t\,°C$	(13)

Il passaggio (12) → (13) è effettuato a temperatura costante, e per la legge di Boyle deve essere

$$PV = P_0V_0\,(1 + \alpha t)\ ^{(16)} \qquad (14)$$

che può scriversi, ricordando che $\alpha = \dfrac{1}{273{,}16}$ e che $T = 273{,}16 + t$,

$$PV = \frac{P_0\,V_0}{273{,}16} \cdot T \qquad (14')$$

Se nelle operazioni rappresentate dalle (11), (12), (13) si opera su una *mole* di gas, per la quale sappiamo [4-8] che a $0\ ^oC$ $(T = 273{,}16\ ^oK)$ e 1 *atm* di pressione $(P_0 = 1)$ è $V_0 = 22{,}414$ litri [4-8], la (14') diventa

$$PV = \frac{1 \cdot 22{,}414}{273{,}16} \cdot T$$

e ponendo $R = \dfrac{1 \cdot 22{,}414}{273{,}16}$ può scriversi

$$PV = RT \qquad (15)$$

ove R, *costante dei gas,* vale $0{,}0820$ *litri · atmosfere · gradi*$^{-1}$ *· moli*$^{-1}$ ([17]).

Se la (15) è riferita non ad una mole di gas ma ad n moli, si scriverà

$$PV = nRT \qquad (16)$$

La (16) è l'equazione di stato del gas ideale (o perfetto), ed è esattamente valida soltanto per questo.

([16]) L'equazione (14) significa che il valore del prodotto PV alla temperatura di $t\ ^oC$ è uguale al valore del prodotto PV alla temperatura di $0\ ^oC$ moltiplicato per il fattore $(1 + \alpha t)$; benché di norma venga scritta come in (14) sarebbe più corretto scriverla

$$(PV)_{t^oC} = (PV)_{0^oC}\,(1 + \alpha t)$$

([17]) Diamo alcuni valori della costante dei gas R in unità diverse, che saranno incontrati nel seguito (i gradi sono gradi centigradi (o assoluti)):

$R = 0{,}08204$ *litri atm gradi*$^{-1}$ *moli*$^{-1}$
$R = 8{,}314 \cdot 10^7$ *erg gradi*$^{-1}$ *moli*$^{-1}$
$R = 8{,}314$ *joule gradi*$^{-1}$ *moli*$^{-1}$
$R = 1{,}987$ *calorie gradi*$^{-1}$ *moli*$^{-1}$

4 - 10 Relazione fra energia cinetica e temperatura

Per una mole di gas, ad una certa temperatura assoluta $T\,°K$, possiamo scrivere, in base alla (4),

$$PV = \frac{2}{3}\,N\,\frac{\overline{mu^2}}{2} = \frac{2}{3}\,E_{tot} \qquad (17)$$

nella quale N rappresenta il numero di Avogadro ed $E_{tot.}$ l'energia cinetica relativa alle N particelle che costituiscono la mole di gas; dal confronto fra la (17) e la (15) si ha:

$$\frac{2}{3}\,E_{tot.} = RT \qquad \text{cioè} \qquad E_{tot.} = \frac{3}{2}\,RT \qquad (18)$$

La (18) mostra che esiste proporzionalità diretta fra energia cinetica e temperatura. La (18) è riferita ad una mole di gas, cioè a $6{,}0226 \cdot 10^{23}$ molecole, e ricordando che $R = 8{,}314 \cdot 10^7\ erg \cdot gradi^{-1} \cdot moli^{-1}$ ed indicando con $\bar{\varepsilon}_{cin}$ l'energia cinetica media di una molecola, essa può scriversi

$$\bar{\varepsilon}_{cin} = \frac{3}{2}\,kT \qquad (19)$$

ove k costante di Boltzmann, vale $k = \frac{R}{N} = \frac{8{,}309 \cdot 10^7}{6{,}0226 \cdot 10^{23}} = 1{,}380 \cdot 10^{-16}$ $erg \cdot gradi^{-1}$.

La meccanica statistica dimostra la validità della (18) anche nel caso di gas reali, di liquidi e di solidi.

4 - 11 Calori specifici dei gas

Il calore specifico (alla temperatura t) è definito come la quantità di calore necessaria per variare di $1\,°C$ la temperatura t di 1 grammo di sostanza.

Il calore specifico di una mole di sostanza, invece che di un grammo, viene indicato come *calore specifico molare.*

Nel caso dei gas vanno considerati due tipi di calori specifici molari: uno (C_v) determinato fornendo calore a una mole di gas a volume costante, e l'altro (C_p) determinato fornendo calore a una mole di gas a pressione costante (lasciando cioè il gas libero di variare il proprio volume).

In base alle (6) di [3-6] possiamo scrivere, per i calori specifici dei gas, le relazioni

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad ; \quad C_v = \frac{dU}{dT} \tag{20}$$

ove dH, dU indicano, rispettivamente, le variazioni infinitesime di entalpia e di energia interna per una variazione infinitesima di temperatura (dT).

Poiché la funzione di stato *entalpia* $(H = U + PV$; [3-4]) in base alla (15) può essere scritta (per una mole di gas) $H = U + RT$, e poiché l'energia interna del gas ideale è funzione soltanto della temperatura [3-2], ne consegue che anche H è funzione soltanto della temperatura, e che quindi è

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(RT)}{dT}$$

cioè, per le (20),

$$C_p = C_v + R \tag{21}$$

La (21) mostra che il calore specifico molare del gas ideale a pressione costante (C_p) è di 1,987 calorie maggiore di quello a volume costante (C_v).

4 - 12 Pressioni parziali

L'equazione di stato dei gas, ove applicabile, è valida quale che sia la qualità delle particelle gassose; ad una data temperatura e per un dato volume, la pressione di un gas è quindi determinata soltanto dal numero delle particelle.

Pertanto se in un volume V sono contenute ad es. 100 molecole gassose che alla temperatura T esercitano una pressione P, ciascuna di queste molecole esercita mediamente una pressione pari ad $1/100$ di P, indipendentemente dal fatto che le 100 molecole siano della stessa specie chimica o di specie chimiche diverse.

Ciò significa che se, ad es., delle 100 molecole 40 sono molecole N_2 e 60 sono molecole H_2, il 40% della pressione totale (P) è dovuta all'azoto (*pressione parziale* dell'N_2 ; p_{N_2}) ed il 60% all'idrogeno (*pressione parziale* dell'H_2 ; p_{H_2}).

Supponiamo ora di collegare due recipienti di uguale volume inizialmente contenenti due gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, e di attendere un tempo sufficiente perché i due gas siano diffusi omogeneamente uno nell'altro. La pressione nei due recipienti collegati rimane costante, anche

se ciascuno dei due gas ora occupa un volume doppio rispetto a quello occupato all'inizio della esperienza; ciò significa che la pressione parziale di ciascun gas si è ridotta alla metà di quella iniziale.

Generalizzando si può affermare che la pressione parziale di ciascun gas che fa parte di una miscela di gas a comportamento ideale, è uguale alla pressione che quel gas eserciterebbe se occupasse da solo il volume occupato dalla miscela gassosa, e che la pressione totale è data dalla somma delle pressioni parziali

$$P_{\text{totale}} = p_1 + p_2 + \ldots + p_p = \Sigma_i\, p_i$$

ove p_i rappresenta la pressione parziale del gas i.

Per ciascuno dei p gas presenti in una miscela gassosa è valida l'equazione di stato, e si può perciò scrivere, indicando con n_i e p_i il numero di moli e la pressione parziale del gas i, e con V il volume occupato dalla miscela gassosa stessa,

$$\begin{aligned} p_1V &= n_1RT \\ p_2V &= n_2RT \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ p_pV &= n_pRT \end{aligned} \qquad (22)$$

cioè ancora, sommando membro a membro le (22),

$$(p_1 + p_2 + \ldots + p_p)\, V = (n_1 + n_2 + \ldots + n_p)\, RT \qquad (22')$$

e poiché è

$p_1 + p_2 + \ldots + p_p = P$ (pressione totale della miscela gassosa)

$n_1 + n_2 + \ldots + n_p = n$ (numero totale di moli presenti nella miscela gassosa)

la (22') può scriversi

$$PV = nRT \qquad (23)$$

Dividendo membro a membro ciascuna delle (22) per la (23) si ottiene

$$p_1 = P\,\frac{n_1}{n}\ ;\quad p_2 = P\,\frac{n_2}{n}\ ;\quad \ldots\ldots;\quad p_p = P\,\frac{n_p}{n}$$

ove il generico rapporto n_i/n rappresenta la *frazione molare* del gas i, cioè la

percentuale delle molecole di questo gas rispetto al numero totale (od anche la frazione di mole del gas considerato, rispetto ad una mole di miscela gassosa).

Pertanto: la pressione parziale di ciascuno dei componenti di una miscela gassosa è data dal prodotto della pressione totale per la frazione molare di quel componente.

* * *

Prima di passare ad alcune applicazioni dei risultati fin qui ottenuti nella trattazione dello stato gassoso, è necessario inserire a questo punto un paragrafo a sé, riguardante le definizioni ed i significati di peso atomico, peso molecolare, peso formula, peso equivalente, e di grammoatomo, grammomolecola, grammoformula, grammoequivalente.

4 - 13 Peso atomico, peso molecolare, peso formula

Il *peso atomico* (abbreviato p.a.) ed il *peso molecolare* (p.m.) rappresentano il rapporto fra la massa dell'atomo o della molecola considerati e una massa scelta arbitrariamente come massa unitaria.

Le dizioni *peso atomico* e *peso molecolare* sono perciò improprie, perché tali valori non esprimono dei pesi, ma sono numeri puri.

La dizione *peso molecolare* viene spesso usata anche per quei composti che in realtà non sono costituiti da molecole, ma da cristalli ionici; si parla, ad esempio, di peso molecolare del cloruro di sodio (Na^+Cl^-), del nitrato di potassio $(K^+NO_3^-)$ etc. Si preferisce oggi usare, più correttamente, in luogo di *peso molecolare* la dizione, generale, *peso formula* (p.f.) che fa soltanto riferimento alla formula della specie chimica, senza ulteriori specificazioni; così si parla di peso formula di H_2, di peso formula di NO_2, di peso formula di (Na^+Cl^-) etc., ed esso esprime la somma dei pesi atomici degli atomi che compaiono nella formula.

Si è detto che peso atomico, peso molecolare (e peso formula) esprimono sempre un rapporto fra massa dell'atomo, della molecola, (della *formula*) e una massa scelta arbitrariamente come massa unitaria.

Dapprima (Dalton, 1808) fu scelta come massa unitaria la massa dell'atomo di idrogeno; successivamente (attorno al 1900) fu assunta come unità di massa 1/16 della massa dell'atomo di ossigeno; assai recentemente (1961) è stata adottata, come unità di massa, 1/12 della massa dell'atomo di carbonio ^{12}C; questi successivi cambiamenti dell'atomo di riferimento per la determinazione

dei pesi atomici hanno avuto come scopo di consentire determinazioni sempre più rigorose dei pesi atomici stessi ([18]).

4 - 14 Grammoatomo, grammomolecola, grammoformula, mole

Corrispondentemente al *peso atomico,* al *peso molecolare,* al *peso formula,* si definisce il *grammo atomo,* la *grammomolecola,* la *grammoformula* come la quantità di una specie chimica il cui peso in grammi è numericamente uguale al valore, rispettivamente, del p.a., del p.m., del p.f. Ad es. CO_2 ha $p.f. = 44$, e $44\ g$ di CO_2 rappresentano una grammoformula di CO_2.

([18]) J. Dalton nelle sue determinazioni sperimentali dei primi pesi atomici, scelse come atomo di riferimento l'atomo più leggero, quello di idrogeno, al quale attribuì, convenzionalmente, peso atomico unitario. Successivamente, col progredire della precisione nelle determinazioni chimiche e con l'aumentare degli elementi noti, si incontrarono difficoltà nelle determinazioni dei pesi atomici riferiti all'idrogeno, dovute sia al basso peso atomico dell'idrogeno (che rendeva più sensibili gli errori analitici) sia al fatto che tale elemento si combina direttamente con non molti altri elementi, e non consente così confronti diretti, effettuati mediante opportune analisi, fra il peso dell'idrogeno e quello dell'elemento con esso combinato.

Si superarono queste difficoltà scegliendo come atomo di riferimento per la determinazione sperimentale dei pesi atomici l'atomo di ossigeno (elemento questo più pesante dell'idrogeno, e che si combina con tutti gli altri elementi); ad esso fu attribuito peso atomico 16 (nella scala dei pesi atomici riferiti all'idrogeno il peso atomico dell'ossigeno risultava *16,02* e pertanto la sostituzione dell'atomo di riferimento non portò forti variazioni ai valori dei pesi atomici usati in precedenza).

Successivamente si scoprì che la quasi totalità degli elementi sono costituiti da atomi di stessa struttura elettronica (quindi di uguali proprietà chimiche) ma di diversa massa atomica [29-3], detti isotopi (l'unità di massa atomica vale $1{,}6598 \cdot 10^{-24}\ g.$).

L'ossigeno risultò costituito da tre isotopi, di massa *16* (^{16}O: *99,76%*), *17* (^{17}O: *0,04%*), *18* (^{18}O: *0,20%*), ed i pesi atomici vennero così riferiti, più esattamente, al solo isotopo ^{16}O (questa scala dei pesi atomici fu detta *scala fisica,* in contrapposizione alla precedente, detta *scala chimica*: il passaggio dalla prima alla seconda comporta un fattore *1,000275*).

Infine si constatò che potevano ottenersi migliori determinazioni sperimentali dei pesi atomici usando come elemento di riferimento l'isotopo ^{12}C del carbonio, ed a questo è riferita l'attuale scala dei pesi atomici. Quest'ultimo cambiamento dell'elemento di riferimento ha lasciato in prima approssimazione inalterati i valori dei pesi atomici della precedente scala chimica (il fattore di passaggio dalla scala chimica alla scala attuale è *0,99995*). I pesi atomici furono inizialmente determinati per via analitica; gli odierni valori di p.a. sono stati ottenuti mediante lo spettrografo di massa, che consente determinazioni di massa con precisioni dell'ordine di una parte su 100.000, operando su pochi microgrammi di sostanza ($1\ \mu g = 10^{-6}\ g$).

In base a queste definizioni ogni grammoformula, o grammomolecola o grammoatomo contiene sempre un ugual numero di particelle ([19]), che, come sappiamo, è il numero di Avogadro $(N = 6{,}0226 \cdot 10^{23})$ ([20]), e prende il nome di *mole* [4-8].

L'importanza dell'unità *mole* risulta dalla considerazione che poiché le reazioni chimiche avvengono fra atomi, fra ioni, fra molecole, quello che interessa dal punto di vista chimico non è il peso in sé di una certa quantità di sostanza, ma il numero di moli che a tale peso corrisponde, cioè, in ultima analisi, il numero di particelle in esso presenti.

Richiamiamo l'attenzione su un'ovvia ma importantissima conseguenza di quanto detto: uguali numeri di moli di specie chimiche diverse contengono ugual numero di molecole ([21]).

4 - 15 Peso equivalente e grammoequivalente

Consideriamo dapprima separatamente le definizioni di peso equivalente e di grammoequivalente relative ai casi: a) di un elemento, b) di un elettrolita, c) di un ossidante o di un riducente.

([19]) Ciò risulta chiaro dal seguente esempio: immaginiamo di considerare in luogo di particelle (atomi o molecole) di specie diversa, pallini di piombo di peso diverso, ad es. *0,01 g* (specie A), *0,1 g* (specie B), *1 g* (specie C). Assumendo ora il peso del più leggero come peso unitario di riferimento avremo, per le tre specie A , B , C i *pesi formula 1 , 10 , 100.*

Se si considera una grammoformula di ciascuna specie di pallini, cioè *1 g* di A, *10 g* di B, *100 g* di C, queste quantità sono costituite tutte da un ugual numero di pallini:

1 g di specie A contiene $\frac{1}{0{,}01} = 100$ pallini; *10 g* di specie B contengono $\frac{10}{0{,}1} = 100$ pallini; *100 g* di specie C contengono $\frac{100}{1} = 100$ pallini.

([20]) Poiché la mole esprime un numero di Avogadro di enti, le dizioni *grammoatomo, grammomolecola, grammoformula* possono essere sostituite con quella generica di *mole.*

([21]) Così *3,000 g* di H_2O (liquido), *4,492 g* di *Al* (solido), *5,330 g* di O_2 (gassoso), contengono lo stesso numero di particelle, perché questi tre pesi rappresentano uno stesso numero di moli delle rispettive specie chimiche:

$$H_2O \quad ; \quad p.m. = 18{,}016 \; ; \; 3{,}000 \; g = \frac{3}{18.016} \; moli = 0{,}1665 \; moli$$

$$Al \quad ; \quad p.m. = 26{,}980 \; ; \; 4.492 \; g = \frac{4{,}492}{26{,}98} \; moli = 0{,}1665 \; moli$$

$$O_2 \quad ; \quad p.m. = 32{,}000 \; ; \; 5{,}330 \; g = \frac{5{,}33}{32} \; moli = 0{,}1665 \; moli$$

a) Il peso equivalente (p.e.) di un elemento, in una data reazione, è il numero che esprime quanti grammi dell'elemento considerato possono combinarsi o sostituire, direttamente o indirettamente, secondo quella reazione, un grammo atomo di idrogeno. Il p.e. di un elemento non è un valore costante, ma può variare a seconda della reazione considerata.

Grammo equivalente (g.e.) è un numero di grammi uguale al numero che esprime il peso equivalente. Ad esempio:

$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ *p.e. del cloro* $= p.a. = 35{,}45;$ $g.e. = 35{,}45\ g$

$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$ *p.e. del ferro* $= \frac{p.a.}{2} = 27{,}92;$ $g.e. = 27{,}92\ g$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$ *p.e. del ferro* $= \frac{p.a.}{3} = 18{,}62;$ $g.e. = 18{,}62\ g$

$Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4$ *p.e. dello stagno* $= \frac{p.a.}{4} = 29{,}68;$ $g.e. = 29{,}68\ g$

b) Il peso equivalente di un elettrolita(22) è dato dal pesoformula diviso per il numero totale delle cariche della parte anionica o cationica che si hanno nella dissociazione; questa definizione esprime il fatto che un catione X^{n+} può sostituire n ioni H^+, e che un anione Y^{n-} può legarsi con n ioni H^+.

Ad esempio:

p.e. $HClO_4$ $(\rightarrow H^+ + ClO_4) = p.f. = 100{,}47;$ $g.e. = 100{,}47\ g$

p.e. Na_3PO_4 $(\rightarrow 3Na^+ + PO_4^{3-}) = \frac{p.f.}{3} = 54{,}65;$ $g.e. = 54{,}65\ g$

p.e. $CaCl_2$ $(\rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-) = \frac{p.f.}{2} = 55{,}49;$ $g.e. = 55{,}49\ g$

etc.

Notiamo ancora che al peso equivalente di uno ione è sempre associata una mole (cioè un numero di Avogadro) di cariche elettriche elementari: posi-

(22) Gli *elettroliti* [11-1] sono specie chimiche che in soluzione acquosa danno *ioni*: ad es. il cloruro di sodio è un elettrolita perché in soluzione acquosa dà ioni Na^+ e ioni Cl^-.

tive se lo ione è un catione, negative se è un anione. Ad es.: un peso equivalente di solfuro di sodio (Na_2S) è costituito da mezza mole di questa specie chimica $\left(\frac{Na_2S}{2}\right)$, e questa, dissociandosi, dà una mole di ioni Na^+ e mezza mole di ioni S^{2-} $(Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^{2-})$: in ambedue i casi quindi ad un equivalente di ioni $\left(Na^+ \text{ e } \frac{S^{2-}}{2}\right)$ è associata una mole di cariche elettriche elementari (positive e negative).

c) Il peso equivalente di un ossidante o di un riducente in una reazione è dato dal p.f. diviso il numero di elettroni acquistati o perduti, per formula, nella reazione radox considerata; si abbia ad esempio una reazione in cui l'acido nitrico (HNO_3) si riduce ad ossido d'azoto (NO); il numero di ossidazione dell'azoto passa da $+5$ a $+2$, con acquisto di 3 elettroni per ogni formula HNO_3; il p.e. dell'acido nitrico come ossidante, in questa reazione, è quindi: $p.e. = \frac{p.f.}{3}$. Lo stesso HNO_3 in altre condizioni di reazione si riduce ad ipoazotide (NO_2), con acquisto di un elettrone per formula di HNO_3, ed in tal caso è: $p.e. = p.f.$ Perciò il peso equivalente di un ossidante (o di un riducente) non è un valore costante, ma varia a seconda del prodotto di riduzione o di ossidazione che si ottiene nella reazione redox cui prende parte.

In ogni caso il peso equivalente di un ossidante (o di un riducente) rappresenta quella quantità della specie chimica considerata che è in grado di acquistare (o di cedere) una mole di elettroni. Così, ad es., se in una certa reazione l'ipoclorito di sodio $(NaClO)$ si riduce a cloruro di sodio $(NaCl)$ acquistando due elettroni (l'atomo Cl passa da numero di ossidazione $+1$ a numero di ossidazione -1), un peso equivalente di ipoclorito, per questa reazione, è dato, per definizione, da $\frac{NaClO}{2}$, e mezza mole di una specie che acquista due elettroni per singola molecola acquista, complessivamente, una mole di elettroni.

Le definizioni di peso equivalente date in a), b), c), possono essere riunite in una unica definizione: il peso equivalente di una specie chimica in una reazione è dato dal numero che esprime quanti grammi di essa in quella reazione possono legarsi oppure sostituire oppure ossidare (o ridurre) un grammoatomo di idrogeno (o di ioni H^+).

E' essenziale tener presente che in ogni reazione le specie chimiche reagiscono fra loro secondo un ugual numero di equivalenti.

Riportiamo alcune reazioni come esempi (da esaminare in parallelo con la nota ([23])):

$Al(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3AlO_3 + 3H_2O$ (3 equivalenti di $Al(OH)_3$ reagiscono con 3 equivalenti di $NaOH$)

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

$2AgNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2HNO_3$ (2 con 2)

$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O$ (10 con 10)

* * *

Introdotti i concetti di peso atomico, peso molecolare, peso formula, peso equivalente, e di grammoatomo, grammomolecola, grammoformula, grammoequivalente, consideriamo ora alcuni metodi di determinazione di pesi formula di specie gassose nei quali vengono usati concetti e risultati visti nella precedente trattazione delle leggi dei gas.

Poiché tale trattazione si riferiva al gas ideale, si ammette implicitamente che tali specie gassose si comportino da gas ideali; una tale ammissione, come è stato precedentemente detto [4-1], è, nelle opportune condizioni sperimentali, accettabile.

4-16 Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa ([24]) mediante l'equazione di stato

Si voglia determinare il peso molecolare (M_x) di un gas costituito da una unica specie chimica, la cui molecola sia stabile nelle condizioni a cui si opera.

([23])

Un equivalente di $Al(OH)_3$	è dato da	$p.f./3$;	pertanto	$1\ p.f. = 3\ p.e.$
» » » $NaOH$	» » »	$p.f./1$;	»	$1\ p.f. = 1\ p.e.$
» » » $Ca(OH)_2$	» » »	$p.f./2$;	»	$1\ p.f. = 2\ p.e.$
» » » H_3PO_4	» » »	$p.f./3$;	»	$1\ p.f. = 3\ p.e.$
» » » $AgNO_3$	» » »	$p.f./1$;	»	$1\ p.f. = 1\ p.e.$
» » » H_2SO_4	» » »	$p.f./2$;	»	$1\ p.f. = 2\ p.e.$
» » » $KMnO_4(Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2})$	» » »	$p.f./5$;	»	$1\ p.f. = 5\ p.e.$
» » » $FeSO_4(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+})$	» » »	$p.f./1$;	»	$1\ p.f. = 1\ p.e.$

([24]) Si parla di *specie gassosa* e non di *gas*, perché il metodo è usabile anche con *vapori* di specie che sono liquide a condizioni ambiente (ad es.: etere, benzene etc.); la differenza fra *gas* e *vapore* sarà illustrata nel seguito [4-21].

Si pesa una certa quantità Q di gas, e si determina il volume V che essa occupa alla temperatura T e alla pressione P dell'esperienza; in base all'equazione di stato $PV = nRT$ ove n rappresenta il numero di grammomolecole di gas (dato dal valore del peso in grammi della specie considerata diviso per quello della grammoformula della stessa), si ha

$$PV = \frac{Q}{M_x} RT$$

In questa espressione sono determinabili sperimentalmente P, V, Q, T, ed è noto il valore della costante R: pertanto viene immediatamente determinato il peso molecolare M_x ([25]).

4 - 17 Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa in base alla legge di Avogadro

La legge di Avogadro afferma che volumi uguali di gas nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione contengono ugual numero di particelle (siano esse atomi o molecole). Pertanto se si conosce il rapporto fra i pesi di due volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, tale rapporto esprime anche il rapporto fra il peso della singola particella di uno dei due gas, e quello della singola particella dell'altro ([26]);

([25]) Ad esempio si voglia determinare il p.m. dell'etano, dato che *3,000 g* di esso a *27 °C* e *760 mm* di mercurio occupano un volume di *2465 ml*.

Ricordando che $T = 273{,}16 + t$, si ha

$$1 \cdot 2{,}465 = \frac{3{,}000}{M_x} \cdot 0{,}082 \cdot 300{,}16; \qquad M_x = 30$$

([26]) Perché quanto detto sia valido è necessario che non si verifichino, alla temperatura a cui si opera, alterazioni chimiche di uno o di ambedue i gas (tale possibilità verrà trattata dettagliatamente in [8-1]), e che ciascuno dei due gas sia costituito da una sola specie chimica. Infatti se il gas in esame fosse costituito da una miscela di gas, il valore della sua densità rispetto al gas di riferimento sarebbe un valore di densità media, cui corrisponderebbe un peso molecolare medio: così una miscela contenente 50% N_2 e 50% O_2 ha una densità relativa all'idrogeno $d_{(H_2)} = 14{,}88$, cui corrisponde un valore di peso molecolare $M = 14{,}88 \cdot 2{,}016 = 30$, che è appunto la media dei pesi molecolari dell'N_2 e dell'O_2 $\left(\frac{28 + 32}{2} = 30\right)$.

di conseguenza se è noto il peso molecolare di uno dei due, si calcola immediatamente il peso molecolare dell'altro ([27]).

Il rapporto dei pesi di volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di T e P, esprime la *densità relativa* di un gas rispetto all'altro, e perciò questo metodo di determinazione del p.m. di un gas basato sulla legge di Avogadro viene anche indicato col nome di *metodo delle densità gassose.*

Se si usa l'idrogeno come gas di riferimento nella misura della densità gassosa del gas di cui si vuol determinare il p.m., allora questo peso molecolare è dato dal prodotto del valore della densità gassosa rispetto all'idrogeno, moltiplicato per 2.016 (p.m. dell'H_2).

4-18 Determinazione del peso molecolare di una specie gassosa col metodo della diffusione

Questo metodo consiste nella misura della velocità di diffusione ([28]) attraverso fori piccolissimi, nelle identiche condizioni sperimentali, di un gas di cui sia noto il peso molecolare e del gas di peso molecolare incognito (tale metodo fu scoperto empiricamente da T. Graham, nel 1829).

Sappiamo [4-5] che alla stessa temperatura tutte le molecole dei gas hanno stessa energia cinetica media, cioè che

$$\left(\frac{1}{2}\, m_1 \overline{u_1^2} = \frac{1}{2}\, m_2 \overline{u_2^2}\right)_T \qquad (24)$$

([27]) Si voglia ad esempio determinare il p.m. dell'anidride carbonica. Si pesa, in certe condizioni di temperatura e pressione, un qualsivoglia volume di anidride carbonica, e, ad es. per il volume di 1 litro, si trova il valore di *1,963 g*; successivamente si pesa nelle stesse condizioni di temperatura e pressione un ugual volume (1 litro) di un gas di cui si conosce il p.m., ad esempio di ossigeno, e si trova il valore. *1,427.* Si ha allora che

$$\frac{\textit{peso 1 molecola anidride carbonica}}{\textit{peso 1 molecola } O_2} = \frac{1{,}963}{1{,}427} = 1{,}375$$

questo numero esprime che la molecola dell'anidride carbonica pesa 1,375 volte più della molecola dell'ossigeno. Noto il p.m. dell'O_2 *(p.m. = 32,00)*, il p.m. dell'anidride carbonica sarà $32{,}00 \times 1{,}375 = 44{,}00$.

([28]) Nonostante le velocità all'istante delle singole molecole di un gas siano elevate (qualche centinaio di metri al secondo a condizioni ambiente), la velocità media con cui le molecole di un gas si spostano nella massa gassosa, in una direzione, dando luogo nel loro insieme alla *diffusione* del gas, è assai bassa (qualche decina di millimetri al secondo a condizioni ambiente); ciò per il gran numero di urti (dell'ordine di 10^{10} per secondo) che hanno costantemente luogo fra le molecole, per l'agitazione termica.

Pertanto si può scrivere:

$$\left(\frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{m_2}} = \frac{\bar{u}_2}{\bar{u}_1}\right)_T \qquad (25)$$

La (25) mostra che, alla stessa temperatura, due particelle di massa m_1 ed m_2 si muovono e quindi diffondono ([29]) con velocità inversamente proporzionale alla radice quadrata delle loro masse.

La (25) può essere scritta in altra forma, più comoda per i nostri scopi; infatti tenendo presente:

a) che, a parità di condizioni sperimentali, le velocità di diffusione di volumi uguali di gas sono inversamente proporzionali ai tempi (t) impiegati a diffondere (facilmente misurabili sperimentalmente);

b) che il rapporto (m_1/m_2) fra le masse delle particelle è uguale al rapporto fra i rispettivi pesi molecolari (M_1/M_2);

la (25) si può scrivere

$$\left(\frac{\sqrt{M_1}}{\sqrt{M_2}} = \frac{t_1}{t_2}\right)_T \qquad (26)$$

La (26) consente di calcolare il peso molecolare di un gas mediante la misura dei tempi di diffusione (attraverso lo stesso setto poroso e nelle stesse condizioni sperimentali) di volumi uguali

a) del gas in esame

b) di un altro gas, di peso molecolare noto ([30]).

([29]) Per far sì che la velocità di diffusione dei gas risulti il più possibile proporzionale alla velocità delle molecole, e non intervengano quindi moti vorticosi e convettivi durante la diffusione, il gas viene fatto diffondere attraverso fori piccolissimi, dell'ordine di 10^{-4} *cm* di raggio (per abbreviare la durata dell'esperienza si usano *setti* di opportuna porosità, con un gran numero di fori).

([30]) Ad es.: attraverso un certo setto poroso, e nelle stesse condizioni sperimentali, *1 ml* di O_2 diffonde in 10 secondi, e *1 ml* di un gas non noto diffonde in 12 secondi: si domanda il peso formula del gas incognito. In base alla (26) è

$$\sqrt{\frac{32}{x}} = \frac{10}{12}$$

cioè

$$x = \frac{12^2\, 32}{10^2} = 46{,}1$$

4-19 Gas reali

Le leggi dei gas e le relative applicazioni di cui abbiamo finora trattato, sono valide soltanto per il gas *ideale* ([31]): dobbiamo ora vedere come modificare queste leggi per renderle applicabili ai gas *reali.*

Anche in questo caso, come abbiamo già visto in casi analoghi (nota 13 di [2-1]), non esiste un taglio netto fra i due tipi di gas; in pratica ogni gas può comportarsi da gas ideale (bassa pressione, alta temperatura) e da gas reale (alta pressione, bassa temperatura), passando dall'un comportamento all'altro attraverso una continua diminuzione di carattere *ideale* ed un continuo aumento di carattere *reale,* comportamento questo che riflette il progressivo avvicinamento fra le molecole del gas e la progressiva diminuzione della loro energia cinetica.

Per una mole di gas ideale è valida l'equazione di stato $PV = RT$, e quindi il diagramma $\frac{PV}{RT}\Big/P$ è rappresentato, per un tale gas, da una retta (tratteggiata della fig. 6).

In realtà quale che sia il gas usato per l'esperienza, il rapporto PV/RT non resta costante al variare della pressione (fig. 6) ma subisce diminuzioni o aumenti o, successivamente, ambedue ([32]).

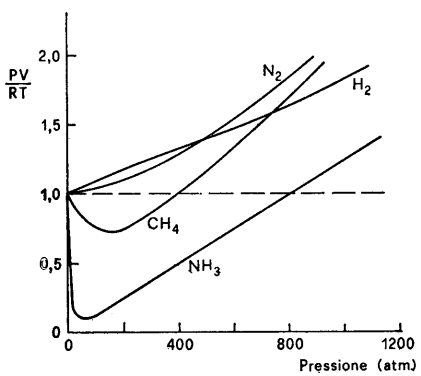


Fig. 6 — Comportamento di gas reali al variare del valore della pressione (a 20 °C).

([31]) Ricordiamo [4-1] che un gas reale può essere considerato *quasi ideale* se il volume delle sue molecole è trascurabile rispetto al volume a disposizione del gas, e se fra le sue molecole non esistono, praticamente, interazioni. In un gas reale queste condizioni sono tanto meno soddisfatte quanto più elevata è la pressione e quanto più bassa è la temperatura a cui esso si trova, cioè quanto più le molecole sono vicine, e quanto minore è la loro energia cinetica media.

([32]) Il rapporto PV/RT viene indicato come *fattore di compressibilità*; esso è unitario per i gas ideali, e di norma diverso dall'unità per i gas reali.

A temperature e pressioni dell'ordine di quelle ambiente, quasi tutti i gas seguono ancora con sufficiente approssimazione l'equazione di stato e possono essere considerati quasi ideali. All'aumentare della pressione, però, l'equazione di stato per il gas ideale diventa assolutamente insufficiente per descrivere il comportamento di un gas reale, ed è quindi necessario procedere ad opportune modifiche di essa, per estenderne la validità al caso dei gas reali.

4-20 Equazione di van der Waals

J. van der Waals (1873) apportò opportune modifiche all'equazione di stato dei gas ideali, in relazione alle due differenze essenziali fra gas reali e gas ideale:

1) nei gas reali la somma dei volumi delle singole particelle non è trascurabile rispetto al volume occupato dal gas, come si ammette invece per il gas ideale;

2) nei gas reali fra le particelle gassose esistono interazioni (forze attrattive o forze repulsive) escluse invece per il gas ideale.

Correzione per la non trascurabilità del volume proprio delle molecole.

Se n moli di gas vengono poste in un recipiente di volume V, il volume in cui le molecole possono liberamente muoversi non è esattamente V ma è la differenza fra V e la parte di V materialmente occupata dalle molecole che costituiscono le n moli; se V è molto maggiore del volume occupato dalle molecole (gas a bassa pressione) quest'ultimo può essere trascurato, altrimenti (gas ad alta pressione) no; se il volume materialmente occupato da una mole di gas *(covolume)* è b, il volume realmente disponibile per il movimento delle molecole contenute nelle n moli di gas è $V-nb$, ed è questo il volume che deve essere considerato in una equazione di stato valida per i gas reali ([33]).

Correzione per le interazioni fra le molecole.

Se due particelle gassose vengono progressivamente avvicinate, insorgono dapprima forze attrattive, poi, al diminuire della distanza, diventano sensibili

([33]) Il *covolume* non è pari al volume geometrico totale delle molecole, ma, come si dimostra teoricamente e si conferma sperimentalmente, a circa 4 volte tale volume. Tale notevole differenza è essenzialmente dovuta alle azioni repulsive che aumentano man mano che le atmosfere elettroniche esterne delle molecole si avvicinano, e che impediscono così l'*impacchettamento* delle molecole stesse.

le forze repulsive che, successivamente, equilibrano e superano le forze attrattive. Ad esempio, se due atomi di argon si trovano ad una distanza superiore a *10 Å*, non esistono praticamente interazioni fra essi: da $\sim$ *10 Å* a $\sim$ *5 Å*, si manifestano forze attrattive sempre più sensibili; al di sotto di *5 Å* diventano invece sensibili le forze repulsive, e a circa *4 Å* si ha equilibrio fra forze attrattive e repulsive; a distanza minore di *4 Å* prevalgono le forze repulsive che diventano poi progressivamente più intense al diminuire della distanza.

Le variazioni della distanza media fra le particelle di una certa massa gassosa sono ovviamente dipendenti dalle variazioni della pressione cui tale massa gassosa è sottoposta, e al crescere della pressione corrisponde il progressivo avvicinamento delle particelle.

Per fissare le idee, supposto di aumentare continuamente la pressione cui è sottoposta una certa massa di argon, e ammessa costante la temperatura, si segua qualitativamente l'andamento del valore del prodotto PV al crescere del valore della pressione:

a) *Pressioni cui corrisponde una distanza media fra le particelle maggiore di* $\sim$ *10 Å*: il gas si comporta praticamente da gas ideale ed è, con buona approssimazione, $PV = nRT$;

b) *Pressioni cui corrispondono distanze medie fra* $\sim$ *10 Å* e $\sim$ *5 Å*: al crescere della pressione il volume diminuisce più del teorico perché le forze attrattive tendono ad avvicinare ulteriormente gli atomi *Ar* fra loro, ed il valore del prodotto PV risulta minore di quello prevedibile per il gas ideale.

c) *Pressioni cui corrispondono distanze medie inferiori a 5 Å*: cominciano a diventare sensibili le forze repulsive che all'aumentare della pressione, cioè al diminuire della distanza media fra le molecole, prima compensano e poi superano le forze attrattive; ciò fa sì che all'aumento della pressione corrisponda una diminuzione di volume tanto minore della teorica quanto più il volume occupato dal gas si avvicina al valore del covolume.

Quanto detto nei punti a), b), c) rende conto dell'andamento delle curve di fig. 6, relative a gas reali.

Aggiungiamo che la diminuzione della temperatura, cioè della energia cinetica media delle molecole, favorisce ovviamente ogni tipo di interazione e accentua quindi i fenomeni ora descritti dovuti all'aumento della pressione; ciò è chiaramente mostrato in fig. 7. Da questa figura risulta che aumentando la

temperatura il minimo della curva compressibilità/pressione del gas reale diventa meno pronunciato; esiste una temperatura in cui esso coincide praticamente con la linea $PV/RT = 1$ del gas ideale, e a questa temperatura per un certo campo di pressione il gas reale si comporterà da ideale; tale temperatura viene indicata come *temperatura di Boyle*. Al di sopra di questa temperatura è $PV/RT > 1$, ed il gas è meno compressibile del gas ideale; al di sotto di essa è $PV/RT < 1$ e, per un certo campo di pressione, si verifica il comportamento inverso.

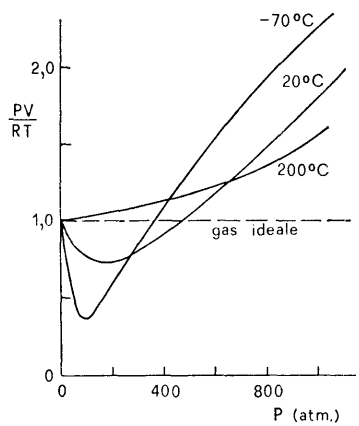


Fig. 7 — Comportamento del metano al variare della pressione, alle temperature di *−70 °C, 20 °C, 200 °C.*

Vediamo ora la correzione che occorre apportare alla equazione di stato del gas perfetto per tener conto dell'esistenza delle interazioni esistenti fra le molecole dei gas reali.

Si consideri un volume V di gas reale, nel quale (a certe condizioni di temperatura e di pressione) sono contenute N molecole, e si voglia valutare l'entità delle forze di interazione che intercorrono fra le molecole di gas contenute nell'unità di volume. L'entità delle forze di interazione, per una singola molecola, è proporzionale al numero di molecole contenute nell'unità di volume, cioè a N/V, e quindi per tutte le molecole contenute in detta unità di volume, che sono N/V, l'entità globale delle predette forze è proporzionale, a meno di una costante, al prodotto $\frac{N}{V}\,\frac{N}{V}$, cioè a $\frac{N^2}{V^2}$ (34).

(34) Si è visto che le forze del tipo van der Waals sono a *corto raggio* [2-12] e variano circa con $1/r^6$, ove r è la distanza media fra le particelle. Il termine $1/r^6$ è equivalente al termine $1/V^2$, perché ambedue i termini esprimono una dipendenza inversa dal quadrato di un volume.

Se fra le molecole di un gas reale esistono forze attrattive, le molecole che urtano contro le pareti del recipiente e che determinano la pressione del gas risultano rallentate, e la pressione esercitata dal gas reale (P_r) è minore di quella (P) che esso avrebbe esercitato nelle stesse condizioni sperimentali se fosse stato ideale (assenza di interazioni).

Indicando con n il numero di moli corrispondente alle N molecole di gas reale contenute nel volume (V_r) da esso occupato e considerando che $P-P_r$ è proporzionale all'entità delle forze attrattive, cioè a n^2/V_r^2, potremo scrivere (indicando con a una costante di proporzionalità)

$$P = P_r + a \frac{n^2}{V_r^2} \qquad (26')$$

Considerando poi che nell'equazione di stato dei gas ideali V rappresenta il volume realmente a disposizione delle molecole del gas, e che nei gas reali tale volume è dato dal volume occupato dal gas reale (V_r) diminuito del *covolume* (b), scriveremo

$$V = V_r - nb \qquad (26'')$$

Pertanto, in base alle (26') (26'') l'equazione di stato del gas ideale $PV = nRT$, risulta così modificata nel caso di un gas reale:

$$\left(P_r + a \frac{n^2}{V_r^2}\right)(V_r - nb) = nRT \qquad (27)$$

Riferita ad una mole di gas reale, e tralasciando gli indici, la (27) diventa

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad (27')$$

ove P, V, rappresentano pressione e volume misurati del gas reale considerato.

Le (27), (27') esprimono l'equazione di stato per i gas reali, nota come *equazione di van der Waals.*

La (27') può anche scriversi

$$PV = RT - \frac{a}{V} + \frac{ab}{V^2} + Pb \qquad (28)$$

e la (28) mostra che l'equazione di van der Waals aggiunge al prodotto RT dell'equazione dei gas perfetti $(PV = RT)$ tre termini correttivi, uno negativo

e due positivi; l'entità della correzione dovuta a questi termini diventa trascurabile andando verso le basse pressioni (valore di P piccolo, valore di V grande: gas perfetto) ([35]), e acquista invece valore sempre maggiore andando verso le alte pressioni.

Passando dall'equazione di stato $PV = RT$ alla equazione di van der Waals $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$, si è passati da un'equazione unica, valida per ogni gas che può essere considerato ideale, ad un'equazione valida ancora nella sua forma generale (27) per tutti i gas reali, ma che in realtà, per la presenza delle costanti a e b, rappresenta tante equazioni quanti sono i gas a cui viene applicata ([36]). In tab. 1 vengono riportati i valori delle costanti a, b, della equazione di van der Waals per alcune fra le più comuni specie gassose.

Tabella 1 — Valori delle costanti a e b della equazione di van der Waals per alcune specie gassose.

Specie chimica	a	b	Specie chimica	a	b
He	0,034	0,024	HCl	3,7	0,041
H_2	0,25	0,027	N_2O	3,8	0,044
NO	1,34	0,028	NH_3	4,0	0,036
Ar	1,35	0,032	C_2H_4	4,4	0,056
N_2	1,40	0,039	H_2S	4,4	0,043
O_2	1,39	0,032	HBr	4,5	0,044
CO	1,49	0,040	NO_2	5,3	0,044
CH_4	2,25	0,043	Cl_2	5,5	0,049
CO_2	3,60	0,043	SO_2	6,7	0,056

a è dato in $atm \cdot litri^2 \cdot moli^{-2}$ (perché $\frac{n^2 a}{V^2}$ deve avere le dimensioni di una pressione (atm)).
b è dato in $litri \cdot moli^{-1}$ (perché nb deve avere le dimensioni di un volume $(litri)$).

([35]) Ciò significa che l'equazione di stato del gas perfetto può essere considerata come caso limite della equazione di van der Waals.

([36]) Va ancora tenuto presente che i gas reali non seguono l'equazione di van der Waals con la stessa esattezza con cui i gas quasi ideali, seguono l'equazione di stato; e ciò per molte ragioni fra cui la più importante è che le *costanti* a e b non sono completamente indipendenti dalla temperatura, come invece si è tacitamente ammesso nella derivazione dell'equazione di van der Waals.

4 - 21 Stato critico dei gas reali

Supponiamo, ad una certa temperatura, di aumentare progressivamente la pressione di un gas: possiamo pensare che le particelle gassose, avvicinandosi sempre di più fra loro ed aumentando di conseguenza l'entità delle interazioni, ad una certa pressione diano luogo ad un liquido (liquefazione di un gas per compressione). In realtà un tale andamento può verificarsi o meno a seconda della temperatura a cui si opera.

Ad esempio se a temperatura ambiente *(~ 20 °C)* si comprime ossigeno, a nessuna pressione, anche la più elevata raggiungibile, si riesce a liquefare tale gas, mentre se alla stessa temperatura si comprime ad esempio ammoniaca, essa liquefa a ~ 8 atmosfere.

Se però la compressione dell'ossigeno viene effettuata a temperatura inferiore a *−118,8 °C,* a *~ 50 atm* il gas liquefa, mentre se la compressione dell'ammoniaca si effettua a temperatura superiore a *132,4 °C*, non è più possibile ottenere NH_3 liquida quale che sia il valore della pressione.

Generalizzando questo comportamento possiamo affermare che per ogni gas esiste una temperatura *(critica)* al di sopra della quale non è possibile liquefare il gas per compressione.

L'esistenza di una tale *soglia* di temperatura per la liquefazione di un gas è del resto intuibile: la possibilità che molecole di gas si uniscano per dare un liquido è subordinata al fatto che l'energia del legame che può formarsi fra esse sia maggiore dell'energia cinetica media delle molecole stesse; perché ciò si verifichi è necessario che la compressione del gas si faccia avvenire al di sotto di una certa temperatura (cioè di una certa energia cinetica media delle molecole). E' questa la temperatura che prende il nome di *temperatura critica* ([37]).

Ovviamente, quanto più debole è l'energia del legame che può insorgere fra le molecole di un gas, tanto più basso sarà il valore della sua temperatura critica. L'acqua, nella quale l'energia di legame fra le molecole (legame dipolare,

---

([37]) E' interessante notare che al di sopra della temperatura critica non può aversi fase liquida, ma è possibile l'esistenza della fase solida. Si è infatti visto che l'elio solido (la temperatura critica dell'*He* è di *−267,9 °C = 5,26 °K*) poteva essere portato, sotto 6.000 atmosfere di pressione, ad una temperatura *(~30 °K)* decisamente superiore alla sua temperatura critica, mantenendosi solido. Questo comportamento (alla cui base c'è l'esistenza di una energia reticolare) ha interessanti riflessi geologici: infatti nell'interno della Terra, ove possono esistere pressioni enormi, potrebbe esistere materia allo stato solido, al di sopra della sua temperatura critica.

legame idrogeno) è sensibile, ha una temperatura critica elevata: *374 °C* (pari a ~ *647 °K*).

Se si riscalda una opportuna quantità di acqua liquida contenuta in un tubicino chiuso (di quarzo, a pareti assai spesse), giunti alla temperatura critica *(374 °C)* scompare la separazione fra liquido e vapore, e all'interno del recipiente si ha un'unica fase detta *fase critica*; la pressione del vapore in equilibrio col liquido nell'istante in cui si raggiunge la temperatura critica *(217,7 atm* nel caso dell'H_2O*)* prende il nome di *pressione critica.*

Temperatura critica, pressione critica, densità critica (cioè densità della *fase critica*) determinano il *punto critico* (T. Andrews, 1870) di una specie chimica ([38]), e prendono anche il nome di *dati critici*; in tab. 2 sono riportati dati critici relativi ad alcune specie chimiche.

Tabella 2 — Dati critici relativi ad alcune comuni specie chimiche.

Specie chimica	Temperatura critica (°C)	Temperatura critica (°K)	Pressione critica (atm)	Densità critica (g/cc)
He	−267,9	5,3	2,3	0,069
H_2	−239,9	33,3	12,8	0,031
Ne	−228,7	44,5	25,9	0,484
N_2	−147,1	126,1	33,5	0,311
CO	−139,0	134,2	35,0	0,311
Ar	−122,0	151,2	48,1	0,531
O_2	−118,8	154,4	49,7	0,430
NO	− 94,0	179,2	65,0	0,520
CH_4	− 82,5	190,7	45,7	0,162
CO_2	31,0	304,3	73,0	0,460
C_2H_6	32,1	305,3	48,8	0,211
N_2O	36,5	309,7	71,7	0,450
NH_3	132,4	405,6	111,5	0,235
Cl_2	144,0	417,2	76,1	0,573
C_6H_6	288,5	561,7	47,7	0,304
H_2O	374,0	647,2	217,7	0,400

([38]) Il punto critico esiste soltanto negli equilibri liquido/vapore; non si conoscono altri equilibri (ad es. solido/liquido) nei quali le due fasi si trasformino gradualmente in una fase unica.

Dalla nozione di temperatura critica possiamo dedurre anche le definizioni di *gas* e *vapore*: dal punto di vista dello stato di aggregazione non esiste nessuna differenza fra (ad esempio) ossigeno e (ad esempio) vapore di benzene; tuttavia riferendoci all'ossigeno noi parliamo di *gas ossigeno,* mentre riferendoci al benzene allo stato gassoso non parliamo di gas benzene, ma di *vapore di benzene.*

Orbene: si definisce *gas* una sostanza allo stato gassoso che si trovi al di sopra della sua temperatura critica, e *vapore* una sostanza allo stato gassoso che si trovi al di sotto della sua temperatura critica.

Ciò equivale a dire ancora: il gas non è liquefacibile per sola compressione; il vapore è liquefacibile per sola compressione.

Una stessa specie chimica può comportarsi quindi da *gas* o da *vapore* a seconda della temperatura a cui si trova. Tuttavia è d'uso attribuire il nome di *gas* a quelle specie chimiche gassose la cui temperatura critica è al di sotto della temperatura ambiente media, e quello di vapore a quelle specie gassose la cui temperatura critica è al di sopra della predetta temperatura ambiente media.

4-22 Effetto Joule-Thomson

E' stato precedentemente detto [3-8] che un gas che si espande adiabaticamente contro una pressione esterna, in un *sistema chiuso*, compie lavoro a spese della sua energia interna e diminuisce in ogni caso la sua temperatura.

Nell'esperienza di Joule-Thomson si considera l'espansione adiabatica di un gas reale in un *sistema aperto* (il gas viene trasferito adiabaticamente da una zona di pressione maggiore ad una zona di pressione minore) e in questa espansione adiabatica il gas può aumentare, diminuire o mantenere costante la propria temperatura, a seconda delle condizioni sperimentali.

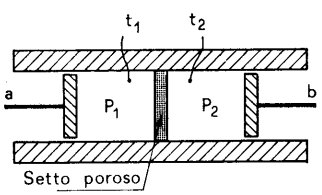


Fig. 8 — Esperienza di Joule Thomson.

Si immagini di disporre dell'apparato, termicamente isolato, schematizzato in fig. 8, nel quale una mole di gas reale a pressione P_1 viene fatta espandere attraverso un setto poroso, fino ad una pressione P_2 $(P_2 < P_1)$; opportuni pistoni ideali a, b (a perfetta tenuta e senza attrito) mantengono costanti i valori di

ciascuna delle pressioni P_1 e P_2 durante il passaggio della mole di gas dalla pressione P_1 (a cui occupa il volume V_1) alla pressione P_2 (a cui occupa il volume V_2) ([39]); opportune pinze termoelettriche (nota 3) t_1, t_2 consentono di misurare la temperatura del gas prima e dopo l'espansione.

Le interazioni che esistono fra le molecole di un gas reale [4-20] contribuiscono al valore della energia interna del gas. Se questo varia il proprio volume a temperatura costante, la conseguente variazione della distanza media fra le molecole modifica di norma l'entità delle interazioni e quindi il valore della energia interna del gas stesso ([40]); se la variazione di volume del gas reale avviene adiabaticamente, alla variazione della sua energia potenziale corrisponde una variazione di energia cinetica e quindi di temperatura.

J. Joule e W. Thomson (1852) dimostrarono sperimentalmente, servendosi dell'apparecchiatura schematizzata in fig. 8, che un gas reale espandendosi adiabaticamente attraverso un setto poroso varia la propria temperatura.

Il lavoro netto compiuto dal gas che si espande attraverso il setto poroso è $L = P_2V_2 - P_1V_1$ ([41]), e poiché il processo è adiabatico $(Q=0)$, per il primo principio della termodinamica può scriversi

$$\Delta U = Q - L = P_1V_1 - P_2V_2 \qquad (29)$$

([39]) Si ammette che la caduta di pressione $P_1 \rightarrow P_2$ abbia luogo totalmente entro il setto poroso, e che quindi in ciascuna delle due masse di gas la pressione si mantenga costante ai valori P_1 e P_2, durante tutte le operazioni.

([40]) Si noti che per un gas ideale, invece, il valore della energia interna ad una fissata temperatura è indipendente dal volume occupato dal gas: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ [3-2].

([41]) Lavoro compiuto dall'esterno sul sistema, per la scomparsa di una mole di gas che a pressione P_1 occupa un volume V_1:

$$L_1 = P_1 \int_{V_1}^{0} dV = -P_1V_1$$

Lavoro compiuto dal sistema per la comparsa di una mole di gas che a pressione P_2 occupa il volume V_2:

$$L_2 = P_2 \int_{0}^{V_2} dV = P_2V_2$$

Lavoro netto compiuto dal sistema

$$L = L_1 + L_2 = P_2V_2 - P_1V_1$$

Il valore L è diverso da zero perché essendo diverse le temperature prima e dopo l'espansione sarà $(P_1V_1)_{T_1} \neq (P_2V_2)_{T_2}$.

(segue)

od anche, essendo $\Delta U = U_2 - U_1$,

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1$$

che, per definizione di entalpia [3-4], diventa

$$\Delta H = 0 \tag{30}$$

L'espansione adiabatica del gas reale attraverso il setto poroso, avviene pertanto ad entalpia costante.

Si definisce coefficiente di Joule-Thomson (μ) la variazione della temperatura di una massa gassosa generata da una caduta di pressione di una atmosfera. ad entalpia costante, e si dimostra che il valore di esso è dato dalla espressione

$$\mu = \left(\frac{\Delta T}{\Delta P}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \tag{31}$$

ove a e b sono le costanti dell'equazione di van der Waals ([42]), C_p è il calore specifico a pressione costante del gas considerato, ed R, T hanno i consueti significati ([43]).

Per un gas ideale a temperatura costante, per la legge di Boyle, è $P_1V_1 = P_2V_2$; per un gas reale di norma è, a temperatura costante (fig. 6), $P_1V_1 \neq P_2V_2$. Nel caso in esame in cui i prodotti P_1V_1 e P_2V_2 sono riferiti ad un gas reale e sono considerati a temperature diverse, di norma è $L = P_2V_2 - P_1V_1 \neq 0$.

([42]) L'effetto Joule-Thomson consente di determinare in modo soddisfacente i valori delle costanti a e b della equazione di van der Waals. Infatti determinando valori di μ a varie temperature e diagrammando l'equazione

$$\mu C_p = \frac{2a}{R} \cdot \frac{1}{T} - b$$

(ottenuta dalla (31)) sulla coppia di assi μC_p ed $1/T$, si ottiene una retta di pendenza $2a/R$, e che intercetta l'asse $1/T$ a distanza $-b$ dall'origine.

([43]) Dalla (31) appare che μ è indipendente dai valori delle pressioni fra cui avviene l'espansione del gas, ma ciò è verificato soltanto per pressioni basse *(< 10 atm)* perché nella derivazione matematica della (31) va imposta questa condizione. Per pressioni elevate la (31) va sostituita con relazioni più complesse, nelle quali compare anche il valore della pressione *(P)*; ed es.

$$\mu = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abP}{R^2T^2}\right)$$

4-23 Temperatura di inversione

Dalla (31) si deduce che a temperatura $T = \frac{2a}{Rb}$ è $\mu = 0$, che a temperatura $T > \frac{2a}{Rb}$, μ è negativo, e che a temperatura $T < \frac{2a}{Rb}$, μ è positivo. Ciò significa che esiste per ogni gas una *temperatura di inversione* $\left(T = \frac{2a}{Rb}\right)$ alla quale un gas espandendosi non dà effetto termico; al di sopra della *temperatura di inversione* un gas espandendosi si riscalda ed al di sotto espandendosi si raffredda.

Questo comportamento può essere così interpretato:

$\mu > 0 \rightarrow \Delta T < 0$

Espansione con raffreddamento: fra le molecole del gas compresso esistono forze attrattive (tratto $PV/RT < 1$ delle curve di fig. 6); nell'espansione queste vengono vinte e le molecole si allontanano fra loro con conseguente aumento dell'energia potenziale; questo aumento, essendo l'espansione adiabatica, avviene a spese dell'energia cinetica del gas, che così diminuisce la propria temperatura.

$\mu < 0 \rightarrow \Delta T > 0$

Espansione con riscaldamento: fra le molecole del gas compresso esistono forze repulsive (tratto $PV/RT > 1$ delle curve di fig. 6); nell'espansione l'energia potenziale delle molecole diminuisce, e poiché l'espansione è adiabatica, aumenta l'energia cinetica delle molecole del gas, cioè la temperatura di esso.

Espansione senza effetto termico: questo comportamento indica che esiste equilibrio fra forze attrattive e forze repulsive delle molecole del gas (tratto $PV/RT \cong 1$ in fig. 7).

L'effetto Joule-Thomson ha importanti utilizzazioni industriali: nella liquefazione di gas con temperatura critica molto bassa (ad es. N_2 ed O_2 dell'aria) il gas viene portato al di sotto della temperatura critica e liquefatto mediante compressioni e successive espansioni adiabatiche.

5 - Gli stati condensati della materia

In contrapposto al nome di *stato espanso,* con cui talvolta si indica lo stato gassoso, col nome di *stati condensati* si indicano gli stati solido e liquido.

5-1 Stato solido; generalità

Un corpo allo stato solido è caratterizzato dalla esistenza in esso di un reticolo cristallino; un solido ha inoltre forma propria, ed è praticamente incompressibile e rigido. Un solido è un *cristallo,* quale che sia la sua forma esterna, ed il suo reticolo cristallino (svelato mediante la spettroscopia con raggi X) risulta dalla ripetizione, nelle tre dimensioni dello spazio, di una *cella elementare* che costituisce la più piccola porzione del reticolo stesso che ne possiede tutte le caratteristiche geometriche.

Esistono sostanze che dal punto di vista della incompressibilità e della rigidità potrebbero essere definite solidi, ma che non lo sono perché prive di struttura cristallina; esse sono chiamate *solidi amorfi* e possono essere immaginate come liquidi ad elevatissima viscosità nei quali non esiste una distribuzione geometrica regolare delle particelle nello spazio. Poiché gli usuali vetri sono la classe più nota di questi *solidi amorfi,* si indica questo stato della materia anche col nome di *stato vetroso* (1). In un vetro gli atomi formano una rete tridimensionale che manca di simmetria, ma che ha un contenuto di energia dell'ordine delle energie reticolari (nota 45 in [2-11]). I solidi hanno temperature di fusione esattamente definite; i vetri invece, per riscaldamento, prima rammolliscono e poi passano gradualmente allo stato liquido.

Le particelle che costituiscono il reticolo cristallino di un solido pur non essendo libere di muoversi come le particelle che costituiscono un gas o un liquido, non sono però immobili: esse sono animate da un moto oscillatorio armonico (e può esistere anche un moto rotatorio) attorno ad un punto *(nodo*

(1) Ai raggi X i vetri danno spettri del tipo di quelli dei liquidi [5-6], che indicano l'esistenza di un tenue ordine strutturale, ben lontano dal rigoroso ordine che si riscontra nei cristalli.

Col tempo i silicati che costituiscono il comune vetro cristallizzano, rendendolo fragilissimo ed opaco *(devetrificazione).*

reticolare) che viene assunto come punto rappresentativo della posizione della particella nel reticolo cristallino.

Fenomeni estremamente lenti di diffusione di solidi in solidi indicano che in essi esiste la possibilità, sia pure assai limitata, del mescolamento diffusivo delle particelle che li costituiscono.

Le particelle (atomi, molecole o ioni) di un solido sono legate fra loro da legami chimici, la natura dei quali impartisce al solido certe determinate caratteristiche generali. Si usa dividere i solidi in classi a seconda del tipo di legame che tiene unite fra loro le particelle: solidi covalenti, solidi ionici, solidi molecolari, solidi metallici.

5-2 Solidi covalenti

In questi i nodi reticolari sono occupati da atomi (uguali o diversi) legati tutti fra loro con legami covalenti; poiché i valori delle energie di tali legami sono di norma elevati, in questa classe si trovano sostanze con elevatissime temperature di fusione (tab. 1), durissime (*C (diamante), Si, SiC,* etc.) e notevolmente isolanti sia termicamente che elettricamente, perché gli elettroni, tutti impegnati nei legami fra coppie di atomi, non sono mobili entro il cristallo.

Tabella 1 - Temperatura di fusione di solidi *(p = 1 atm)*

Cristalli covalenti		Cristalli ionici		Cristalli molecolari	
Sostanza	Temperatura fusione °C	Sostanza	Temperatura fusione °C	Sostanza	Temperatura fusione °C
UC_2	2260	$SnCl_2$	246	H_2	−259,0
UB_2	2360	$LiNO_3$	255	O_2	−218,4
B_4C	2450	$NaNO_3$	307	N_2	−209,9
SiC	2600	$PbCl_2$	501	CO	−207,0
MoC	2700	$Ca(NO_3)_2$	561	Ar	−189,2
CrB	2760	$LiCl$	613	HCl	−112,0
VC	2810	KCl	776	Cl_2	−104,0
WB	2920	$NaCl$	801	H_2S	− 82,9
ZrB_2	~3000	$PbCrO_4$	844	HI	− 50,8
TiC	~3160	Na_2CO_3	851	Br_2	− 7,2
C (diamante)	~3500	$SrCl_2$	873	H_2O	0
ZrC	3540	$BaCl_2$	962	N_2H_4	1,4
HfC	4160	CdF_2	1100	I_2	113,7

Ogni cristallo covalente, come ogni cristallo ionico o metallico, può essere considerato una molecola gigante; così ad es. mentre un cristallo di CO_2 (cristallo molecolare) è costituito da tante molecole CO_2, legate fra loro da deboli forze di van der Waals, un cristallo di silice (SiO_2), cristallo covalente, costituisce invece una unica molecola nella quale ogni atomo silicio è legato a 4 atomi ossigeno (tetraedro con atomo *Si* al centro e 4 atomi *O* sui vertici) ed ogni atomo *O* a due atomi *Si* (collegamento fra due tetraedri adiacenti (fig. 1)).

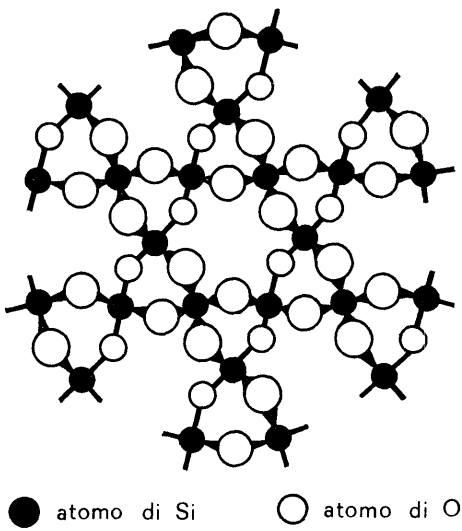


Fig. 1 — Cristallo di silice
Gli atomi *Si* sono al centro di un tetraedro ai cui vertici si trovano atomi *O*.

Va notato che la grande differenza di proprietà, a prima vista non prevedibile, fra cristalli di SiO_2 (quarzo) e cristalli di CO_2 (ghiaccio secco) va ricercata nella proprietà posseduta dall'atomo *C* ma non dall'atomo *Si* di dare legami doppi stabili con l'ossigeno (nota 16 di [24-8]). Pertanto esistono molecole singole CO_2 che unendosi danno cristalli molecolari, ma non esistono molecole singole SiO_2, ed i cristalli di questa specie chimica sono costituiti da una molecola unica, gigante, nella quale atomi *Si* ed atomi *O* sono tutti legati fra loro con legami covalenti.

5-3 Solidi ionici

I nodi reticolari sono occupati da ioni mantenuti nelle loro posizioni di equilibrio da forze coulombiane, attrattive e repulsive.

Ricordiamo che il sistema costituito da *n* ioni, considerati ciascuno isolatamente, cioè separato dagli altri, ha un contenuto energetico maggiore di quello del sistema costituito dagli stessi *n* ioni uniti a dare un reticolo cristallino; questa differenza di energia rappresenta la *energia reticolare* dei cristalli ionici (dell'ordine del centinaio di *Kcal/M*; [2-11]).

I solidi ionici hanno perciò (tab. 1) punti di fusione per lo più elevati, sono cattivi conduttori della elettricità perché gli ioni che costituiscono il reticolo non sono mobili, e sono duri e fragili.

5-4 Solidi molecolari

I nodi reticolari sono occupati da molecole legate fra loro da vari tipi di legame (tutti deboli) coesistenti o meno nello stesso cristallo: legami di natura dipolare, legami idrogeno.

Le energie reticolari hanno per lo più valori di poche *Kcal/M* e di conseguenza i solidi molecolari hanno basse temperature di fusione (tab. 1), non sono duri, e non sono conduttori perché gli elettroni passano assai difficilmente da una molecola all'altra.

Molte sostanze gassose a condizioni normali e molte sostanze organiche ed inorganiche danno solidi molecolari (ad es. N_2, H_2O, N_2H_4, urea ($NH_2-CO-NH_2$) etc.).

5-5 Solidi metallici

Abbiamo già parlato della struttura e delle proprietà dei metalli, quando abbiamo illustrato il legame metallico [2-14]. Ricordiamo qui soltanto che un metallo può considerarsi costituito da un reticolo compatto di ioni tenuti assieme da elettroni comuni di valenza distribuiti su un grandissimo numero di *orbitali metallici*, che costituiscono i legami fra gli atomi del metallo.

Le energie dei singoli orbitali metallici hanno valori assai vicini, e ciò consente di spostare gli elettroni su di essi con una piccolissima spesa di energia; di conseguenza i metalli sono buoni conduttori dell'elettricità e del calore. Il legame metallico, con elettroni delocalizzati, è di tipo non direzionale e rende conto con questa sua caratteristica delle proprietà meccaniche dei metalli (duttilità, malleabilità etc.; [2-18]). L'energia del legame metallico varia molto per i vari metalli, e di conseguenza questi presentano una vasta gamma di temperature di fusione (tab. 2).

Tabella 2 - Temperature di fusione di metalli ($p = 1$ *atm*)

Metallo	Temperatura fusione °C	Metallo	Temperatura fusione °C	Metallo	Temperatura fusione °C
Hg	*−38,87*	*Bi*	*271,3*	*Mn*	*1245*
Cs	*28,5*	*Tl*	*303,5*	*Ni*	*1453*
Ga	*29,78*	*Pb*	*327,5*	*Fe*	*1535*
Rb	*38,89*	*Zn*	*419,4*	*Pt*	*1769*
K	*63,65*	*Mg*	*651,0*	*Ir*	*2410*
Na	*97,81*	*Ag*	*960,8*	*Mo*	*2610*
Li	*179,0*	*Au*	*1063*	*Os*	*3000*
Sn	*231,9*	*Cu*	*1083*	*W*	*3420*

5-6 Stato liquido

Abbiamo acquisito nozioni sufficienti sullo stato gassoso e sullo stato solido per trattare ora dello stato liquido, che può considerarsi uno stato intermedio fra i due; nello stato liquido fra le molecole animate da moto caotico agiscono forze attrattive di entità sufficiente a non consentirne la separazione, ma insufficiente a bloccare le molecole nelle posizioni fisse di un reticolo cristallino; lo stato liquido può essere considerato, in prima approssimazione, come il caso limite del gas reale.

L'affermazione che lo stato liquido sia uno stato intermedio fra quello gassoso e quello solido è giustificata non soltanto da considerazioni sulla entità delle forze che agiscono fra le particelle di un liquido (maggiore che nei gas e minore che nei solidi), ma anche dal fatto che la spettroscopia a raggi X ha messo in evidenza l'esistenza nei liquidi di embrioni di struttura. Si può pensare che i liquidi siano costituiti da *isole* cristalline immerse in un mare di molecole in movimento caotico, che costituiscono un gas reale di elevata densità: un tale modello considera il liquido come materialmente costituito da solido e gas reale; altra ipotesi è di considerare l'esistenza, nel liquido, di un *ordine statistico* che si crea e si distrugge continuamente fra le particelle che lo costituiscono, animate da moti termici.

Esistono liquidi con una struttura cristallina così nettamente definita da essere addirittura indicati col nome di *cristalli liquidi*: ad esempio il paraazossi-

anisolo ([2]) fonde a *84 °C* dando un *cristallo liquido* o, con parole più appropriate, una *fase mesomorfa* ([3]) caratterizzata da manifeste proprietà anisotrope ([4]) e stabile fino a *150 °C*; oltre tale temperatura scompaiono le proprietà anisotrope, e la fase mesomorfa diventa un vero liquido, isotropo. Spesso i cristalli liquidi si presentano come liquidi torbidi, e ciò non è dovuto a cristallini in sospensione nel liquido, ma alla diffusione della luce causata dalle superfici di separazione fra le varie zone *orientate* ([5]) (fig. 2).

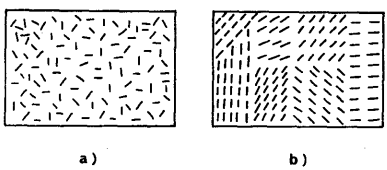
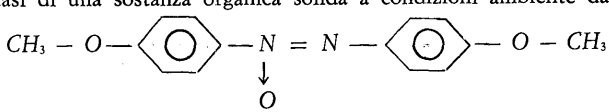


Fig. 2 — Liquidi isotropi (a) ed anisotropi (b).

Come i solidi, anche i liquidi possono classificarsi secondo le forze che agiscono fra le particelle: liquidi covalenti (ad es. SiO_2 fusa), liquidi ionici (ad es. Na^+Cl^- fuso), liquidi molecolari, fra le cui molecole esistono legami di natura dipolare e/o legami idrogeno, liquidi metallici costituiti da metallo liquido *(Hg)* o fuso. Le forze che tengono unite le particelle che costituiscono il liquido danno luogo ad una *pressione interna* dell'ordine delle migliaia di atmosfere (tab. 3), che ha significato analogo alla *pressione addizionale* che abbiamo già incontrato nell'equazione di van der Waals (espressa dal termine correttivo a/V^2 [4-20]).

([2]) Trattasi di una sostanza organica solida a condizioni ambiente dalla formula



([3]) Questi stati mesomorfi, intermedi fra liquidi e solidi, hanno grande importanza nella chimica-fisica della materia vivente.

([4]) Ad es. fenomeni di birifrangenza. (I corpi isotropi hanno identiche proprietà in ogni direzione, quelli anisotropi, no; la velocità della luce, ad es., nei corpi anisotropi è diversa in direzioni diverse, e ciò dà luogo ai fenomeni di birifrangenza).

([5]) Si può schematizzare la formazione di cristalli liquidi come segue: quando due o più molecole sono separate da una distanza minore della loro lunghezza, la libera rotazione delle molecole viene ridotta, e le molecole tendono ad orientarsi in formazioni parallele tanto più stabili e compatte quanto maggiori sono le interazioni laterali fra esse.

Tabella 3 - Valori (approssimati) della pressione interna di alcune specie chimiche liquide (6) a condizioni standard.

Specie chimica	Pressione interna *(atm)*	Specie chimica	Pressione interna *(atm)*
Eptano normale	*2500*	Cloroformio	*3800*
Ottano normale	*2900*	Benzene	*4000*
Etere	*3100*	Solfuro di carbonio	*5500*
Tetracloruro di stagno	*3400*	Bromo	*6000*
Toluene	*3800*	Mercurio	*13000*
		Acqua	*20000*

Il valore della *pressione interna* di un liquido va riferito a definiti valori di temperatura e di pressione, perché esso non è costante ma è una funzione di questi parametri.

Lo studio quantitativo dello stato liquido è più difficoltoso di quello dello stato gassoso e dello stato solido; nel primo caso infatti si ha, al limite, un modello di disordine perfetto, nel secondo, ancora al limite, un modello di ordine perfetto, ed ambedue questi sistemi sono affrontabili con mezzi matematici ben definiti; invece per i liquidi, che come si è detto rappresentano un ibrido fra solido e gas reale, non si dispone di mezzi matematici altrettanto soddisfacenti.

Accenneremo ora alle tre più importanti proprietà dello stato liquido: energia superficiale, viscosità e pressione di vapore.

5-7 Energia superficiale

Una molecola interna alla massa del liquido, circondata da ogni parte da altre molecole che la attraggono, è ugualmente sollecitata in tutte le direzioni e la risultante delle sollecitazioni è statisticamente nulla.

(6) Sperimentalmente la pressione interna di un liquido (P_i) si determina mediante misure a volume costante dell'aumento della pressione esercitata dal liquido all'aumentare della temperatura; esiste la relazione (ottenuta termodinamicamente) $P_i = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Per le molecole che costituiscono lo strato superficiale di un liquido, invece, le sollecitazioni non sono ugualmente distribuite in tutte le direzioni (fig. 3) perché nella fase gassosa il numero di molecole presenti nell'unità di volume è assai minore che nella fase liquida; ciò fa sì che le sollecitazioni che agiscono su ciascuna molecola presente in superficie abbiano risultante non nulla, diretta verso l'interno del liquido. Di conseguenza la superficie di un liquido tende a contrarsi, ed ogni quantità di liquido tende a ridurre al minimo la sua superficie (sfericità delle gocce).

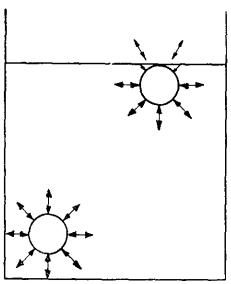


Fig. 3 — Interazione di una molecola di una specie chimica liquida con le altre molecole del liquido, all'interno e alla superficie di questo.

Per aumentare la superficie di un liquido è necessario quindi compiere un lavoro per portare in superficie molecole interne; si definisce *energia superficiale* di un liquido, il lavoro (espresso in $erg \cdot cm^{-2}$) necessario per aumentare di $1\ cm^2$ la superficie del liquido considerato.

La tendenza di un liquido a ridurre al minimo la sua superficie è quindi un'espressione della costante tendenza di tutti i sistemi materiali ad assumere lo stato con più basso contenuto di energia.

Usualmente l'energia superficiale viene indicata col nome, meno proprio, di *tensione superficiale*, in riferimento al fatto che la superficie di un liquido è costantemente sottoposta, come si è detto, ad una *tensione* verso l'interno; in tab. 4 sono riportati, a titolo di esempio, i valori della tensione superficiale di alcuni fra i più comuni liquidi.

Se la superficie di un liquido invece di essere a contatto con un gas è a contatto con un altro liquido col quale non sia miscibile (ad es. acqua su cui è stratificato benzene), non cambia concettualmente nulla di quanto si è detto perché resta fermo il fatto che le molecole all'interfase sono soggette ad interazioni diverse da parte delle due diverse fasi; in questo caso si parla di *ten-*

Tabella 4 - Energia (tensione) superficiale di alcuni liquidi, a 20 °C,

(il valore di γ è in $dine \cdot cm^{-1}$) (7)

Specie chimica	γ	Specie chimica	γ
Etere etilico	*17,0*	Alcool ottilico	*27,5*
Ottano normale	*21,7*	Acido acetico	*27,6*
Alcool etilico	*22,3*	Toluene	*28,4*
Alcool metilico	*22,6*	Benzene	*28,9*
Acetone	*23,6*	Clorobenzene	*33,2*
Tetracloruro di carbonio	*26,8*	Acqua	*72,8*
Cloroformio	*27,1*	Mercurio	*489,0*

sione interfacciale, ed in tab. 5 sono riportati i valori di questa relativi ad alcune coppie di liquidi immiscibili (8). Esistono relazioni quantitative, sulle quali non ci soffermiamo, fra il valore della tensione interfacciale ed i valori delle tensioni superficiali dei due liquidi che danno luogo all'interfase.

Tabella 5 - Tensione interfacciale di alcune coppie di liquidi, a *20 °C.*
(il valore di γ è in $dine \cdot cm^{-1}$)

Coppie di liquidi	γ
Acqua / etere etilico	*10,7*
Acqua / benzene	*35,0*
Acqua / tetracloruro di carbonio	*45,0*
Acqua / ottano normale	*50,8*
Acqua / esano normale	*51,0*
Acqua / mercurio	*375,0*

(7) L'energia superficiale può essere indifferentemente indicata in $erg \cdot cm^{-2}$ o in $dine \cdot cm^{-1}$; infatti ricordando che $1\ erg = 1\ dine \cdot 1\ cm$, è:

$$\frac{erg}{cm^2} = \frac{dine \cdot cm}{cm^2} = dine \cdot cm^{-1}$$

(8) Se due liquidi sono miscibili, la loro tensione interfacciale sia [illegible]

5-8 Viscosità

La *viscosità* rappresenta l'attrito interno di un liquido, ed esprime la maggiore o minore facilità di scorrimento di uno strato del liquido su uno strato adiacente.

La misura del *coefficiente di viscosità* (η) viene fatta misurando, ad una certa temperatura, il tempo t (in secondi) durante il quale un certo volume v di un liquido (in *cc*) scorre con velocità uniforme attraverso un tubo sottile (di raggio r e lunghezza l, in *cm*), sotto una certa pressione P (espressa in *dine* $\cdot$ cm^{-2}); in base alla formula ricavata da J. Poiseuille (1844), è

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8\,v\,l}$$

Il valore numerico di η (in *dine*$\cdot$*sec.*$\cdot$$cm^{-2}$) rappresenta in unità *poise* (più usati il *centipoise* (10^{-2} *poise*) ed il *millipoise* (10^{-3} *poise*)) il coefficiente di viscosità del liquido. Tale coefficiente di viscosità esprime la forza, in dine, necessaria per mantenere una differenza di velocità di *1 cm/sec.* fra due strati di liquido che scorrono uno rispetto all'altro, distanti *1 cm*, paralleli, e della superficie di *1* cm^2.

La viscosità diminuisce di norma col crescere della temperatura, e si dispone di varie formule che ne danno in modo abbastanza soddisfacente la dipendenza.

5-9 Pressione di vapore (o tensione di vapore)

E' ben noto che i liquidi hanno la proprietà di *evaporare* in misura maggiore o minore a seconda della loro natura, cioè della minore o maggiore entità delle forze che tengono unite nel liquido le particelle.

Consideriamo il fenomeno con un certa dettaglio: un liquido è costituito da particelle in moto che, fissato un certo valore della temperatura, hanno una determinata velocità media e quindi una determinata energia cinetica media; sappiamo [4-5] che questi *valori medi* esistono in conseguenza della distribuzione statistica di valori della velocità e quindi dell'energia cinetica delle particelle, e pertanto nel liquido esistono particelle con energia cinetica superiore e altre con energia cinetica inferiore alla media.

Perché una particella si allontani dalla massa di liquido di cui fa parte, cioè evapori, è necessario che essa abbia energia sufficiente per sottrarsi all'azione attrattiva delle altre particelle. Ovviamente saranno le particelle a più elevato

contenuto di energia cinetica (possiamo chiamarle più *calde* data la proporzionalità fra energia cinetica e temperatura [4-10]) quelle che con maggiore probabilità evaporeranno (9); se il vapore viene continuamente rimosso, e si è in condizioni adiabatiche, il liquido si raffredda (10).

Immaginiamo ora, ad una certa temperatura, mantenuta costante durante l'esperienza, di riempire parzialmente con un liquido un recipiente chiuso nel quale sia stato fatto precedentemente il vuoto; inizialmente un certo numero di particelle evaporano e stabiliscono una pressione gassosa al di sopra del liquido, che aumenta proporzionalmente al numero delle particelle *evaporate*; queste particelle gassose, nel loro moto caotico, hanno una certa probabilità di incontrare la superficie del liquido e ritornare così a far parte della massa liquida; dopo un certo tempo si stabilisce un equilibrio dinamico e il numero delle particelle che abbandonano la superficie del liquido diventa uguale al numero delle particelle che nello stesso tempo vi ritornano.

La pressione gassosa corrispondente a questo equilibrio liquido-vapore, alla temperatura fissata, si chiama *pressione* di *vapore saturo* o semplicemente *pressione* (o *tensione*) *di vapore* del liquido considerato, a quella temperatura; il suo valore è costante a temperatura costante (11).

---

(9) La superficie di un liquido immobile dà l'impressione di essere in uno stato di perfetta quiete, ma in realtà essa è animata da un caotico movimento molecolare; a *20 °C*, sotto vuoto, da *1 cm²* di superficie di acqua passano allo stato di vapore, in un secondo $\sim 10^{21}$ molecole H_2O; poiché *1 cm²* di superficie di acqua è costituito da $\sim 10^{15}$ molecole, una molecola resta in superficie, in media, circa *1* microsecondo *(1 μsec. = 10^{-6} secondi)*.

Per un liquido sottoposto alla pressione atmosferica, però, la situazione è meno dinamica perché le molecole dei gas dell'atmosfera rallentano tanto le molecole H_2O del vapore, che più che di velocità di evaporazione si deve parlare di velocità di diffusione del vapore stesso attraverso lo strato d'aria sovrastante la superficie del liquido.

(10) Ad esempio: l'acqua contenuta in un recipiente termicamente isolato collegato ad una pompa da vuoto congela in brevissimo tempo.

(11) L'affermazione che la pressione di vapore di un liquido è costante a temperatura costante è valida soltanto se la superficie del liquido può considerarsi praticamente piana, caso questo che è di gran lunga il più generale. Accenniamo però al fatto che la pressione di vapore di un liquido, a parità di temperatura, diminuisce all'aumentare del raggio di curvatura della superficie; la variazione della pressione di vapore con il raggio di curvatura è

5-10 Equazione di Clapeyron

Vediamo ora l'influenza di una variazione di temperatura sulla pressione dell'equilibrio liquido-vapore.

Lo studio di questo fenomeno porterà ad un risultato (l'equazione di Clapeyron) di validità generale per ogni tipo di equilibrio fra fasi diverse della stessa specie chimica, che sarà spesso richiamato nel seguito.

Si consideri un recipiente contenente un liquido in equilibrio col suo vapore, alla temperatura T e alla pressione P: poiché un sistema termodinamico costituito da una sola specie chimica è definito in ogni suo stato dalle due variabili intensive pressione e temperatura, per l'equilibrio liquido-vapore considerato, per il quale è $P_l = P_v$, $T_l = T_v$ è anche $\overline{G}_l = \overline{G}_v$ ([12]).

Se ora si operano variazioni infinitesime della pressione e della tempera-

---

un sottilissimo capillare) il valore della tensione di vapore diventa minore, ed il vapore tende a condensare a liquido su tale superficie *(condensazione capillare)*. Qualitativamente questi comportamenti si spiegano col fatto che in una superficie convessa o concava le interazioni fra le molecole che la costituiscono sono rispettivamente minori o maggiori che in una superficie piana, a causa dell'allontanamento o avvicinamento delle molecole (mostrato schematicamente in fig. a). Il fatto che la pressione di vapore delle goccioline sia, a parità di temperatura, maggiore della pressione di vapore dovuta ad una superficie liquida poco curva, ostacola la condensazione del vapore che inizialmente avviene appunto mediante formazione di minuscole goccioline. La condensazione di un vapor saturo, ad es. di vapor d'acqua, è favorita dalla presenza di particelle estranee (ad es. pulviscolo atmosferico) che fissano alla loro superficie, mediante legami di van der Waals, molecole d'acqua (polari), creando centri di condensazione su cui si depositano poi altre molecole di acqua, dando luogo a gocce macroscopiche, che successivamente coalescono. Questo tipo di condensazione prende il nome di *nucleazione* e consente, ad es., di provocare artificialmente la pioggia « seminando » nelle nubi opportuni microcristalli che fungono da centri di condensazione.

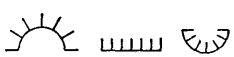


Fig. a

([12]) Nel passaggio liquido → vapore, le particelle si allontanano vincendo le forze che le tenevano unite nel liquido, e da ciò consegue un aumento di entalpia dovuto essenzialmente all'aumento di energia potenziale, e un aumento di entropia dovuto al fatto che il vapore è più *disordinato* [3-12] del liquido.

Il fatto che, in condizioni di equilibrio, nel passaggio liquido → vapore, il valore dell'energia libera molare non cambi $(\Delta G = G_v - G_l = 0)$ comporta (ricordando la relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) la esatta compensazione delle predette variazioni del fattore energetico e del fattore entropico $(\Delta H = T\Delta S)$.

tura, il sistema raggiunge un nuovo stato di equilibrio, infinitamente vicino al precedente, per il quale è $\overline{G}_l + d\overline{G}_l = \overline{G}_v + d\overline{G}_v$, e quindi anche

$$d\overline{G}_v = d\overline{G}_l \tag{1}$$

Ricordando che $G = H - TS$ [3-13] e che per definizione di entalpia [3-4] è $H = U + PV$, possiamo scrivere

$$G = U + PV - TS$$

da cui, per una variazione infinitesima di G, si ha:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \tag{2}$$

Se il processo è reversibile, e se l'unico lavoro che esso può compiere è del tipo P, V, per il 1° principio della termodinamica è $dU = dQ_{rev} - dL_{rev} = TdS - PdV$ (13) (a T e P costanti), e quindi $dU - TdS + PdV = 0$. Di conseguenza la (2) può scriversi

$$dG = VdP - SdT$$

che applicata alla (1) dà, con ovvio simbolismo (ricordando che la lineatura indica che ci si riferisce ad una mole),

$$\overline{V}_v dP - \overline{S}_v dT = \overline{V}_l dP - \overline{S}_l dT$$

Cioè, per il passaggio liquido → vapore, è

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}_v - \overline{S}_l}{\overline{V}_v - \overline{V}_l} \tag{3}$$

La differenza di entropia $S_v - S_l$ è misurabile (nota 36 di [3-9]) facendo evaporare reversibilmente alla temperatura T una mole di liquido, e misurando

(13) Si ricordi [3-9] che è $dQ_{rev} = TdS$ e che [3-3] $dL_{rev} = PdV$.

la quantità di calore a ciò necessaria; questa, per definizione di entalpia ([14]), è una *entalpia di evaporazione* ΔH_{ev} e quindi $\overline{S}_v - \overline{S}_l = \frac{\Delta H_{ev}}{T}$; la (3) allora può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ev}}{T\,(\overline{V}_v - \overline{V}_l)} \tag{4}$$

Ponendo in luogo della entalpia di evaporazione l'entalpia (ΔH) del generico passaggio di stato (ad es. di fusione), e in luogo di $\overline{V}_v - \overline{V}_l$ la differenza $(\Delta \overline{V})$ fra i volumi molari dei due stati di aggregazione fra cui avviene il passaggio di stato stesso (ad es. $\overline{V}_{liquido} - \overline{V}_{solido}$), la (4) può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \tag{4'}$$

Questa equazione, stabilita da B. Clapeyron (1834), è valida per ogni passaggio di stato o di fase di un sistema ad un componente.

Alcune lecite approssimazioni e limitazioni consentono di scrivere la (4) in modo più conveniente per essere applicata all'equilibrio liquido/vapore:

1) si ammette che il volume $\overline{V}_l$ sia trascurabile rispetto a $\overline{V}_v$ ([15]): cioè $\overline{V}_v - \overline{V}_l \cong \overline{V}_v$;

2) si applica al vapore l'equazione di stato del gas ideale, e si ottiene $\overline{V}_v = \frac{RT}{P}$;

3) si ammette che ΔH_{ev} si mantenga praticamente costante nel campo di temperatura che si considera.

In base alle approssimazioni 1), 2), 3), la (4) può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta H_{ev}}{RT^2}$$

([14]) Si ricordi [3-4] che $\Delta H = Q_p$, e che nella evaporazione di un liquido a temperatura costante la pressione di vapore si mantiene costante.

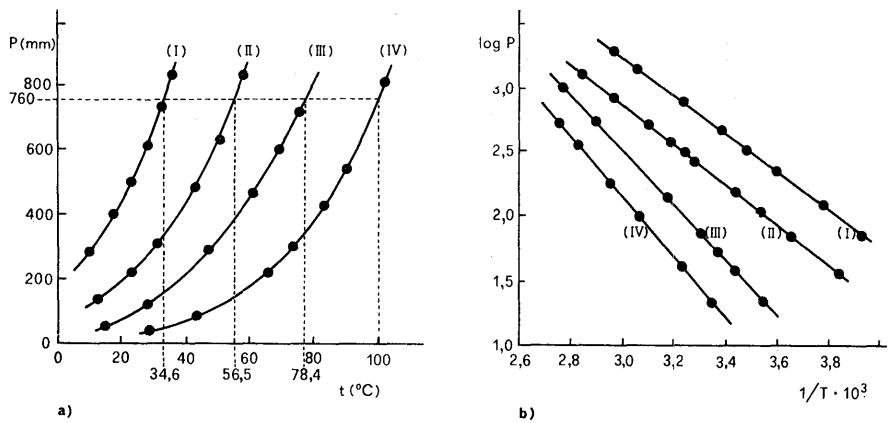
([15]) Ad es. a *100 °C* e *760 mm* una mole di acqua (18 g) occupa un volume di *~18 ml* se liquida, e di *~30700 ml* se allo stato di vapore.

che integrata, e passando ai logaritmi decimali ([16]), diventa:

$$log\ P = -\frac{\Delta H_{ev}}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + cost \qquad (5)$$

La (5) è l'equazione integrata di Clapeyron relativa al passaggio di stato liquido → vapore ([17]); essa mostra che all'aumento lineare della temperatura

Fig. 4 — Dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura per alcuni liquidi: etere etilico (I); acetone (II); alcool etilico (III); acqua (IV).



(a) Variazione della pressione di vapore P (in *mm Hg*) con la temperatura t *(°C)*.

(b) Variazione di *log P* con l'inverso della temperatura assoluta *(1/T)*. Nella scala del diagramma i valori di $1/T$ sono moltiplicati per un fattore 10^3.

([16]) $$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \int \frac{dT}{T^2}\ ; \qquad lnP = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \cdot \left(-\frac{1}{T}\right) + cost\ ;$$

$$log\ P = -\frac{\Delta H_{ev}}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + cost\ ;$$

([17]) La (5) è naturalmente valida anche per il passaggio di stato inverso vapore → liquido; è valida altresì per i passaggi di stato solido → vapore e vapore → solido.

corrisponde l'aumento logaritmico della pressione di vapore ([18]). Dalla retta $log\ P\ /\ 1/T$ ottenuta da misure sperimentali di tensione di vapore a temperature diverse, si può calcolare graficamente il valore ΔH_{ev} di un certo liquido poiché $-\dfrac{\Delta H_{ev}}{2{,}303 \cdot R}$ rappresenta la pendenza della predetta retta. Valori di ΔH_{ev} per un certo numero di sostanze sono riportati in tab. 6. In fig. 4 sono riportati andamenti della tensione di vapore con la temperatura per alcuni liquidi, nei diagrammi $log\ P\ /\ 1/T$ e P/t.

5-11 Equilibrio liquido/vapore in presenza di altri gas

Quanto detto finora circa l'equilibrio liquido/vapore, era riferito al caso di un liquido in equilibrio con una fase gassosa costituita soltanto dal suo vapore [5-9], e si è dimostrato che in queste condizioni, e a temperatura costante, il valore della pressione di vapore del liquido è determinato dalla natura del liquido e dalla temperatura. Ciò significa che se si realizzasse l'equi-

---

([18]) Ad un risultato analogo si arriva da tutt'altro punto di partenza: ad una temperatura T, le molecole di un liquido hanno una certa energia cinetica media, e le molecole che possono evaporare sono solo quelle che possiedono almeno una certa energia cinetica E, superiore alla media. Sappiamo, [4-5] che il numero delle molecole in queste condizioni è dato dalla $N_E = N\,e^{-E/RT}$, e poiché la tensione di vapore è proporzionale al numero di molecole che evaporano, sarà

$$P = A\,e^{-\frac{E}{RT}}$$

od anche

$$log\ P = -\frac{E}{2{,}303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + costante$$

equazione formalmente e concettualmente analoga alla (5).

A questo punto ci si potrebbe domandare perché, essendo giunti alla (5) in modo così rapido per via cinetica, si sia invece seguita, nel testo, la più lunga via termodinamica. La ragione di ciò sta nel fatto che mentre i risultati ottenuti studiando un equilibrio per via termodinamica sono sempre validi, quelli ottenuti studiando un equilibrio per via cinetica possono essere validi o non validi in quanto legati alle velocità e ai meccanismi con cui hanno luogo i singoli processi che nel loro insieme costituiscono l'equilibrio: in certi casi si verificano situazioni favorevoli delle velocità di tali processi ed i risultati cinetici e termodinamici coincidono, in altri casi ciò non avviene [16-5].

Pertanto ogni risultato di validità generale riguardante sistemi in equilibrio deve sempre essere ottenuto per via termodinamica.

librio liquido/vapore in un cilindro munito di pistone, mantenuto a temperatura costante, e si cercasse (mediante espansione o compressione) di diminuire o di aumentare il valore della pressione di vapore, nel primo caso evaporerebbe altro liquido, nel secondo condenserebbe una parte del vapore, e in ambedue i casi si tornerebbe al valore iniziale della pressione di vapore.

Si può però pensare di porre il liquido in un recipiente inizialmente non vuoto, ma pieno di un gas inerte ad una certa pressione: in tal caso si dimostra che la pressione di vapore del liquido, alla temperatura T, varia con la pressione del gas secondo la

$$ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\overline{V}_l (p_1 - p_2)}{RT} \qquad (6)$$

ove P_1, P_2 sono i valori della pressione di vapore del liquido alle pressioni p_1, p_2 del gas, ammesso che la miscela gas + vapore si comporti come gas ideale. L'applicazione della (6) a casi concreti dimostra che l'influenza della pressione esterna è tanto piccola ($\sim 0{,}1\%$, a condizioni ambiente) che in pratica può ossere ignorata ([19]).

Pertanto negli equilibri liquido/vapore non si tiene conto, in prima approssimazione, della presenza di altri gas nella fase vapore (sempreché, beninteso, tali gas non reagiscano con la specie chimica di cui si considera l'equilibrio liquido/vapore).

5-12 Temperatura di ebollizione

Allorché aumentando la temperatura di un liquido la sua tensione di vapore raggiunge il valore della pressione che insiste sulla superficie del liquido stesso (pressione esterna), il liquido *bolle*; la temperatura a cui ciò si verifica è detta

([19]) Ad esempio: la pressione di vapore dell'acqua (in recipiente inizialmente vuoto) a $50\,°C$ è $P = 0{,}122$ *atm.*; si vuol calcolare, mediante la (6), la pressione di vapore dell'acqua a $50\,°C$ sotto la pressione di 1 *atm.* di aria.

Considerando il termine di passaggio dai logaritmi naturali a quelli decimali, ed essendo il volume molare dell'acqua $\overline{V}_l = 18$ *cc.* è

$$log \frac{0{,}122}{x} \cong \frac{0{,}018 \cdot (-1)}{2{,}30 \cdot 0{,}0820 \cdot 323{,}16}$$

da cui $x = 0{,}1221$ *atm.*, con una variazione percentuale della pressione di vapore inferiore allo 0,1%.

temperatura di ebollizione, ed il suo valore ovviamente dipende dalla pressione esterna. L'ebollizione è caratterizzata dalla formazione di *bolle* di vapore nella massa del liquido, e perché ciò avvenga è necessario che la pressione all'interno delle bolle sia uguale (in pratica un poco superiore) alla pressione che insiste sul liquido, cioè alla pressione esterna.

Tabella 6 - Entalpie *(calori latenti)* ed entropie molari di evaporazione, alla temperatura di ebollizione, di alcune specie chimiche.

Specie chimica	Temperatura ebollizione (°C)	ΔH_{ev} (Kcal/M)	ΔS_{ev} (cal/gradi·mole)
Idrogeno (H_2)	– 252,5	0,22	10,6
Ossigeno (O_2)	– 183,0	1,63	18,1
Ammoniaca (NH_3)	– 33,35	5,56	23,2
Anidride solforosa (SO_2)	– 10,0	6,07	21,4
Cloroformio ($CHCl_3$)	61,2	7,05	21,0
Alcool metilico (CH_3OH)	64,96	8,41	24,8
Alcool etilico (C_2H_5OH)	78,5	9,38	26,7
Acqua (H_2O)	100	9,72	26,0
Acido acetico (CH_3COOH)	118,5	5,81	14,8

(I valori ΔS_{ev} sono calcolati mediante la $\Delta S_{ev} = \Delta H_{ev}/T$, ove T è la temperatura assoluta di ebollizione).

Convenzionalmente la *temperatura di ebollizione* di un liquido è data per una pressione esterna di *760 mm* di mercurio (1 atmosfera).

In fig. 4a è stata tracciata la retta $P = 760$ *mm*, ed i punti di intersezione di questa con le curve P/t, relative alle diverse specie chimiche, indicano le rispettive temperature di ebollizione.

La pressione di vapore di un liquido può misurarsi con vari metodi: il più semplice è quello di introdurre una piccola quantità del liquido in esame nella parte vuota di una canna barometrica: l'abbassamento della colonna di mercurio dovuto alla pressione che si stabilisce sopra di essa per l'evaporazione di una parte del liquido, misura, all'equilibrio, il valore della tensione di vapore *(P)* del liquido stesso, alla temperatura dell'esperienza.

Una misura più esatta della pressione di vapore è realizzata per mezzo dell'*isoteniscopio,* schematizzato in fig. 5; in *A* viene posto il liquido di cui si vuol determinare la tensione di vapore ad una temperatura prefissata (mante-

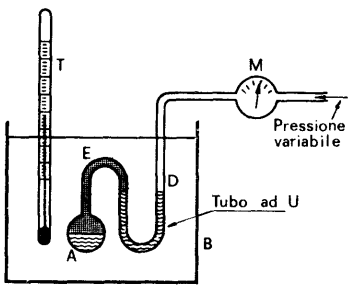


Fig. 5 — Apparecchio per la misura della pressione di vapore di liquidi, a temperatura costante (isoteniscopio).

nuta costante dal termostato *B*) e misurata dal termometro *T*; nel tubo ad *U* viene poi posto altro liquido uguale a quello contenuto in *A*. Sulla superficie *D* è possibile esercitare dall'esterno una pressione variabile, mediante la quale si mantiene allo stesso livello il liquido nei due bracci del tubo ad *U*; il valore della pressione esercitata in *D*, e letta sul manometro *M*, è uguale alla tensione di vapore del liquido posto in *A*, e che insiste sulla superficie *E*.

6 - Passaggi di stato e diagrammi di stato

Premessa

Si è già detto che una sostanza può presentarsi in più stati di aggregazione, ciascuno dei quali ha un ben definito campo di stabilità: così, ad esempio,

Fig. 1 — Passaggi di stato
(Per lo più il passaggio vapore → liquido viene indicato col nome *condensazione,* riservando quello *liquefazione* al passaggio gas → liquido (per la differenza fra vapore e gas v. [4-21]).

l'acqua sottoposta alla pressione di una atmosfera è stabile in forma solida (ghiaccio) per temperature $\leq 0\ ^{\circ}C$, in forma liquida per temperature comprese fra 0 e $100\ ^{\circ}C$, e in forma gassosa per temperature $> 100\ ^{\circ}C$.

Non sempre le sostanze possono però esistere in tutti e tre gli stati di aggregazione: così riscaldando l'azotidrato di piombo $Pb(N_3)_2$, ad esempio, esso esplode (a $350\ ^{\circ}C$) prima di fondere.

Ogni passaggio da uno stato di aggregazione ad un altro implica uno scambio di energia con l'esterno.

Nello schema di fig. 1 sono riportati i nomi dei possibili passaggi di stato, che ora illustreremo singolarmente.

6 - 1 Fusione, evaporazione *(solidificazione, condensazione).*

Prendiamo in esame i fenomeni che si verificano durante il progressivo riscaldamento di un solido che, almeno nel campo di temperatura a cui viene condotta l'esperienza, non subisce alterazioni chimiche.

Un solido (ad esempio ghiaccio) viene posto in un adatto apparecchio che

gli fornisce quantità note di calore, e che ne registra in modo continuo la temperatura (1).

Si opera in recipiente chiuso da un pistone, mantenuto a pressione costante, ad esempio alla pressione atmosferica, e si riporta su un diagramma la temperatura della specie chimica (H_2O) in funzione delle successive quantità di calore fornite, o (vedi nota 1) dei successivi tempi di riscaldamento; si ottiene un diagramma (isobaro) del tipo riportato in fig. 2, che ora illustreremo con un certo dettaglio.

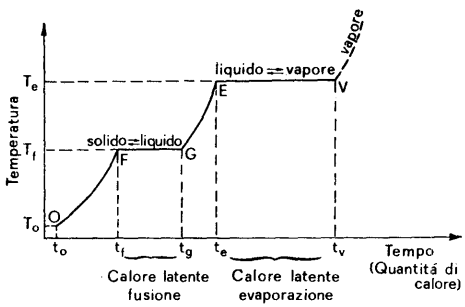


Fig. 2 — Diagramma isobaro di riscaldamento del ghiaccio con passaggi di stato solido → liquido → vapore.

Tratto OF.

Durante il tempo di riscaldamento $t_0 \rightarrow t_f$ la temperatura del solido aumenta da T_0 a T_f e corrispondentemente aumenta l'energia cinetica delle sue particelle [4-10]. La pendenza del tratto OF è determinata, ceteris paribus (2), dal valore del calore specifico del solido riscaldato: tanto minore è tale valore, tanto maggiore è la pendenza predetta.

(1) La temperatura può essere misurata, ad esempio, mediante una pinza termoelettrica (nota 3 di [4-4]), e il calore può essere fornito mediante un'opportuna resistenza elettrica percorsa da una corrente nota e costante che eroga, nell'unità di tempo, una quantità di calore anch'essa nota e costante; in queste condizioni la quantità di calore fornita, a partire dal tempo zero, è proporzionale al tempo.

Se si dispone di un apparato registratore costituito da un foglio di carta che scorre con velocità costante (asse dei tempi, cioè delle quantità di calore) e da una punta scrivente che poggia sul foglio e che si muove perpendicolarmente al senso di scorrimento della carta, con escursioni proporzionali alla differenza di potenziale generata dalla pinza termoelettrica con cui viene registrata la temperatura (asse delle temperature), si ottiene direttamente il diagramma di riscaldamento o di raffreddamento (del tipo di fig. 2).

(2) Stessa velocità di riscaldamento, stesso apparato sperimentale, stessa quantità di sostanza.

Tratto FG.

Alla temperatura T_f corrispondente al punto F l'energia cinetica media delle particelle che costituiscono il reticolo del solido raggiunge il valore necessario per provocare la rottura del reticolo, ed il solido comincia a fondere: T_f è la *temperatura di fusione* del solido. Fornendo ulteriormente calore al sistema solido/liquido (da t_f a t_g), non si nota aumento di temperatura, cioè di energia cinetica, perché l'energia termica fornita è usata per rompere i legami reticolari del solido ([3]), cioè, in ultima analisi, per aumentare l'energia potenziale del sistema.

Poiché questa quantità di calore legata al passaggio di stato solido/liquido, non provoca aumento della temperatura del corpo che la riceve, ad essa è attribuito l'aggettivo *latente*. Si parla così di *calore latente di fusione* ([4]), che, se riferito ad una mole di solido che passa allo stato liquido, prende il nome di *calore latente molare di fusione;* se la fusione avviene a pressione costante, questi calori latenti di fusione sono entalpie di fusione (ΔH_{fus}). Valori ΔH_{fus} di alcune sostanze sono riportati in tab. 1, assieme ai valori delle entropie di fusione ([5]).

Tratto GE.

Nelle condizioni sperimentali rappresentate dal punto G tutto il solido è fuso, ed il sistema è costituito da solo liquido; continuando a fornire calore si ha ora di nuovo aumento dell'energia cinetica media delle particelle del liquido, e quindi della temperatura, fino al valore T_e al quale il liquido inizia a bollire: T_e è la *temperatura di ebollizione* [5-12].

La pendenza del tratto GE, come si è detto a proposito della pendenza del tratto OF, dipende dal valore del calore specifico del liquido.

([3]) Si spende, nella fusione, una parte dell'*energia reticolare* che si era guadagnata nella formazione del reticolo (« una parte » perché *l'energia reticolare* è relativa al passaggio dallo stato gassoso allo stato solido [2-11], mentre nella fusione si passa dallo stato solido a quello liquido).

([4]) Così come si parlerebbe di *calore latente di solidificazione* se il diagramma fosse percorso in senso inverso, cioè raffreddando il sistema liquido fino a solidificazione.

([5]) Nei passaggi di stato reversibili, i valori delle entropie sono calcolabili a partire da quelli delle entalpie; così nel caso della fusione

$$\Delta S_{fus} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\textit{calore latente di fusione}}{\textit{temperatura assoluta di fusione}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

Tabella 1 - Valori del calore latente (o entalpia) molare di fusione e dell'entropia molare di fusione di alcune specie chimiche.

Sostanza	Temperatura di fusione (°C; $p=1$ atm)	ΔH_{fus} (Kcal/M)	$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$ (cal/grado·mole)
Nichel (Ni)	1435	3,30	1,9
Rame (Cu)	1083	3,11	2,3
Alcool metilico (CH_3OH)	− 97	0,53	3,0
Acqua (H_2O)	0	1,44	5,3
Cloruro di sodio (NaCl)	804,3	7,31	6,7
Alcool etilico (C_2H_5OH)	− 114,4	1,15	7,2
Iodio (I_2)	113,7	2,97	7,6
Ammoniaca (NH_3)	− 75	1,84	9,2
Acido acetico (CH_3COOH)	16,6	2,68	9,2
Bromo (Br_2)	− 7,3	2,59	9,7

Tratto EV.

Alla temperatura T_e corrisponde una energia cinetica media delle particelle sufficiente a rompere i legami che tengono unite le molecole nel liquido, e questo *bolle*. Continuando a fornire calore prosegue l'ebollizione, si mantiene costante la temperatura, evapora sempre nuovo liquido e le particelle che passano nella fase vapore aumentano la loro entropia e la loro energia potenziale ma non quella cinetica (temperatura costante). Corrispondentemente al punto V tutto il liquido è evaporato, ed il tratto successivo a V, tratteggiato nel diagramma, rappresenta l'aumento della temperatura del vapore conseguente al progressivo riscaldamento.

Il calore necessario alla evaporazione di una mole di liquido prende il nome di *calore latente molare di evaporazione,* e, a pressione costante, è una *entalpia molare di evaporazione.*

In tab. 6 di [5-12] sono riportati valori delle entalpie molari di evaporazione di alcune specie chimiche (6).

L'influenza della pressione sulla temperatura del generico passaggio di stato è

(6) Quanto è stato detto per fusione ed evaporizzazione è ovviamente valido anche per solidificazione e condensazione; si tratta di raffreddare invece di riscaldare, di partire cioè da vapore ad una temperatura superiore a T_e (fig. 2), e di arrivare a ghiaccio alla temperatura T_0. I diagrammi ottenuti variando la temperatura nei due sensi, nelle opportune condizioni sperimentali, si sovrappongono.

regolata dall'equazione di Clapeyron che noi abbiamo ricavato [5-10] per l'equilibrio liquido-vapore saturo, ma che è valida, come si è detto, per ogni tipo di cambiamento di stato o di fase. La predetta equazione, scritta sotto la forma (4') di [5-10],

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \qquad (1)$$

ci consente di trarre importanti conclusioni circa l'influenza della pressione (P) sul valore della temperatura (T) di un cambiamento di stato al quale sia legato un certo calore latente (ΔH) ed una certa variazione di volume (ΔV).

Indicando con v_s il volume di una certa quantità di una specie chimica allo stato solido e con v_l quello del relativo volume allo stato liquido, consideriamo, nella fusione di un solido, i due casi

$$v_l > v_s \qquad (\Delta V > 0)$$

$$v_l < v_s \qquad (\Delta V < 0)$$

Nella (1) T e ΔH sono sempre maggiori di zero: T perché la temperatura assoluta non ha valori negativi, e ΔH perché il calore latente di fusione è sempre acquistato dal sistema; pertanto se è $\Delta V \gtrless 0$, sarà anche $\frac{\Delta P}{\Delta T} \gtrless 0$. Il significato fisico di quanto ora detto è il seguente:

a) se nella fusione la specie chimica aumenta di volume $(\Delta V > 0)$, ad un aumento di pressione corrisponde un aumento del valore della temperatura di fusione: ciò significa che la fusione avviene più difficoltosamente, cioè che l'aumento di pressione ostacola la fusione;

b) se nella fusione la specie chimica diminuisce di volume, con ragionamento analogo a quello fatto in a) si conclude che la temperatura di fusione diminuisce al crescere della pressione, cioè che l'aumento di pressione favorisce la fusione (questo caso (H_2O, Sb, Bi) è assai raro).

In base alla (1) è facile stabilire l'influenza della pressione sulla temperatura di un dato cambiamento di stato.

6-2 Liquefazione

In fig. 3 sono riportate, come tipico esempio di isoterme P, V di un gas reale, alcune isoterme relative alla anidride carbonica; tali isoterme presentano

due diversi andamenti a secondo che la temperatura cui si riferiscono sia al di sotto o al di sopra della temperatura critica della CO_2 ($T_{cr} = 31{,}01\ ^oC$). Al di sopra della temperatura critica le isoterme hanno un andamento che si avvicina tanto più a quello di una iperbole (caso del gas ideale) quanto più elevata è la temperatura, mentre al di sotto denunciano liquefazione della CO_2.

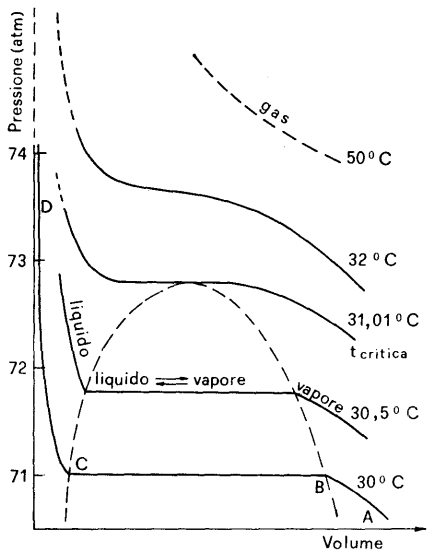


Fig. 3 — Isoterme P, V della anidride carbonica.

Illustriamo, ad esempio, l'isoterma a *30 °C*: comprimendo con continuità la CO_2 inizialmente la curva pressione/volume segue l'andamento *AB*, normale per un gas che viene compresso, e in *B* la CO_2 comincia a liquefare; da questo punto (e fino a *C*), continuando a comprimere, il volume continua a diminuire ma la pressione si mantiene costante (a *71 atm*) perché il sistema è costituito da liquido in presenza del suo vapor saturo ([7]). In *C* tutta la CO_2 è liquefatta e

([7]) Immaginiamo che la CO_2 sia contenuta in un cilindro munito di stantuffo: nell'*intervallo* $B \rightarrow C$ (fig. 3) abbassando il pistone si ha un aumento istantaneo di pressione, ma subito liquefa la quantità di CO_2 necessaria per ristabilire l'equilibrio liquido/vapore cioè la pressione di *71 atm*; se si procedesse nel senso $C \rightarrow B$, cioè si sollevasse il pistone, si avrebbe una iniziale diminuzione di pressione seguita subito da evaporazione di CO_2 nella quantità necessaria per riportare il sistema ancora all'equilibrio, cioè ancora alla pressione di *71 atm*.

A temperatura costante e all'equilibrio ogni vapore in presenza del suo liquido costituisce un sistema a pressione costante, indipendentemente da ogni variazione di volume.

non esiste più CO_2 vapore; continuando a comprimere, poiché il liquido CO_2, come tutti i liquidi, è assai poco compressibile, a piccolissime variazioni del volume corrispondono elevatissime variazioni della pressione.

6-3 Sublimazione e brinamento

Anche i solidi, come i liquidi, possiedono una pressione di vapore che viene indicata come *pressione di sublimazione* e che varia con la temperatura secondo l'equazione di Clapeyron [5-10]; i valori delle *pressioni di sublimazione* sono generalmente assai piccoli, perché le energie di legame nei solidi sono, di norma, di entità assai maggiore che nei liquidi.

Soltanto pochi solidi molecolari nei quali i valori delle energie di legame fra le molecole sono modesti [5-4] possiedono una *pressione di sublimazione* apprezzabile anche a temperatura non elevata. In via teorica tutti i solidi, appunto perché tutti possiedono una *pressione di sublimazione* sia pure di valore bassissimo, sono in grado di sublimare.

Tuttavia in pratica si dice che un solido sublima quando il passaggio solido $\rightarrow$ vapore avviene con rapidità, cioè quando la *pressione di sublimazione* del solido è abbastanza elevata: così lo iodio alla temperatura di *110 °C* ha una *pressione di sublimazione* di *80 mm* di mercurio, e pertanto a questa temperatura (e sotto una pressione di vapore di iodio non superiore ad *80 mm*) esso passa con rapidità allo stato di vapore.

I solidi che sublimano possono anche fondere, purché durante il riscaldamento la pressione sovrastante sia mantenuta, ad ogni temperatura, maggiore della relativa *pressione di sublimazione*: così lo iodio fonde a *113,7 °C* alla pressione di *1 atmosfera*.

Il *brinamento* ([8]), passaggio dello stato di vapore a quello solido, è il passaggio inverso della *sublimazione*, così come la condensazione di un vapore è il passaggio inverso della evaporazione di un liquido; per il brinamento valgono le considerazioni fatte per la sublimazione.

([8]) Il nome *brinamento* dato a questo cambiamento di stato vuol richiamare il fenomeno naturale di formazione della brina (passaggio del vapor d'acqua contenuto nell'atmosfera direttamente a ghiaccio, nelle opportune condizioni di temperatura e di pressione; tali condizioni risultano dalla fig. 4).

6-4 Diagrammi di stato di specie chimiche pure

Abbiamo già accennato al fatto che una sostanza (a meno che non si decomponga) può presentarsi in stati di aggregazione diversi per differenti, opportuni valori di temperatura e di pressione.

Il diagramma di stato di una specie chimica consente:

a) di conoscere, in funzione della temperatura e della pressione, i campi di esistenza di ciascuno stato di aggregazione della specie chimica considerata;

b) di definire le condizioni necessarie alla coesistenza in equilibrio di più stati di aggregazione di essa.

Qualche esempio chiarisce quanto detto.

6-5 Diagramma di stato dell'acqua

Si immagini di riempire parzialmente con acqua un recipiente trasparente, chiuso, munito di termometro e di manometro, nel quale sia stato fatto precedentemente il vuoto, e di raffreddare poi il recipiente, ad es a $-60\ °C$, temperatura a cui l'acqua è presente negli stati solido e vapore.

Si forniscano ora piccole successive quantità di calore, attendendo ogni volta che sia raggiunto l'equilibrio per misurare temperatura e pressione; man mano che somministrando calore aumenta la temperatura, il sistema, inizialmente costi-

Tabella 2 - Valori della pressione di vapore di H_2O *fra* $-60\ °C$ *e* $374{,}1\ °C$ (quest'ultima è la temperatura critica)

T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)	T (°C)	P (atm)
−60	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	10	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	125	2,29
−50	$3{,}95 \cdot 10^{-5}$	20	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	150	4,70
−40	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	30	$4{,}19 \cdot 10^{-2}$	175	8,81
−30	$3{,}76 \cdot 10^{-4}$	40	$7{,}28 \cdot 10^{-2}$	200	15,34
−25	$6{,}26 \cdot 10^{-4}$	50	$1{,}22 \cdot 10^{-1}$	225	25,16
−20	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	60	$1{,}97 \cdot 10^{-1}$	250	39,24
−15	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$	70	$3{,}08 \cdot 10^{-1}$	275	58,67
−10	$2{,}57 \cdot 10^{-3}$	80	$4{,}67 \cdot 10^{-1}$	300	84,79
− 5	$3{,}95 \cdot 10^{-3}$	90	$6{,}92 \cdot 10^{-1}$	350	163,19
0,01	$6{,}03 \cdot 10^{-3}$	100	1	374,1	218

tuito da solido/vapore, si trasforma in liquido/vapore e infine, raggiunta la temperatura critica *(374,1 °C)* scompare la separazione fra queste due fasi e risulta costituito dalla sola fase critica [4-21]: si ottiene così una serie di valori di temperatura e di pressione, ad es. quelli riportati in tab. 2.

Si faccia ora una ulteriore serie di esperienze consistenti nel misurare la temperatura di fusione del ghiaccio sotto pressioni crescenti applicate mediante un pistone; si ottengono, ad esempio, i dati riportati in tab. 3.

Tabella 3 - Valori della temperatura di fusione del ghiaccio al variare della pressione esercitata dall'esterno sul sistema.

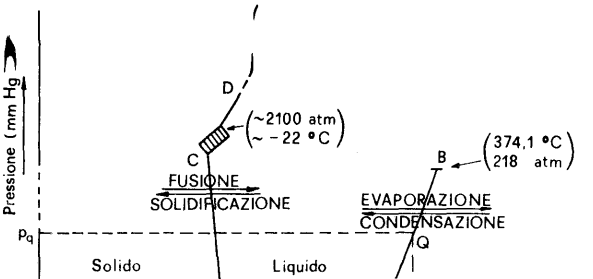
Pressione *(atm)*	Temperatura *(°C)*
1	*0*
290	*– 2,0*
580	*– 4,8*
870	*– 7,6*
1.160	*– 10,4*
1.450	*– 13,0*
1.740	*– 17,5*
2.030	*– 21,0*
~ 3.500	*~ – 16*
~ 20.000	*~ 100*
~ 40.000	*~ 190*

Con i dati delle tabb. 2 e 3 si può costruire un diagramma del tipo di quello riportato in fig. 4 (9), che ora illustreremo con un certo dettaglio.

Linea AO (tracciata in base ai dati della prima colonna della tab 2): rappresenta la variazione della pressione di vapore del ghiaccio con la temperatura; essa può avere inizio dai dintorni dello zero assoluto e cessa con la fusione del ghiaccio *(0,01 °C)* (10); il suo andamento segue l'equazione di Clapeyron

(9) L'asse delle pressioni del diagramma di fig. 4, presenta delle parti tratteggiate perché il diagramma non è in scala; infatti non è possibile riportare con chiarezza in una stessa scala tutti i valori di pressione dati nelle tabb. 2, 3 che vanno da centomillesimi di atmosfera a migliaia di atmosfere. Analogamente per l'asse delle temperature.

(10) Si ricordi che l'esperienza è condotta in recipiente chiuso e inizialmente vuoto: è in queste condizioni che il ghiaccio fonde a *+0,01 °C,* temperatura cui corrisponde una pressione di vapore di *4,58 mm* di mercurio (fig. 4).


Pressione (mm Hg)
D
(~2100 atm
~ - 22 °C)
C
FUSIONE
SOLIDIFICAZIONE
B
(374,1 °C
218 atm)
EVAPORAZIONE
CONDENSAZIONE
p_q
Q
Solido
Liquido

mm di pressione e rappresenta la variazione della temperatura di fusione del ghiaccio con la pressione esercitata dall'esterno sul sistema. Come visto nei due casi precedenti, ogni punto della *OCD* individua una coppia di valori P, T che rappresentano condizioni di temperatura e pressione a cui possono coesistere in equilibrio ghiaccio ed acqua. Le pendenze della linea *OCD*, esagerate in figura per renderle evidenti, mostrano che la temperatura di fusione del ghiaccio diminuisce con l'aumentare della pressione fino a $\sim$ *2100 atm* (tratto *OC*), e aumenta poi con l'aumentare della pressione, per pressioni superiori a $\sim$ *2100 atm* (tratto *CD*).

Questo comportamento è conseguenza del fatto che al di sotto di $\sim$ *2100 atm* il ghiaccio (ghiaccio I) ha densità minore dell'acqua, mentre per pressioni superiori alle *2100 atm* si hanno trasformazioni strutturali del ghiaccio I in altri tipi di ghiaccio, tutti a densità maggiore di quella dell'acqua ([12]).

Pertanto la variazione di volume legata alla fusione del ghiaccio $\Delta V = V_{liq} - V_{sol}$, è negativa per pressioni < 2100 *atm* e positiva per pressioni > 2100 *atm*; per la (1) si ha:

$$\begin{aligned} &\text{per} \quad \Delta V < 0 \quad \text{è} \quad \frac{dP}{dT} < 0 \\ &\text{per} \quad \Delta V > 0 \quad \text{è} \quad \frac{dP}{dT} > 0 \end{aligned} \qquad (2)$$

Le (2) rendono conto dell'opposta influenza della pressione sulla temperatura di fusione del ghiaccio al di sopra e al di sotto di *2100 atm*, mostrata dalle opposte pendenze delle linee *OC* e *CD* del diagramma di fig. 4.

Nel campo di pressione inferiore a *2100* atmosfere il ghiaccio fonde tanto più facilmente quanto maggiore è la pressione a cui è assoggettato, mentre per pressioni superiori a *2100 atm* la fusione è ostacolata dall'aumento di pressione ([13]).

([12]) Ghiaccio I: densità $= 0{,}92$; ghiaccio II: $d = 1{,}02$; ghiaccio III: $d = 1{,}04$; ghiaccio V: $d = 1{,}06$; ghiaccio VI: $d = 1{,}09$. (Il ghiaccio IV, inizialmente citato da G. Tamman, si è dimostrato essere uno stato non stabile).

([13]) La temperatura di fusione del ghiaccio rappresenta anche la temperatura di solidificazione dell'acqua, e pertanto quanto detto per il primo caso è estensibile anche al secondo. Nella solidificazione dell'acqua ΔV è maggiore di zero per pressioni < 2100 *atm*, e minore di zero per pressioni > 2100 *atm*; ciò significa che fino a *2100 atm* l'aumento di pressione ostacola la solidificazione dell'acqua, e oltre tale pressione la favorisce. L'effetto della pressione sulla solidificazione dell'acqua è ovviamente opposto a quello riscontrato nel caso della fusione del ghiaccio.

A proposito della influenza della pressione sulla temperatura di fusione del ghiaccio, ricordiamo il *Principio di Le Chatelier* o *principio dell'equilibrio mobile* (H. Le Chatelier, 1888): se in un sistema in equilibrio viene variato il valore di un parametro che ha influenza sull'equilibrio, questo si modifica in modo da ostacolare tale variazione.

Si supponga ad es. che in un recipiente munito di pistone siano contenuti acqua e ghiaccio in equilibrio ad una certa temperatura t e ad una certa pressione p; se, mantenendo costante la temperatura t, la pressione p sul pistone viene aumentata a $p+\Delta p$, il ghiaccio fonde e il volume del sistema diminuisce causando così una diminuzione della pressione. Il sistema ha perciò reagito all'aumento della pressione con una modificazione (diminuzione di volume) che ha provocato a sua volta una diminuzione, sia pur piccola, della pressione stessa.

Ovviamente al di sopra di *2100 atm,* essendo il ghiaccio più denso dell'acqua, i fenomeni descritti si sarebbero svolti in senso opposto.

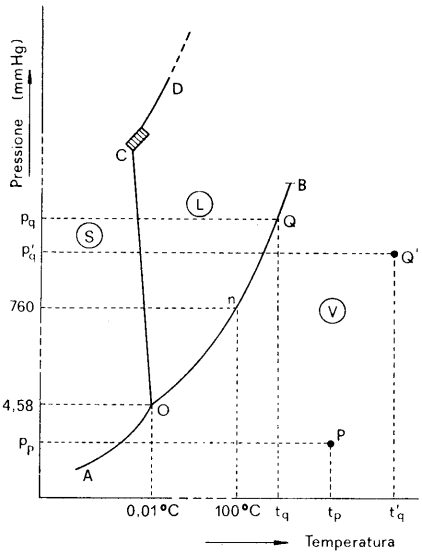


Fig. 5 — Diagramma di stato dell'acqua.

Dopo aver illustrato il significato delle linee *AO, OB, OCD* del diagramma della fig. 4, vediamo ora il significato del diagramma nel suo insieme.

Le tre linee *AO, OB, OC* (fig. 5) si incontrano nel punto *O,* che viene così ad individuare la sola coppia di valori p e t *(4,58 mm* e *0,01 °C)* in corrispon-

denza dei quali coesistono in equilibrio ghiaccio, acqua, vapore ([14]): il punto O viene indicato perciò col nome di *punto triplo.*

Lungo ogni linea OA, OB, OC coesistono le due fasi a ciascuna di esse adiacenti: il punto Q, ad esempio, (fig. 5) rappresenta un sistema costituito da acqua in equilibrio col suo vapore alla temperatura t_q e alla pressione p_q.

Le porzioni del piano P, T contrassegnate con le lettere S, L, V, rappresentano i campi di stabilità, rispettivamente, del ghiaccio, dell'acqua e del vapore: così il punto P rappresenta (fig. 5) un sistema costituito da vapor d'acqua alla temperatura t_p e alla pressione p_p.

Poiché ogni sistema in equilibrio costituito dalla sola specie chimica H_2O è rappresentato da un punto del diagramma di fig. 5, è possibile, in base a detto diagramma, prevedere lo svolgersi delle trasformazioni del sistema conseguenti a variazioni qualsiasi di temperatura e/o di pressione.

Un esempio chiarisce ciò: se la pressione p_q e la temperatura t_q del sistema rappresentato dal punto Q vengono portate rispettivamente ai valori p'_q e t'_q, il sistema nelle nuove condizioni di equilibrio è rappresentato dal punto Q'; ciò significa che le sopraddette variazioni di temperatura e di pressione hanno portato alla scomparsa della fase liquido (il punto Q' si trova nel campo di stabilità della fase vapore), e che quindi a temperatura t'_q e pressione p'_q l'H_2O è stabile soltanto sotto forma di vapore.

Se nel diagramma di fig. 5 tracciamo l'isobara a *760 mm*, essa interseca la linea OB nel punto n la cui ascissa determina il valore della temperatura di ebollizione dell'acqua ([15]), assunta per convenzione come *100 °C.*

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che la temperatura di *0 °C*, usata per la taratura dei termometri, è la temperatura del sistema in equilibrio acqua/ghiaccio/vapore a contatto con l'atmosfera alla pressione di *760 mm.*

In queste condizioni l'acqua è satura di aria, e pertanto la temperatura che si assume come *0 °C* è la temperatura di congelamento (nelle sopraddette condizioni sperimentali) non dell'acqua, ma dell'acqua satura di aria ([16]).

([14]) Questo equilibrio solido/liquido/vapore, come pure ogni equilibrio esistente fra ogni coppia di fasi (rappresentato da un punto delle linee OA, OB, OC), è un equilibrio *dinamico* e continuamente molecole H_2O vengono scambiate fra le fasi coesistenti.

([15]) Si ricordi che la temperatura di ebollizione di un liquido è, per definizione, quella a cui la pressione di vapore del liquido raggiunge la pressione di *760 mm* di mercurio [5-12].

([16]) Per quanto detto, il punto triplo ghiaccio/acqua satura di aria/vapor d'acqua + aria, non può essere rappresentato sul diagramma di fig. 5 che è il diagramma di stato della specie chimica H_2O (pura).

6-6 Diagramma di stato dell'anidride carbonica

Accenniamo ancora, come ulteriore esempio di diagramma di stato, a quello dell'anidride carbonica. Da tale diagramma (fig. 6) risulta che la CO_2 solida è in grado di sublimare a pressione ambiente perché la pressione corrispondente al suo punto triplo è di *5,1 atm*. Il diagramma di stato della CO_2 mostra anche che a temperatura ambiente la CO_2 può essere liquida soltanto a pressioni piut-

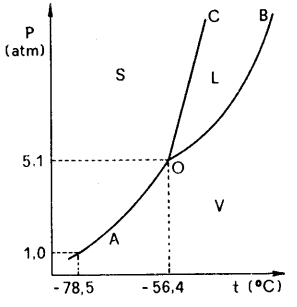


Fig. 6 — Diagramma di stato dell'anidride carbonica.

tosto elevate; nelle bombole la CO_2 è allo stato liquido, e l'ordine di grandezza della pressione entro di esse (cioè della pressione di vapore (P_v) della CO_2 liquida) è desumibile da questi dati: $P_{v(10°C)} = 44{,}4\ atm$; $P_{v(20°C)} = 56{,}5\ atm$; $P_{v(30°C)} = 71{,}1\ atm$; $P_{critica\ (31{,}1°C)} = 73\ atm$.

Infine la fig. 6 mostra che l'effetto della pressione sulla temperatura di fusione della CO_2 *solida* ([17]) (pendenza della linea OC) è opposto a quello visto nell'analogo caso del ghiaccio; ciò in accordo col fatto che la fusione della CO_2 porta ad un aumento di volume cui corrisponde $\Delta V > 0$ e quindi, per la (1), $\frac{dP}{dT} > 0$, mentre la fusione del ghiaccio porta ad una diminuzione di volume $(\Delta V < 0$ e $\frac{dP}{dT} < 0)$.

([17]) La CO_2 solida è la ben nota *neve carbonica* o *ghiaccio secco*: questa, come refrigerante, ha numerosi vantaggi rispetto al ghiaccio: produce temperature assai più basse (dalla fig. 6 si vede che a *1 atm* di pressione la temperatura del sistema solido/vapore è a circa $-78\ °C$), non forma liquido perché sublima, ed ha una capacità di raffreddamento maggiore del ghiaccio perché il suo calore latente di sublimazione $(\Delta H_{subl} = 6{,}1\ Kcal/M)$ è maggiore del calore latente di fusione del ghiaccio $(\Delta H_{fus} = 1{,}4\ Kcal/M)$.

7 - Le soluzioni

7 - 1 Generalità

Finora abbiamo trattato sempre di sistemi costituiti da un solo componente: nel diagramma di stato della CO_2, ad esempio, si avevano tre fasi (1), tutte costituite dal componente CO_2: CO_2 solida, CO_2 liquida, CO_2 gassosa.

Cominciamo ora lo studio di sistemi con più componenti, e iniziamo dai più semplici, costituiti da un'unica fase: le soluzioni.

Le soluzioni sono dispersioni omogenee (2) di due (o più) specie chimiche una nell'altra, in proporzioni variabili a piacere entro un campo finito di valori. Le particelle delle sostanze disperse hanno usualmente dimensioni dell'ordine di pochi Å (molecole, ioni, atomi) e non sono distinguibili con mezzi ottici. La soluzione più semplice è costituita da un'unica specie chimica come solvente e da un'unica specie chimica come soluto (ad es. zucchero sciolto in acqua), ma possono esistere soluzioni in cui il solvente è costituito da più specie chimiche fra loro solubili, ed i soluti sono più di uno (ad es. zucchero e cloruro di sodio sciolti in una miscela di acqua e acetone). Per semplicità noi ci riferiremo, per ora, soltanto a soluzioni costituite da un unico solvente e da un unico soluto.

E' d'uso chiamare solvente il componente della soluzione che si presenta

---

(1) Una fase, solida, liquida o gassosa, è una porzione percettibile di materia fisicamente e chimicamente omogenea (cioè che presenta le stesse proprietà fisiche e chimiche in ogni suo punto), che può essere costituita da una sola specie chimica (ad es. fase solida ghiaccio) o da più specie chimiche (ad es. fase gassosa aria). Sull'argomento si tornerà ampiamente nel seguito [10-2].

(2) La omogeneità di una fase va intesa in senso statistico, e quindi per volumi non estremamente piccoli; infatti se si ragiona su scala molecolare nessuna miscela omogenea può più essere considerata tale: in una soluzione acquosa di glucosio, ad esempio, un certo volume, sufficientemente piccolo, è occupato nella soluzione soltanto da una molecola di glucosio mentre un altro volume è occupato soltanto da una molecola d'acqua; si ha quindi, in questa scala molecolare, una ovvia inomogeneità della soluzione; data però la piccolezza dei volumi molecolari (dell'ordine del 10^{-22} cc), basta considerare un volume di soluzione appena percettibile per poterne affermare l'omogeneità (media).

nella stessa fase di questa, e soluto l'altro; per lo più il solvente è in quantità molecolarmente preponderante rispetto al soluto. Talvolta non è possibile fare differenza fra solvente e soluto: se si considera, ad esempio, una soluzione costituita da un ugual numero di molecole di acqua e di alcool etilico, può parlarsi indifferentemente di soluzione acquosa di alcool o di soluzione alcoolica di acqua, anche se, per abitudine, si preferisce la prima dizione.

Esistono molti tipi di soluzioni:

a) *Soluzioni gassose*: vengono usualmente indicate col nome di miscele gassose; si usa dire, ad esempio, che l'aria è una *miscela gassosa,* e non una *soluzione gassosa* ([3]).

b) *Soluzioni liquide*: possono essere costituite da:

1) gas disciolto in un liquido (esempio: ossigeno disciolto in alcool etilico);
2) liquido disciolto in un liquido (esempio: acetone disciolto in acqua);
3) solido disciolto in un liquido (esempio: acido palmitico disciolto in benzene).

c) *Soluzioni solide*: possono essere costituite da:

1) gas disciolto in un solido (esempio: idrogeno disciolto in palladio);
2) liquido disciolto in un solido (esempio: mercurio disciolto in cadmio);
3) solido disciolto in un solido (esempio: rame disciolto nell'argento).

Le soluzioni che presentano più interesse in una trattazione elementare sono quelle costituite da gas, liquidi, solidi disciolti nel solvente acqua, e solo queste verranno perciò esaminate con un certo dettaglio.

Al passaggio in soluzione di una specie chimica corrisponde, nelle soluzioni reali (vedremo in seguito il significato di *soluzione ideale*), la formazione di legami fra molecole (o atomi o ioni) del soluto e molecole (o atomi o ioni) del solvente ([4]); la formazione di questi legami non deve però provocare modifi-

---

([3]) Si è parlato delle proprietà di queste miscele gassose a proposito delle leggi dello stato gassoso [4-12].

([4]) Questa formazione di legami costituisce una vera e propria reazione, e prende il nome di *solvazione*. Un esempio evidente di solvazione (*acquazione* quando il solvente è l'acqua) si ha sciogliendo solfato di rame anidro ($CuSO_4$) in acqua: soluto e solvente sono separatamente incolori, ma la soluzione è colorata in azzurro per formazione di un *solvato* dello ione Cu^{2+} con 4 molecole d'acqua ($[Cu(H_2O)_4]^{2+}$).

cazioni chimiche permanenti né del soluto né del solvente ([5]) e deve essere possibile riottenere dalla soluzione, con mezzi fisici, soluto e solvente separati ed inalterati (ad es. rimuovendo il solvente per distillazione).

Diamo ora alcuni schemi dei meccanismi con cui una specie chimica passa in soluzione (ci riferiamo al solvente acqua) riservandoci di trattare nel seguito del capitolo la parte energetica del fenomeno.

7 - 2 Passaggio in soluzione acquosa di un solido ionico

Le molecole di acqua, dipolari [2-12], inizialmente si orientano attorno agli ioni che costituiscono la superficie del cristallo (fig. 1), con la parte negativa verso gli ioni positivi o la parte positiva verso gli ioni negativi; esse inde-

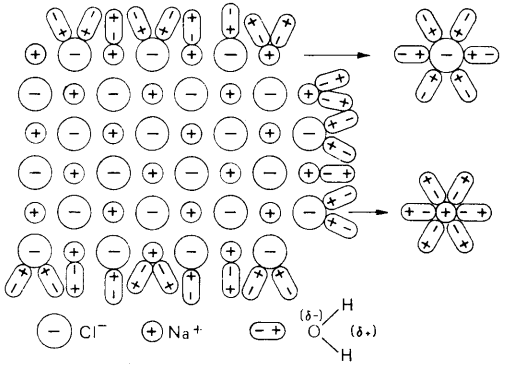


Fig. 1 — Passaggio in soluzione acquosa di un solido ionico.

boliscono così le forze coulombiane fra gli ioni e penetrano sempre più profondamente nel reticolo cristallino iniziando la formazione di solvati; interviene poi il fatto che l'acqua ha un elevato valore della costante dielettrica, e ciò contribuisce a indebolire ulteriormente i legami fra ioni e a separarli, portandoli, isolati e solvati, in soluzione.

([5]) E' corretto parlare di soluzione di cloruro di sodio in acqua, perché è possibile (ad esempio distillando la soluzione) separare inalterati i due componenti $NaCl$ ed H_2O; non sarebbe invece corretto parlare di soluzione di anidride solforica in acqua perché l'anidride solforica sciogliendosi reagisce con l'acqua per dare un composto stabile ($SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$).

Con questo meccanismo, regolato dalla legge di Coulomb ([6]), si può prevedere che in generale uno stesso cristallo ionico sarà tanto più solubile in un solvente quanto più questo sarà polare, perché con la polarità aumenta la capacità delle molecole di orientarsi attorno agli ioni (solvazione), ed aumenta la costante dielettrica.

7-3 Passaggio in soluzione acquosa di un solido molecolare

In questo caso fra molecole di soluto e molecole di solvente possono formarsi legami dipolari, legami di van der Waals, e, quando possibile, legami idro-

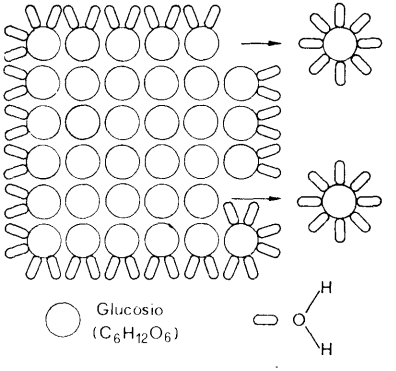


Fig. 2 — Passaggio in soluzione acquosa di un solido molecolare.

geno. Così, ad esempio, il glucosio $(C_6H_{12}O_6)$ posto in acqua passa in soluzione essenzialmente per la formazione di legami idrogeno (fig. 2) fra le molecole H_2O e gli atomi H ed O della molecola del glucosio [30-25].

7-4 Passaggio in soluzione acquosa di un gas

In questo caso si formano legami chimici assai deboli, e può addirittura pensarsi ad una distribuzione meccanica delle molecole di gas nel solvente. In

([6]) La legge di Coulomb $F = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{q \cdot q'}{r^2}$ consente di calcolare la forza (F) che agisce fra due cariche (q, q') poste ad una distanza r, in un mezzo di costante dielettrica ε. L'elevato valore della costante dielettrica dell'acqua ($\varepsilon_{(25\ C)} = 78{,}54$) riduce notevolmente le forze attrattive fra gli ioni in soluzione, ma riduce assai meno quelle fra gli ioni che, durante il passaggio in soluzione del cristallo, fanno ancora parte del reticolo; l'acqua infatti si insinua fra questi ioni in strato monomolecolare o poco più che monomolecolare, e in queste condizioni il valore della sua costante dielettrica (per ragioni sulle quali non è possibile soffermarsi) si riduce a poche unità.

alcuni casi, come per l'ossigeno sciolto in acqua, esistono sufficienti evidenze sperimentali per postulare la formazione di idrati anche a temperatura ambiente (ad es. dal tipo $O_2 \cdot H_2O$).

7-5 Amalgame

Le amalgame sono soluzioni di uno o più metalli (*Na, Ag, Au, Zn, Bi* etc.) nel mercurio e sono liquide se diluite, solide se concentrate. Nel passaggio in soluzione atomi di mercurio si legano ad atomi del metallo, formando aggruppamenti sufficientemente stabili per essere studiati.

* * *

Il passaggio in soluzione di una specie chimica in un solvente è per lo più un fenomeno assai complesso per il numero e la varietà delle interazioni solvente-soluto; queste interazioni sono tanto minori quanto più solvente e soluto hanno struttura molecolare simile (7).

7-6 Concentrazione delle soluzioni

La composizione quantitativa di una soluzione, cioè la sua *concentrazione* (detta anche *titolo*), viene espressa in unità diverse a seconda dello scopo per cui tale dato viene usato.

Le unità che esprimono la concentrazione di una soluzione possono essere divise in due gruppi:

a) unità basate sul rapporto peso soluto (8) / peso solvente;

b) unità basate sul rapporto peso soluto/volume soluzione.

Le più usate fra esse sono riunite nello specchietto seguente, e illustrate poi singolarmente (9).

---

(7) Ad es.: soluzioni benzene/toluene; tetracloruro di carbonio/tetracloruro di silicio; etc.

(8) Il peso del soluto può essere indicato in grammi, in moli, in grammi equivalenti.

(9) Nello specchietto e nella sua illustrazione, ci si riferisce, per chiarezza, a soluzioni contenenti un solo soluto; qualora in una soluzione fossero presenti più soluti (fra i quali non avvengano reazioni) ognuno avrebbe la sua concentrazione calcolata come se fosse l'unico soluto presente nella soluzione.

Unità di concentrazione	gruppo peso/peso	*Percentuale* (numero di grammi di soluto contenuti in 100 g di soluzione)
		Frazione molare (numero delle moli di soluto diviso numero totale delle moli che costituiscono la soluzione; moli totali = moli soluto + moli solvente)
		Molalità (numero di moli di soluto contenute in 1000 g di solvente)
	gruppo peso/volume	*Molarità* (numero di moli di soluto contenute in un litro di soluzione)
		Normalità (numero di grammi equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione)

La ragione per cui vengono usati più modi per esprimere la concentrazione di una soluzione riflette il fatto che della stessa soluzione possono essere studiate proprietà diverse: alcune di esse sono funzione, ad esempio, del rapporto fra numero di moli del soluto e numero di moli totali, e in tal caso la concentrazione della soluzione verrà indicata come frazione molare; altre proprietà sono funzione del numero di molecole di soluto contenute in un determinato volume di soluzione, e in tal caso la concentrazione verrà data in molarità; se la soluzione viene invece impiegata come reagente in una reazione, poiché in questo caso interessa conoscere [4-15] il numero di equivalenti contenuti in un dato volume di soluzione, la concentrazione di questa verrà data in normalità; etc.

Una soluzione di cui sia nota la concentrazione o *titolo,* viene indicata col nome di *soluzione titolata.*

Vengono ora brevemente illustrate le sopra indicate unità di concentrazione.

7-7 Composizione percentuale

Esprime il numero di grammi del soluto contenuti in *100 g* di soluzione (ad esempio: *2,5 g* di glucosio in *97,5 g* d'acqua costituiscono una soluzione acquosa di glucosio al 2,5%); è una unità di concentrazione poco significativa dal punto di vista chimico, per il quale interessa conoscere non il peso della specie chimica

ma il numero di moli o di equivalenti della specie in esso contenuto; è però usato di frequente, particolarmente in campo applicativo.

7-8 Frazione molare

Esprime il rapporto fra il numero di moli rispettivamente del soluto o del solvente e il numero di moli totali (moli solvente + moli soluto) ([10]).

7-9 Molalità

Esprime il numero di moli di soluto contenute in *1000 g* di solvente ([11]). Fissare il peso del solvente significa fissarne, noto il peso molecolare, il numero di moli, e pertanto la molalità ha il significato di un rapporto $\frac{\text{numero moli soluto}}{\text{numero moli solvente}}$ Essa viene indicata facendo seguire al valore numerico che la esprime una *m*

([10]) Esempio: *54,048 g* di glucosio *($C_6H_{12}O_6$; p.f. = 180,160)* vengono sciolti in *90,080 g* di acqua *(H_2O; p.f. = 18,016)*. Si voglia conoscere la frazione molare del soluto, e quella del solvente.

$$\text{numero moli } C_6H_{12}O_6 = \frac{54{,}048}{180{,}160} = 0{,}3$$

$$\text{numero moli } H_2O = \frac{90{,}080}{18{,}016} = 5$$

$$\text{frazione molare } C_6H_{12}O_6 = \frac{0{,}3}{5+0{,}3} = 0{,}0566$$

$$\text{frazione molare } H_2O = \frac{5}{5+0{,}3} = 0{,}9434$$

Naturalmente la somma delle frazioni molari è, per definizione, uguale all'unità:

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} + \frac{n_2}{n_1+n_2} = 1$$

([11]) Esempio: *g 0,500* di idrato sodico *(NaOH; p.f. = 40,01)* vengono sciolti in *100 g* d'acqua: si vuole conoscere la molalità della soluzione.

Numero di moli *NaOH* in *100 g* di solvente $= \frac{0{,}500}{40{,}01} = 0{,}01249 = 1{,}249 \cdot 10^{-2}$; in *1000 g* di solvente saranno quindi contenute $1{,}249 \cdot 10^{-1}$ moli di *NaOH*, e la soluzione è perciò $1{,}249 \cdot 10^{-1}$ *m*.

(minuscola). I valori di molalità più frequentemente usati nelle operazioni chimiche sono compresi fra 10^{-3} *m* e 10^{-1} *m*.

7-10 Molarità (o *Formalità* [4-13])

Esprime il numero di moli di soluto contenuto in un litro di soluzione ([12]). Volumi uguali di soluzioni di stessa molarità contengono ugual numero di molecole di soluto. La molarità (o formalità) di una soluzione viene indicata facendo seguire al valore numerico che la esprime una *M* (oppure una *F*). I valori di molarità più frequentemente usati nelle operazioni chimiche sono compresi fra 10^{-2} *M* e 10^{-1} *M*. Si consideri che poiché il volume di un liquido varia con la temperatura, varia con questa anche il valore della molarità di una soluzione; nelle usuali operazioni a temperatura ambiente non si tiene però conto di tali variazioni, che sono assai piccole.

7-11 Normalità

Esprime il numero di grammi equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione ([13]), e perciò volumi uguali di soluzioni di stessa normalità contengono uno stesso numero di equivalenti di soluto. La normalità di una soluzione viene indicata facendo seguire al valore numerico che la esprime una *N*. I valori di normalità più frequentemente usati in chimica sono compresi fra *0,1 N* ed *1 N* ([14]).

La normalità, come la molarità, varia con la temperatura, ma tanto poco [7-10] che nelle usuali operazioni non si tiene conto di tale variazione.

([12]) Esempio: una soluzione contiene *5,000 g* di $CaCl_2$ *(p.f. = 110,980)* in 1 litro. Il numero di moli contenuto in un litro è $\frac{5}{110,98} = 0,04504$ moli, e la soluzione è $4,504 \cdot 10^{-2}$ *M*.

([13]) Si voglia conoscere quanto H_2SO_4 è contenuto in un litro di soluzione $2,39 \cdot 10^{-1}$ *N* di H_2SO_4. Un equivalente di H_2SO_4 pesa $\frac{H_2SO_4}{2} = \frac{98,08}{2} = 49,04$ *g*. Un litro di soluzione $2,39 \cdot 10^{-1}$ *N* di H_2SO_4 deve perciò contenere $49,04 \cdot 0,239 = 11,72$ *g* di H_2SO_4.

([14]) La concentrazione di una soluzione è una grandezza intensiva [3-11]; la quantità di soluto (o di solvente) contenuto nella soluzione è una grandezza estensiva. Ad es. mescolando *100 cc* di soluzione *1 F* di *NaCl* con *100 cc* di soluzione *1 F* di *NaCl*, si ottengono *200 cc* di soluzione con concentrazione ancora *1 F*: la quantità di *NaCl* contenuta nei *200 cc* è invece la somma delle quantità contenute nelle due porzioni di soluzione che sono state mescolate.

7 - 12 Alcune osservazioni sulle soluzioni titolate

Le soluzioni più usate nelle operazioni chimiche e chimico fisiche sono quelle il cui titolo è dato in normalità o in molarità; diamo qui un cenno su come esse vengono preparate.

Occorre premettere che allorché una sostanza viene sciolta in un solvente, il volume della soluzione risultante è di norma diverso da quello del solvente puro iniziale (può essere, di poco, maggiore o minore, a seconda del tipo e dell'entità delle interazioni fra solvente e soluto); pertanto una soluzione, ad esempio *1 N,* di una sostanza in acqua, non può essere preparata sciogliendo un equivalente della sostanza in un litro di acqua, perché a soluzione avvenuta il volume della soluzione non sarebbe più un litro, e quindi, per la definizione di normalità, la soluzione non sarebbe esattamente *1 N.*

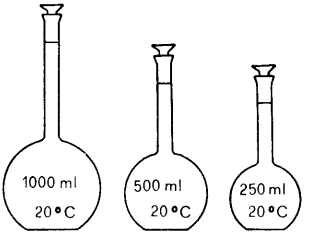


Fig. 3 — *Palloni tarati* per la preparazione di soluzioni titolate.

Vengono allora usati *palloni tarati,* cioè recipienti della forma mostrata in fig. 3, su ciascuno dei quali è indicato il valore del volume di liquido che esso contiene quando viene riempito (alla temperatura indicata) fino al segno inciso sul collo (i più comuni palloni tarati sono da 50, 100, 250, 500, 1000 ml).

Il procedimento per preparare, ad esempio, *500 ml* di soluzione acquosa *1 N* di una sostanza è il seguente:

1) Viene pesata una quantità di sostanza, pari a ½ grammo equivalente della specie chimica secca (privata cioè per riscaldamento ad adatta temperatura della eventuale H_2O che può aver assorbito dall'atmosfera).

2) Questa quantità di sostanza viene introdotta in un pallone tarato da *500 ml* con opportuna tecnica.

3) Si riempie parzialmente il pallone con acqua distillata si agita e si attende che la sostanza sia passata in soluzione.

4) Si aggiunge acqua distillata fino a portare il menisco del liquido tangente al segno (questa operazione viene indicata con le frasi *portare a volume* o *portare al segno*).

Si è così ottenuta la richiesta soluzione *1 N* che contiene, in accordo con la definizione, 1 grammoequivalente di sostanza in 1 litro di soluzione. Se si fosse voluto preparare una soluzione *1 M*, l'unica differenza sarebbe stata nel fatto che la quantità di soluto da introdurre nel pallone tarato da *500 ml* sarebbe dovuta essere ½ mole, anziché ½ grammoequivalente, e così via per ogni altro valore desiderato di molarità o di normalità.

Soluzioni di una certa molarità o normalità possono anche essere preparate per diluizione di soluzioni titolate a concentrazione maggiore; infatti nelle successive diluizioni di un certo volume di soluzione si mantiene costante il prodotto volume × concentrazione: $V \cdot C = cost$ ([15]).

Nelle operazioni chimiche relative a reazioni, le soluzioni titolate più usate sono quelle il cui titolo è indicato in normalità, perché volumi uguali di soluzioni di stesse normalità contengono un ugual numero di equivalenti di soluto (sono *stechiometrici*). Si comprende l'importanza di questa proprietà ricordando [4-15] che le specie chimiche reagiscono fra loro sempre secondo un ugual numero di equivalenti.

Del resto anche nel caso di soluzioni di normalità diversa, ricordando che è $V \cdot C = cost$, è facile prelevare volumi diversi di tali soluzioni in modo che contengano un ugual numero di equivalenti (siano cioè *stechiometricamente equivalenti*) ([16]).

Un'altra utilissima proprietà delle soluzioni titolate, è quella di consentire di prelevare con grande rapidità e semplicità (mediante misure di volume effettuate con *burette* (fig. 4)) quantità piccolissime e note di sostanza (cioè

([15]) Ad esempio: si vogliano preparare *200 ml* di soluzione *0,09 N* di $AgNO_3$, avendo a disposizione una soluzione *0,2 N* dello stesso sale:

$$V_1 \cdot C_1 = V_2 \cdot C_2$$

$$200 \cdot 0{,}09 = x \cdot 0{,}2 \quad ; \quad x = 90$$

Si prelevano *90 ml* della soluzione *0,2 N* di $AgNO_3$, si pongono in un pallone tarato da *200 ml*, e si porta a volume con acqua.

([16]) Ad es.: la quantità di soluto contenuta in *100 ml* di soluzione *0,5 N* è stechiometricamente equivalente a quella contenuta in *50 ml* di soluzione *1 N* (100 · 0,5 = 50 · 1)

del soluto) ([17]) da far reagire con altra sostanza contenuta in una separata soluzione; questa operazione che è necessaria assai di frequente in chimica sarebbe assai lunga se le predette piccolissime quantità di sostanza dovessero essere ottenute per pesata.

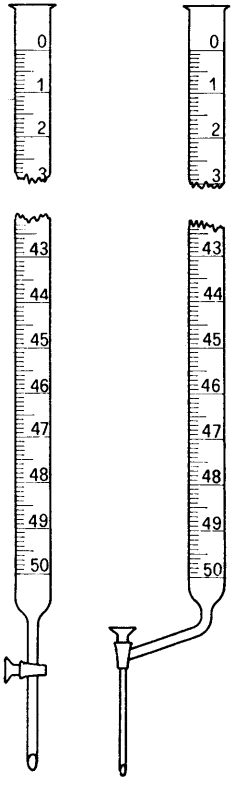


Fig. 4 — Burette per il prelevamento di piccole quantità note di liquidi.

7 - 13 Solubilità di una specie chimica

Una soluzione si dice *satura*, ad una certa temperatura, quando a quella temperatura è in equilibrio con soluto non disciolto, o, come si usa dire, è *in presenza di corpo di fondo.*

Si definisce *solubilità* di una specie chimica in un dato solvente, a tempe-

([17]) Ad es. in un litro di soluzione 10^{-3} *N* di cloruro di calcio sono contenuti $55{,}495 \cdot 10^{-3}$ *g* di $CaCl_2$; il che significa che prelevando un *ml* di questa soluzione, si prelevano $55{,}495 \cdot 10^{-6}$ grammi di sostanza.

ratura *t*, il numero di moli di detta specie chimica disciolte in un litro di soluzione satura di quel solvente a quella temperatura.

La *solubilità* di una specie chimica in un dato solvente è, per una data temperatura, un valore costante ([18]). Spesso la solubilità si trova indicata, nelle tabelle, in grammi di soluto per 100 grammi di solvente.

In tab. 1 sono riportati alcuni valori di solubilità di specie chimiche in acqua.

Tabella 1 - Solubilità in acqua a *25 °C* e *1 atm*
(in grammi di sostanza per *100 gr* di acqua)

Specie chimica	grammi in *100 g* di acqua	Specie chimica	grammi in *100 g* di acqua
AgI	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	$CuSO_4$	20,5
$BaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$	$CoCl_2$	33,5
$PbSO_4$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	KNO_3	36,0
I_2	$2{,}9 \cdot 10^{-2}$	$CuCl_2$	43,5
$Ca(OH)_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	$ZnSO_4$	54,5
$TlCl$	0,35	$CaBr_2$	143
$Na_2B_4O_7$	2,8	KI	144
$Na_2C_2O_4$	3,8	AgF	190
$NaHCO_3$	9,6	NH_4NO_3	191
K_2SO_4	11,0	$AgNO_3$	222

Vediamo ora alcune considerazioni termodinamiche sul fenomeno di soluzione.

7 - 14 Entalpia di soluzione

Nel passaggio in soluzione di una specie chimica viene emessa o assorbita

([18]) Talvolta sciogliendo con particolari cautele un soluto in un solvente, si riesce a scioglierne più di quanto consenta la sua *solubilità*; in tal caso si ha una soluzione *sovrasatura*, che è un sistema non in equilibrio; da una tale soluzione, per agitazione o per aggiunta di un cristallino di soluto, si separa il soluto disciolto in eccesso e si dice che il soluto *precipita*. Perciò nel preparare una soluzione satura occorre, per evitare incontrollabili fenomeni di sovrasaturazione, agitare continuamente, oltre, beninteso, mantenere accuratamente costante la temperatura e lasciare soluto in eccesso (modeste variazioni della pressione non hanno praticamente influenza sulla solubilità di solidi e di liquidi nei liquidi).

una certa quantità di energia termica, e in tab. 2 sono riportati valori del calore molare ([19]) di soluzione di alcune specie chimiche.

Tabella 2 - Calori di soluzione in acqua a *25 °C* e *1 atm.*

Specie chimica	Calore di soluzione *(Kcal/M)*	Specie chimica	Calore di soluzione *(Kcal/M)*
$CH_3 \cdot COONH_4$	+ 0,25	NH_4HSO_4	− 0,024
$CaSO_4$	+ 5,5	KCl	− 4,12
$CdSO_4$	+ 11,0	$RbBr$	− 5,23
$Ba(OH)_2$	+ 12,0	$AgNO_3$	− 5,37
$MgCl_2$	+ 36,3	KNO_3	− 8,35
$AlCl_3$	+ 78,0	$Na_2B_4O_7$	− 26,00

Segno (+): calore ceduto all'ambiente; segno (−): calore acquistato dall'ambiente (v. nota 22 in [3-5]).

Questi valori, che rappresentano scambi di calore a pressione costante (pressione atmosferica), rappresentano anche i valori cambiati di segno delle entalpie molari di soluzione, ed esprimono essenzialmente le variazioni di energia potenziale dovute a rottura e formazione di legami fra le particelle delle specie chimiche che costituiscono la soluzione [7-1].

* * *

Allo scopo di acquisire risultati generali indipendenti dalla natura chimica delle specie che costituiscono le soluzioni, conviene iniziare la trattazione di queste con lo studio delle soluzioni *ideali*, soluzioni cioè nelle quali si ammette che non esistano interazioni specifiche fra particelle del soluto e particelle del solvente ([20]).

([19]) Il calore molare di soluzione è riferito ad una mole di soluto che si scioglie in un forte eccesso di solvente (100 ÷ 200 moli); questo forte eccesso è necessario perché:

a) assicura la disponibilità di molecole di solvente per la solvazione del soluto;

b) evita interazioni estranee al processo di soluzione che si hanno in soluzioni concentrate (interazioni fra particelle di soluto), che alterano i risultati della misura del ΔH di soluzione.

([20]) Una importante conseguenza della definizione di soluzione ideale è che l'entalpia di soluzione (o di *mescolamento*), per tali soluzioni, ha valore zero per l'assenza di interazioni fra soluto e solvente ($\Delta H_{mesc} = 0$).

Queste soluzioni sono immaginarie, ma noi, riferendoci ad esse, trarremo utili conclusioni che verranno poi estese alle soluzioni reali.

7 - 15 Legge di Raoult

Una prima proprietà delle soluzioni ideali è espressa dalla legge di Raoult, che riguarda il valore della pressione di vapore di esse. Riferiamoci, per ora, ad una soluzione ideale di due liquidi A e B contenuta in un recipiente in cui è stato fatto precedentemente il vuoto; la pressione di vapore (P) di questa soluzione, ad una temperatura T, è dovuta per una parte (p_a) al vapore del liquido A, e per una parte (p_b) al vapore del liquido B, ed è ovviamente

$$P = p_a + p_b \tag{1}$$

F. Raoult dimostrò (1885) che per una soluzione ideale di due (o più) liquidi ad una certa temperatura, la pressione di vapore dovuta a ciascuno di essi (pressione parziale) è data dal prodotto della pressione di vapore del liquido puro (p_a^0, p_b^0) a quella temperatura, per il valore della sua frazione molare ([21]) (x_a, x_b) nella soluzione; cioè:

$$\begin{aligned} p_a &= x_a p_a^0 \quad ; \quad & x_a &= \frac{p_a}{p_a^0} \\ p_b &= x_b p_b^0 \quad ; \quad & x_b &= \frac{p_b}{p_b^0} \end{aligned} \tag{2}$$

In base alle (2) la (1) può scriversi

$$P = x_a p_a^0 + x_b p_b^0 \tag{3}$$

Le (2) o la (3) esprimono la *legge di Raoult* nel caso di una soluzione ideale ([22]) di due liquidi A e B.

([21]) Se n_a ed n_b rappresentano rispettivamente il numero di moli di A e di B presenti nella soluzione, è: $x_a = \dfrac{n_a}{n_a + n_b}$; $x_b = \dfrac{n_b}{n_a + n_b}$; $x_a + x_b = 1$.

([22]) Le soluzioni reali costituite da due o più sostanze le cui molecole hanno dimensioni e struttura molto simili, seguono le (2) e la (3) con buona approssimazione, e pertanto esse possono essere considerate soluzioni praticamente ideali.

7-16 Relazione fra composizione di una miscela di due liquidi e composizione del suo vapore

Esaminiamo ora quale relazione esiste, a temperatura costante, fra composizione della soluzione $A+B$ (frazioni molari x_a, x_b) e composizione del suo vapor saturo (frazioni molari x'_a, x'_b).

Indicando con P la pressione del vapor saturo, e con p_a, p_b le pressioni parziali dei componenti A, B, è

$$x'_a = \frac{p_a}{P} \quad ; \quad x'_b = \frac{p_b}{P}$$

ed anche, per la (3)

$$x'_a = \frac{p_a}{x_a p_a^0 + x_b p_b^0} \quad ; \quad x'_b = \frac{p_b}{x_a p_a^0 + x_b p_b^0} \qquad (2')$$

Nelle considerazioni che seguono ci riferiamo soltanto alla frazione molare x'_a (il caso della frazione x'_b è assolutamente analogo).

Dividendo per p_a^0 numeratore e denominatore della espressione (2') relativa alla frazione molare x'_a, si ottiene:

$$x'_a = \frac{p_a/p_a^0}{x_a + x_b \dfrac{p_b^0}{p_a^0}}$$

e per le (2)

$$x'_a = \frac{x_a}{x_a + x_b \dfrac{p_b^0}{p_a^0}} \qquad (2'')$$

In base alla (2'') e ricordando che per definizione di frazione molare deve essere $x_a + x_b = 1$, si ha che

$$\text{per} \quad p_a^0 \gtreqless p_b^0 \quad \text{è} \quad x'_a \gtreqless x_a$$

Ciò significa che:

a) nel caso particolare che le pressioni di vapore dei due liquidi puri A, B abbiano uguale valore, la composizione della fase vapore è uguale a quella della fase liquida ($x'_a = x_a$);

b) in ogni altro caso la fase vapore sarà più ricca, rispetto alla fase liquida, del componente più volatile (se $p_b^0 > p_a^0$ è $x'_a < x_a$, e se $p_b^0 < p_a^0$ è $x'_a > x_a$).

7 - 17 Variazione dell'energia libera nel fenomeno di soluzione

La variazione di energia libera ($\Delta\overline{G}$) di una mole di gas ideale che passa dalla pressione p_1 alla pressione p_2, a temperatura costante, è data ([23]) dalla espressione

$$\Delta\overline{G} = RT \ ln \frac{p_2}{p_1} \tag{4}$$

che noi ammettiamo di poter applicare anche al vapore (considerato come gas ideale) in equilibrio col suo liquido. Di conseguenza se due liquidi A e B solubili fra loro si mescolano, e le loro tensioni di vapore passano da p_a^0, p_b^0 (liquidi puri) a p_a, p_b (soluzione), potremo scrivere per una mole di vapore di ciascuno di essi

$$\begin{aligned} \Delta\overline{G}_{\text{vap A}} &= RT \ ln \frac{p_a}{p_a^0} \\ \Delta\overline{G}_{\text{vap B}} &= RT \ ln \frac{p_b}{p_b^0} \end{aligned} \tag{5}$$

che, per le (2), possono anche scriversi

$$\begin{aligned} \Delta\overline{G}_{\text{vap A}} &= RT \ ln \ x_a \\ \Delta\overline{G}_{\text{vap B}} &= RT \ ln \ x_b \end{aligned} \tag{6}$$

nelle quali $\Delta\overline{G}_{\text{vap A}}$, $\Delta\overline{G}_{\text{vap B}}$ si riferiscono ad una mole di vapore di A e di B, e x_a, x_b rappresentano le frazioni molari dei liquidi A e B nella soluzione.

([23]) Si è visto [5-10] che

$$dG = VdP - SdT$$

A temperatura costante questa espressione diventa $dG = VdP$ e integrando fra P_1 e P_2, per 1 mole di gas contenuta nel volume V, si ha, in base all'equazione di stato dei gas $(V = RT/P)$,

$$\overline{\Delta G} = \int_{P_1}^{P_2} VdP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ ln \frac{P_2}{P_1}$$

Poiché [5-10] se liquido e vapore sono in equilibrio è $\Delta\overline{G}_{liq} = \Delta\overline{G}_{vap}$, le (6) esprimono oltre che $\Delta\overline{G}_{vap}$, anche $\Delta\overline{G}_{liq}$.

Vogliamo ora calcolare il valore della variazione di energia libera relativa al mescolamento di n_a moli di A e di n_b moli di B (ΔG_{mesc}). Ponendo per semplicità di calcolo $n_a + n_b = 1$, i valori di n_a, n_b risultano numericamente uguali alle frazioni molari x_a, x_b ([24]) ed il valore di ΔG_{mesc} è dato, per le (6), dalla espressione

$$\Delta G_{mesc} = x_a \, \Delta\overline{G}_{liq\,A} + x_b \, \Delta\overline{G}_{liq\,B} = RT \, (x_a \, ln \, x_a + x_b \, ln \, x_b) \qquad (7)$$

Poiché $x_a + x_b = 1$, i logaritmi di x_a, x_b hanno valori negativi e quindi sarà

$$\Delta G_{mesc} < 0$$

Inoltre, ammesso che la soluzione sia ideale, cioè (nota 20) che $\Delta H_{mesc} = 0$, per la $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ [3-13] potremo scrivere $\Delta G_{mesc} = -T\Delta S_{mesc}$ e quindi, per la (7),

$$\Delta S_{mesc} = -\frac{\Delta G_{mesc}}{T} = -R \, (x_a \, ln \, x_a + x_b \, ln \, x_b) \qquad (8)$$

Pertanto per una soluzione ideale è sempre $\Delta S_{mesc} > 0$ (per la stessa ragione, riguardante i segni di $ln \, x_a$, $ln \, x_b$, per cui si è poco sopra visto essere sempre $\Delta G_{mesc} < 0$).

Per il fenomeno di soluzione (spontaneo e irreversibile), è, anche nel caso di soluzioni reali, $\Delta G_{mesc} < 0$.

Notiamo che mentre nel campo delle soluzioni ideali ($\Delta H_{mesc} = 0$) la forza guida del fenomeno è l'entropia (di mescolamento), nel campo delle soluzioni reali ($\Delta H_{mesc} \neq 0$) ha influenza anche il fattore entalpico, e in luogo della (8) si ha (ricordando che $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$):

$$\Delta S_{mesc} = \frac{\Delta H_{mesc} - \Delta G_{mesc}}{T} \qquad (8')$$

([24]) Avendo posto $n_a + n_b = 1$, è:

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} = n_a \quad ; \quad x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} = n_b$$

Nella (8') il valore di ΔH_{mesc} è ottenuto sperimentalmente per via calorimetrica e quello di ΔG_{mesc} mediante misure di pressione di vapore ([25]); noti questi due valori si calcola immediatamente il valore di ΔS_{mesc}.

Il passaggio in soluzione di specie solide può essere considerato anch'esso come un fenomeno di mescolamento non ideale. In tabella 3 sono riportati valori molari di ΔG, ΔH, ΔS, relativi al mescolamento di specie chimiche solide miscibili, con formazione di soluzioni reali.

Tabella 3 - Valori molari di ΔH, ΔS, ΔG di mescolamento, per passaggio in soluzione acquosa di alcune specie chimiche ($t = 25\,°C$).

Specie chimica	ΔH (Kcal/M)	ΔS (cal/mole · grado)	ΔG (Kcal/M)
$AgNO_3$	+ 5,37	+ 19,00	− 0,29
KNO_3	+ 8,35	+ 37,73	− 2,89
$RbBr$	+ 5,23	+ 23,12	− 1,66
KCl	+ 4,12	+ 17,94	− 1,23
$SrCl_2$	− 12,43	− 11,10	− 9,10
$ZnBr_2$	− 16,00	− 19,70	− 10,10

Circa i valori negativi di ΔS, vedi nota 38 di [3-9].

Osservando i dati di tab. 3 si nota che mentre i valori del ΔG_{mesc} sono costantemente negativi, quelli del ΔH_{mesc} in alcuni casi sono positivi, in altri negativi. Questa situazione è favorevole per mettere in evidenza l'importanza del termine entropico nei processi chimici: ponendo, ad es., KNO_3 in acqua, esso passa spontaneamente in soluzione con assorbimento di calore dall'esterno (in un primo tempo la soluzione si raffredda e successivamente torna in equilibrio termico con l'ambiente); sembrerebbe quindi, ignorando il termine entropico, di essere in presenza di un fenomeno spontaneo che avviene con aumento del contenuto di energia del sistema. In realtà invece, pur essendo positivo il

([25]) La non validità della legge di Raoult nelle soluzioni reali non consente di sostituire a p_i/p_i^0 il valore della frazione molare x_i del costituente i della soluzione, ed il valore di ΔG_{mesc} non è ottenibile mediante la (7), in base alla conoscenza dei soli valori delle frazioni molari dei costituenti della soluzione; è necessario quindi procedere alla determinazione sperimentale delle pressioni di vapore p_a, p_b, servendosi poi, per il calcolo del valore di ΔG_{mesc}, della relazione

$$\Delta G_{mesc} = RT \left(x_a \, ln \frac{p_a}{p^0_a} + x_b \, ln \frac{p_b}{p^0_b} \right)$$

termine entalpico, il valore di ΔS è tale da rendere negativa la variazione di energia libera legata al passaggio in soluzione del sale ([26]).

* * *

Soluzioni reali

Iniziamo lo studio delle soluzioni reali con sistemi costituiti da due liquidi; due (o più) liquidi possono essere fra loro:

a) totalmente immiscibili

b) parzialmente miscibili

c) totalmente miscibili.

7 - 18 Liquidi totalmente immiscibili

In questo caso i due liquidi A e B formano due strati separati (ad es. etere/mercurio; acqua/benzene etc.), con il liquido a densità maggiore sul fondo del recipiente. La totale immiscibilità (ad es. etere/mercurio) è assai rara perché una piccola o piccolissima solubilità reciproca dei due liquidi esiste quasi in ogni caso; pertanto i due strati non sono costituiti da A puro e da B puro, ma da A saturo di B e da B saturo di A. Questa solubilità reciproca, per valori di solubilità reciproche sufficientemente piccoli, può essere trascurata, ed i liquidi possono essere considerati praticamente immiscibili.

La pressione di vapore di una coppia di liquidi puri A, B, immiscibili ad una certa temperatura (mantenuti in vivace agitazione, in modo che anche il liquido più denso sia presente in superficie) è data dalla somma delle pressioni di vapore di A e di B puri a quella temperatura $(P = p_A^0 + p_B^0)$.

Poiché il rapporto molecolare secondo cui A e B sono presenti nel vapore (ad una certa temperatura) è uguale al rapporto p_A^0/p_B^0, distillando una massa

([26]) A questo proposito ricordiamo che fino a circa un secolo fa si identificava l'affinità chimica (tendenza a reagire spontaneamente) con l'entalpia di reazione: il *principio di Thomsen-Berthelot* (1854) affermava che le reazioni che avvengono spontaneamente sono solo quelle che sviluppano calore $(\Delta H < 0)$. Col perfezionarsi dei metodi sperimentali e con l'ampliarsi delle cognizioni, il principio di Thomsen-Berthelot si dimostrò errato, e l'affinità chimica fu correttamente identificata con l'energia libera, introducendo così nel criterio di spontaneità di un processo il termine entropico.

liquida agitata costituita da A e da B si ottiene un distillato in cui il rapporto fra le molecole di A e di B è ancora dato, ovviamente, dal predetto rapporto $p_A{}^0/p_B{}^0$

Su questo comportamento è basata la *distillazione in corrente di vapore* ([27]).

Accenniamo anche ad un'altra operazione basata sull'uso di coppie di liquidi immiscibili, di notevole importanza pratica: se due liquidi immiscibili A e B vengono posti a contatto, contemporaneamente, con una specie S solubile nella stessa forma molecolare in ciascuno di essi, la specie S si ripartisce fra i due liquidi in modo tale che, all'equilibrio e a temperatura costante, il rapporto delle concentrazioni di S nei due liquidi abbia un valore costante, che prende il nome di *coefficiente di ripartizione* della specie S fra A e B (*Principio di ripartizione*; W. Nernst, 1891):

$$\frac{[S]_B}{[S]_A} = K$$

Indicando con Q la quantità della specie S disciolta nel volume V_A del liquido A, con x la quantità di essa che passa dal volume V_A nel volume V_B del liquido B, inizialmente puro, posto a contatto con la soluzione di S in A, è:

$$\frac{\dfrac{x}{V_B}}{\dfrac{Q-x}{V_A}} = K$$

([27]) Questa operazione è usata per distillare a temperatura inferiore a quella di ebollizione sostanze poco volatili e poco solubili in acqua. Una sostanza poco volatile (cioè con bassa pressione di vapore) ha una elevata temperatura di ebollizione e nel tentativo di distillarla se ne può provocare la decomposizione.

Nel processo di distillazione in corrente di vapore (acqueo), una corrente di vapore arriva da una caldaia sul fondo di un recipiente in cui è contenuta acqua e la sostanza S da distillare; la corrente di vapore riscalda l'acqua e la sostanza S, e mantiene agitata la massa che bolle alla temperatura a cui la somma delle pressioni di vapore dell'acqua e della sostanza S ha raggiunto il valore della pressione esterna. I vapori di S vengono così trascinati via dalla corrente di vapor d'acqua, e, dopo condensazione mediante un refrigerante, il distillato si divide in due strati, facilmente separabili, di acqua e della sostanza S distillata.

Il *principio di ripartizione trova estese applicazioni* nei processi di estrazione ([28]) , sia in laboratorio che nell'industria; la soluzione da cui si vuole estrarre un soluto viene trattata con l'opportuno solvente una volta sola o più volte successive od anche, mediante opportuni *estrattori,* in modo continuo.

7 - 19 Liquidi parzialmente miscibili

Sono parzialmente miscibili due liquidi A , B allorché A è limitatamente solubile in B e B limitatamente solubile in A.

Ciò risulta chiaro con un esempio: si considerino i due liquidi acqua ed etere: a *20 °C* (e a pressione atmosferica) l'etere scioglie 1,3% di acqua e l'acqua 7% di etere.

Operando a *20 °C,* si aggiunga ora lentamente etere ad una certa quantità di acqua; si avrà il seguente succedersi di fenomeni:

a) l'etere si scioglie in acqua fino a raggiungere il 7% della soluzione;

b) etere ulteriormente aggiunto non passa in soluzione, e si ha formazione di uno strato etereo che galleggia sullo strato acquoso precedente. Poiché anche l'acqua è solubile in etere (1,3%), una parte dello strato acquoso sottostante passa in soluzione nello strato etereo fino a saturare questo d'acqua. Ad ogni aggiunta di etere aumenterà quindi lo strato etereo e diminuirà quello acquoso, ma le concentrazioni dei due strati si manterranno costanti perché questi saranno sempre costituiti da etere saturo di acqua e da acqua satura di etere *(soluzioni coniugate)* alla stessa temperatura ([29]).

c) alla scomparsa dell'ultima frazione di strato acquoso si avrà una soluzione di acqua (1,3%) in etere, e ogni successiva aggiunta di etere non farà altro che diluire questa soluzione.

([28]) Ad esempio: *100 ml* di una soluzione contenente *10 g* di H_2O_2 in alcool amilico vengono dibattuti (a *25 °C*) con *100 ml* di acqua (insolubile con l'alcool amilico); noto che il coefficiente di ripartizione dell'H_2O_2 fra acqua ed alcool amilico vale $K^{(25\,°C)} = 7{,}00$ si voglia calcolare la percentuale di H_2O_2 estratta dalla soluzione amilica nel trattamento.

Indicando con x la quantità di H_2O_2 passata nella fase acquosa, è

$$\frac{x}{100} \Big/ \frac{10-x}{100} = 7{,}00$$

da cui $x = 8{,}75$. Ciò significa che nel descritto trattamento l'*87,5%* dell'H_2O_2 passa dalla fase amilica nella fase acquosa.

([29]) Si ricordi [7-13] che la solubilità di una specie chimica in un dato solvente è costante a temperatura costante.

Pertanto nelle condizioni a) e c) avremo un'unica soluzione, e nella condizione b) avremo separazione della soluzione in due strati: è questo un esempio di miscibilità parziale di due liquidi. Le percentuali massima e minima per le quali esistono i due strati (dal 7% al 98,7% di etere) definiscono, a *20 °C*, i limiti della *lacuna di miscibilità.*

Questi limiti variano con la temperatura, e oltre un certo valore di questa *(temperatura critica di soluzione)* si ha miscibilità completa, cioè in tutte le proporzioni.

Una rappresentazione diagrammatica del comportamento di due sostanze *A*, *B* parzialmente miscibili (cioè con *lacuna di miscibilità*), con temperatura critica di soluzione t_0 (ad una definita pressione), è data in fig. 5.

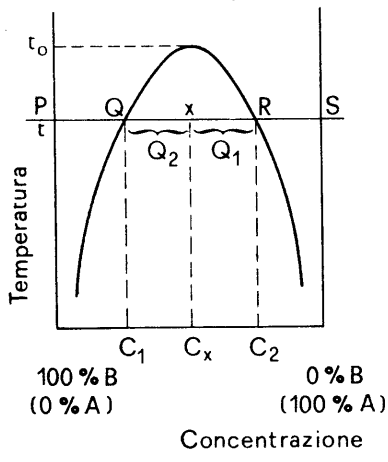


Fig. 5 — Diagramma (isobaro) di miscibilità parziale.

Circa i valori delle concentrazioni che compaiono sulle ascisse, è necessario un chiarimento: essi possono rappresentare delle *concentrazioni* (quando si riferiscono ad una unica fase) o delle *composizioni* quando si riferiscono al sistema bifasico nel suo insieme. Così un sistema costituito, ad es., da *30 g* di *A* e da *70 g* di *B* ha una *composizione* del 30% di *A* e del 70% di *B*; se in queste proporzioni *A* e *B* sono completamente miscibili (cioè il sistema è costituito da una unica fase), tale *composizione* rappresenta anche la *concentrazione* della soluzione; se invece il sistema è costituito da due fasi (soluzione *A* satura di *B* e soluzione *B* satura di *A*, immiscibili), il valore della composizione del sistema nel suo insieme resta ovviamente lo stesso (30% *A*, 70% *B*), ma

ciascuna soluzione ha una sua propria *concentrazione,* il cui valore è dato dalla ascissa del punto rappresentativo della soluzione stessa sul diagramma.

Tracciamo ora, sul diagramma di fig. 5, la parallela all'asse delle ascisse in corrispondenza della temperatura t: essa rappresenta, con i tre tratti in cui è divisa dalla *lacuna,* i fenomeni descritti in a), b), c):

1° tratto: PQ (corrispondente a quanto detto in a)); fino a composizione C_1% di A (in B) si ha un'unica fase perché si è fuori della *lacuna,* e la concentrazione C_1 indica la soluzione satura di A sciolto in B. Il sistema è costituito da una sola fase liquida: soluzione di A in B.

2° tratto: QR (corrispondente a quanto detto in b)); per valori della composizione compresi fra C_1 e C_2 si ha esistenza di due strati (si è all'interno della *lacuna*) formati dalle soluzioni coniugate B *saturo di* A e A *saturo di* B, le cui concentrazioni a temperatura costante sono costanti; varia invece con continuità il rapporto delle quantità delle due soluzioni ([30]).

Il sistema è costituito da due fasi liquide: soluzione satura di A in B e soluzione satura di B in A.

3° tratto: RS (corrispondente a quanto detto in c)); alla concentrazione C_2 si ha soltanto A saturo di B, e con l'aumento della concentrazione di A la soluzione va diluendosi. Il sistema è costituito da una sola fase liquida: soluzione di B in A.

Il comportamento descritto è, ad esempio, presentato dal sistema cicloesano/alcool metilico; il diagramma relativo a questo sistema è riportato in fig. 6a.

---

[30]) Il generico sistema con composizione C_x, alla temperatura t, è rappresentato (fig. 5) dal punto x; questo punto rappresenta un sistema costituito da due fasi liquide: una costituita da una certa quantità (Q_1) della soluzione satura di A sciolto in B (di concentrazione C_1) e l'altra da una certa quantità (Q_2) della soluzione satura di B sciolto in A (di concentrazione C_2). Le quantità relative di queste due soluzioni coniugate sono determinabili graficamente in base alla relazione:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\overline{xQ}}{\overline{xR}}$$

Il generico punto x, quindi, divide il tratto dell'ascissa compresa nella lacuna di miscibilità, in due segmenti la cui lunghezza è inversamente proporzionale alla quantità delle *soluzioni coniugate* (Q_1, Q_2) che costituiscono il sistema rappresentato dal punto x.

Va ricordato che esistono anche coppie di liquidi parzialmente miscibili con due temperature critiche di soluzione: così ad esempio il sistema acqua/2-etilpiridina presenta, a pressione atmosferica, miscibilità delle due sostanze in tutte le proporzioni per valori di temperatura inferiori a $-2\ °C$ e superiori a $240\ °C$; fra queste temperature esiste invece una lacuna di miscibilità (fig. 6b).

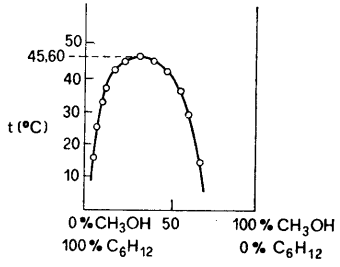


Fig. 6 a — Diagramma isobaro (pressione atmosferica) delle miscibilità alcool metilico / cicloesano.

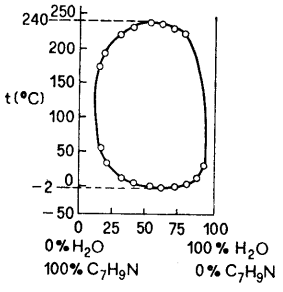


Fig. 6b — Diagramma delle miscibilità acqua/2-etilpiridina (in recipiente chiuso).

L'andamento della pressione di vapore con la temperatura e la composizione per sistemi costituiti da liquidi parzialmente miscibili, è notevolmente complesso e va determinato sperimentalmente caso per caso.

7 - 20 Miscele di liquidi totalmente miscibili che seguono la legge di Raoult

Per semplicità vengono considerate soluzioni contenenti soltanto due liquidi. Il vapore in equilibrio con la soluzione (liquido A + liquido B) è costituito da vapore A e da vapore B, e generalmente la composizione del vapore è diversa da quella della soluzione [7-16].

Sappiamo [7-15] che se fra le molecole di A e di B non esiste alcuna interazione (soluzione ideale), la pressione di vapore P della soluzione è espressa, alla temperatura t, dalla (legge di Raoult)

$$P = p_a + p_b = x_a\, p_a^0 + x_b\, p_b^0 \qquad (3)$$

ove p_a^0 e p_b^0 rappresentano i valori della pressione di vapore (alla temperatura t) di ciascuno dei due liquidi puri A e B, e x_a ed x_b rappresentano le relative frazioni molari di questi nella soluzione.

La (3) mostra che ciascuno dei componenti della soluzione contribuisce alla pressione di vapore P di essa proporzionalmente alla propria pressione di vapore come liquido puro e alla propria frazione molare.

Il diagramma di fig. 7 consente di ricavare per via grafica il valore della pressione di vapore P ed i valori delle pressioni parziali $p_a = x_a\, p_a^0$ e $p_b = x_b\, p_b^0$.

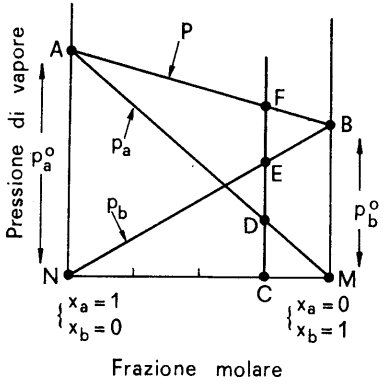


Fig. 7 — Pressione di vapore di soluzioni ideali di due liquidi (temperatura costante).

In tale diagramma sono riportate in ascisse le frazioni molari ed in ordinate le pressioni di vapore; corrispondentemente ad $x_a = 1$ (cioè A puro) NA rappresenta la pressione di vapore di A (p_a^0), e corrispondentemente a $x_b = 1$ (cioè B puro) MB rappresenta la pressione di vapore di B (p_b^0). Il diagramma viene tracciato unendo il punto A con il punto M, il punto B con il punto N, il punto A con il punto B. AM e BN mostrano, rispettivamente, l'andamento di p_a e di p_b al variare della frazione molare della specie A e della specie B nella soluzione, ed AB l'andamento della pressione di vapore totale (P) della soluzione $(A+B)$ al variare della composizione.

Si consideri ora una soluzione ad es. di concentrazione C (25% molecole A, 75% molecole B), della quale si voglia determinare il valore di P ed i valori di $p_a = x_a\, p_a^0$ e di $p_b = x_b\, p_b^0$; si dimostra geometricamente che in fig. 7

CD rappresenta il valore della pressione parziale di A $(CD = x_a\, p_a^0)$

CE rappresenta il valore della pressione parziale di B $(CE = x_b\, p_b^0)$

CF $(= CD + CE = x_a\, p_a^0 + x_b\, p_b^0)$ rappresenta il valore della pressione di vapore P.

Per ogni altro valore di concentrazione, cioè per ogni altro punto dell'asse delle ascisse, si ottengono, con analoga costruzione, i valori delle pressioni di vapore parziali e della pressione di vapore totale della soluzione.

I sistemi che seguono con buona esattezza la (3) in tutto il campo di concentrazione sono rari ([31]) e per lo più si hanno deviazioni dovute alla interazione fra le molecole dei liquidi che costituiscono la soluzione (reale). Le deviazioni sono tanto meno sensibili quanto più bassa è la concentrazione di uno dei due componenti della soluzione ([32]): ciò significa che soluzioni molto diluite di un liquido in un altro hanno per lo più un comportamento che si avvicina soddisfacentemente al comportamento ideale.

7-21 Miscele di liquidi totalmente miscibili che deviano dalla legge di Raoult

Le deviazioni possono essere negative e positive:

a) deviazioni negative; le molecole dei liquidi A e B che costituiscono la soluzione interagiscono fra loro (legami dipolari, legami idrogeno) dando luogo ad associazioni molecolari $(A_n \cdot B_m)$ che fanno diminuire, a temperatura costante, il numero delle molecole in grado di evaporare e quindi le pressioni parziali di vapore di ciascuno dei due componenti ([33]). Di conseguenza la pressione totale del vapore in equilibrio con la soluzione risulta minore di quella calcolabile in base alla (3) della pagina precedente.

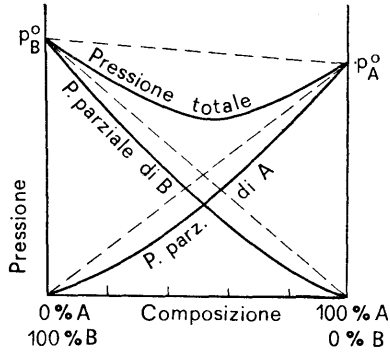


Fig. 8 — Pressione di vapore di soluzioni che presentano deviazioni negative della legge di Raoult.

([31]) Tali sistemi sono costituiti, come si è già detto [7-5], da soluzioni di liquidi (per lo più organici) con struttura molecolare simile (ad es., tetracloruro di carbonio/tetracloruro di silicio: benzene/toluene; bromuro di etilene/bromuro di propilene; etc.).

([32]) Osservando le figg. 8, 9 si vede che le linee tratteggiate (comportamento teorico, secondo la (3)) coincidono nei tratti estremi con le linee piene (comportamento sperimentale); gli estremi rappresentano ovviamente soluzioni diluitissime in uno dei componenti.

([33]) I diagrammi delle figg. 8, 9 sono ottenuti sperimentalmente; diagrammi di questo tipo non possono essere tracciati teoricamente quando le soluzioni siano troppo lontane dal comportamento ideale.

In figura 8 è mostrato il tipo di diagramma pressione di vapore/composizione della soluzione che si ha, ad una certa temperatura, per una generica coppia di liquidi che danno associazione ([34]); per questi tipi di soluzioni reali si trovano [7-14] valori negativi dell'entalpia di soluzione $(\Delta H_{mesc} < 0)$;

b) deviazioni positive; le cause delle deviazioni positive dalla legge di Raoult sono più numerose e meno evidenti di quelle relative alle deviazioni negative; esse risiedono essenzialmente nella diversità di natura e di forza dei legami fra le molecole del liquido *A* puro e del liquido *B* puro; nella soluzione la presenza delle molecole *A* indebolisce i legami fra le molecole *B*, e viceversa. Come risultato, poiché le molecole possono più facilmente evaporare, si ha, a temperatura costante, un aumento della pressione di vapore parziale di *A* e di *B* e quindi della pressione di vapore totale. In fig. 9 è mostrato il tipo di diagramma pressione di vapore/composizione del liquido per una coppia di liquidi che presentano deviazione positiva della legge di Raoult ([35]); per questo tipo di soluzioni l'entalpia di soluzione ha valori positivi $(\Delta H_{mesc} > 0)$.

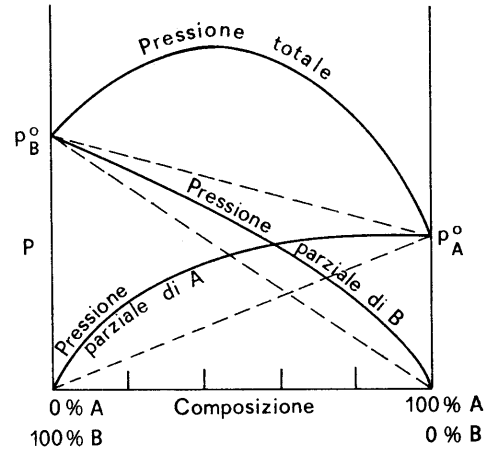


Fig. 9 — Pressione di vapore di soluzioni che presentano deviazioni positive della legge di Raoult.

Nel seguito della trattazione dell'argomento, riguardante la distillazione di miscele binarie di liquidi miscibili, queste sono state divise in 3 gruppi: quelle

([34]) Si comportano a questo modo, ad es., soluzioni etere etilico/acido cloridrico; acqua/acido nitrico; acqua/acido perclorico; piridina/acido acetico; cloroformio/acetone; etc.

([35]) Si comportano in questo modo, ad es., soluzioni acqua/acetato di etile; benzene/alcool etilico; tetracloruro di carbonio/alcool metilico; cloroformio/alcool etilico; etc.

che seguono soddisfacentemente la legge di Raoult (soluzioni quasi ideali), quelle che ne deviano in senso positivo e quelle che ne deviano in senso negativo.

Tuttavia, come sempre, non si tratta di una divisione netta, ed il caso più frequente è che nella stessa soluzione esistano contemporaneamente cause che portano a deviazioni positive e cause che portano a deviazioni negative della legge di Raoult; è il prevalere delle une o delle altre che dà il tipo di deviazione della soluzione.

Esistono anche casi in cui le une cause e le altre (almeno in certi campi di temperatura) si compensano, e la soluzione mostra allora un comportamento quasi ideale *(soluzioni pseudoideali)*.

7-22 Distillazione di miscele di liquidi totalmente miscibili. Premessa

Abbiamo esaminato [7-16] la relazione a temperatura costante fra composizione di una soluzione di due liquidi miscibili $(A+B)$, e composizione del suo vapor saturo; esaminiamo ora come variano temperatura di ebollizione e composizione del vapore (a questa temperatura), al variare della composizione della soluzione.

Ad una variazione della composizione della soluzione $(A+B)$ corrisponde naturalmente una variazione della temperatura di ebollizione e della composizione del vapore; poiché *distillare* un liquido significa riscaldarlo fino alla ebollizione, farlo evaporare e condensarne il vapore, si comprende l'importanza pratica di disporre di diagrammi che mettano in relazione la composizione del liquido da distillare, la composizione del suo vapore (che, condensato, costituisce il *distillato*) e la temperatura di ebollizione.

Questi diagrammi debbono essere tracciati sperimentalmente caso per caso, e pur essendo diversi per ogni soluzione esaminata essi possono essere riportati a uno dei tre modelli generali che ora verranno illustrati.

Nel seguito verranno indicate con t_a e t_b le temperature di ebollizione del componente A puro e del componente B puro, e con t_x la temperatura di ebollizione di una generica soluzione $A+B$, di composizione x.

7-23 Comportamento alla distillazione di soluzioni di due liquidi che seguono soddisfacentemente la legge di Raoult

Per ogni valore della composizione della soluzione $A+B$ il valore della temperatura di ebollizione t_x è sempre compreso fra t_a e t_b e va regolarmente aumentando con la concentrazione del componente meno volatile. Questo anda-

mento è descritto dalla linea *liquido* della fig. 10, costruita sperimentalmente mediante determinazioni della temperatura di ebollizione di soluzioni $A+B$ di diversa composizione. Con parallele esperienze si determina la composizione del vapore alla temperatura di ebollizione di soluzioni $A+B$ di diversa composizione e si traccia la curva *vapore* completando così il diagramma della fig. 10.

In questo diagramma al di sotto della linea *liquido* è stabile soltanto la fase liquida, al di sopra della linea *vapore* è stabile soltanto la fase vapore, e nella zona compresa fra le due linee esistono liquido e vapore in equilibrio.

Da questo diagramma possono essere dedotte alcune importanti informazioni:

a) per ogni composizione della soluzione $A+B$ il diagramma consente di conoscere la temperatura di ebollizione e la composizione del vapore in equilibrio a questa temperatura;

b) consente di conoscere il comportamento alla distillazione di soluzioni $A+B$ di qualsiasi concentrazione.

Data la grande importanza industriale del processo di distillazione occorre aggiungere qualche dettaglio in proposito. Quando una soluzione di composi-

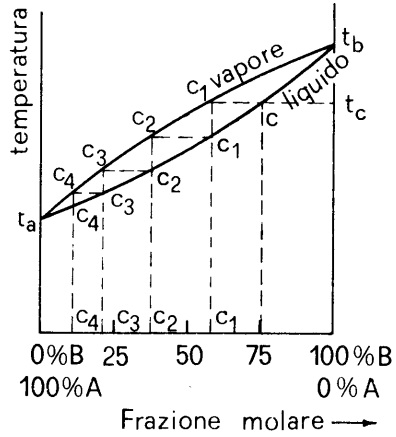


Fig. 10 — Relazione fra composizione della soluzione A+B, temperatura di ebollizione e composizione del vapore (la pressione è costante).

zione c (fig. 10) viene portata all'ebollizione (temperatura t_c) il vapore da essa prodotto ha la composizione c_1, e quindi contiene una percentuale del

componente A (più volatile) maggiore che non il liquido di partenza di concentrazione c (V. conclusioni di [7-16]). Se il vapore viene continuamente rimosso aumenta la percentuale del componente B nella soluzione residua, e a questo aumento della concentrazione del componente meno volatile corrisponde un aumento della temperatura di ebollizione della soluzione, il cui valore si muove lungo la linea *liquido,* verso t_b.

In questo modo, dopo un sufficiente prolungarsi della operazione di distillazione, la miscela iniziale di composizione c e con temperatura di ebollizione t_c avrà perso praticamente tutto il componente A (evaporato insieme ad una certa quantità di B), avrà praticamente raggiunto la temperatura di ebollizione t_b, e della miscela iniziale sarà rimasta perciò soltanto una piccola quantità costituita dal componente B praticamente puro.

Il processo di distillazione descritto ha consentito così di ottenere una certa quantità di B quasi puro come *residuo* della distillazione, ed una soluzione $(A+B)_1$, più ricca in A della soluzione di partenza, come *distillato.* Non ha consentito però di separare la miscela nei suoi due componenti puri A e B. Per fare ciò è necessario operare più distillazioni in serie: si effettua la distillazione della soluzione $(A+B)_1$ e si ottiene un residuo costituito da B quasi puro e un distillato costituito da una soluzione $(A+B)_2$ più ricca in A della soluzione di partenza; la soluzione $(A+B)_2$ viene a sua volta distillata ottenendo come residuo B quasi puro, e come distillato una soluzione $(A+B)_3$ ancora più ricca in A, e così via fino ad ottenere A quasi puro come distillato.

Questo procedimento può essere seguito, schematicamente, sul diagramma della fig. 10: la soluzione di composizione c inizia a bollire alla temperatura t_c e dà inizialmente un vapore di composizione c_1 che, condensato, diventa un liquido della stessa composizione c_1; distillando questo parzialmente e condensando di nuovo il vapore, si ha un liquido di composizione c_2, che distillato a sua volta dà un liquido di composizione c_3 e così via. Operando con opportune apparecchiature che compiono in modo continuo queste successive distillazioni ([36]), si arriva ad ottenere A praticamente puro come distillato e B praticamente puro come residuo.

([36]) Queste successive operazioni di distillazione-condensazione vengono realizzate industrialmente con particolari colonne di distillazione dette *a piatti.* Il principio di funziona-

(segue)

7 - 24 Comportamento alla distillazione di soluzioni di due liquidi che presentano sensibili deviazioni negative dalla legge di Raoult (7-21)

Come nel caso precedente, si costruisce sperimentalmente un diagramma (fig. 11) nel quale vengono riportati, per ogni composizione della soluzione $A+B$, il valore della temperatura di ebollizione e la composizione del vapore a tale temperatura.

Nel diagramma di fig. 11, come in quello di fig. 10, la curva *liquido* è il luogo dei punti che rappresentano le temperature di ebollizione corrispondenti alle diverse concentrazioni delle soluzioni $A+B$, e quella *vapore* è il luogo dei

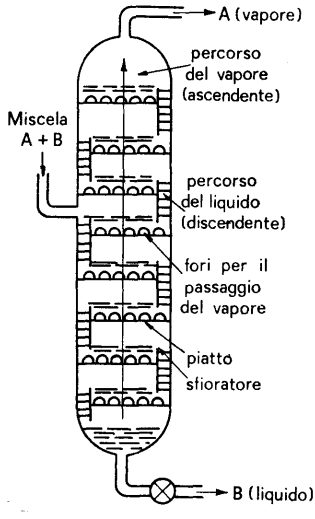


Fig. a

mento di tali colonne può essere schematizzato come segue: la miscela liquida da distillare $(A+B)$, per la quale ammettiamo un comportamento quasi ideale, viene riscaldata all'ebollizione, ed il vapore ascende passando attraverso opportuni fori a valvola (fig. a) che si trovano su ciascun « piatto »; la temperatura del vapore va diminuendo man mano che esso procede verso l'alto, fino a raggiungere un valore prossimo alla temperatura di condensazione del componente più volatile (sia ad es. A) all'altezza dell'ultimo piatto. Lungo il cammino parte del vapore condensa raccogliendosi nei piatti, e allorché in un piatto il livello del liquido raggiunge l'altezza dello sfioratore, il liquido passa nel piatto sottostante, e così via. Durante il funzionamento della colonna, quindi, si ha una corrente di vapore che va verso l'alto (attraversando e riscaldando gli strati di liquido contenuti nei successivi piatti) e che diventa sempre più ricco nel composto più volatile (A), ed una corrente di liquido che va verso il basso e che diventa sempre più ricco nel composto meno volatile (B).

Si intuisce, ed esistono ampie trattazioni quantitative al riguardo, che tanto più vicini sono i valori delle temperature di ebollizione dei composti A e B, tanto maggiore dovrà essere il numero dei piatti e la durata dell'operazione; moderni tipi di colonne consentono di separare su scala industriale miscele di due liquidi le cui temperature di ebollizione differiscono di soli 2 °C.

Colonne di distillazione più complesse di quella schematizzata in fig. a consentono di separare, con funzionamento continuo, anche miscele costituite da più di due componenti.

Si costruiscono oggi per l'industria petrolifera colonne di distillazione a piatti alte fino a 60 m e di diametro superiore ai 12 m, che operano a pressioni che vanno da ~ 1,5 cm di mercurio fino a varie decine di atmosfere.

punti che rappresentano la composizione del vapore delle predette soluzioni alle rispettive temperature di ebollizione. Al di sotto della linea *liquido* è stabile soltanto la fase liquida, al di sopra della linea *vapore* è stabile soltanto la fase vapore, e nelle zone comprese fra le due linee esistono liquido e vapore in

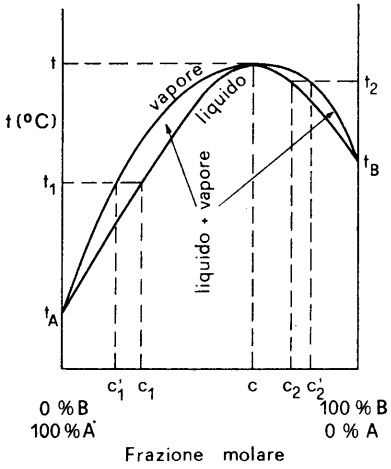


Fig. 11 — Temperatura di ebollizione e composizione del vapore a questa temperatura di miscele di due liquidi A e B che danno soluzione azeotropica con temperatura di ebollizione massima (la pressione è costante).

equilibrio a ciascuna temperatura. Il diagramma di fig. 11, che presenta un massimo nelle temperature di ebollizione ([37]), mostra che esiste una composizione *c*, per la quale, alla temperatura di ebollizione, soluzione e vapore hanno la stessa composizione; ne consegue che il *distillato* ha la stessa composizione *c* del *residuo*.

Allorché il vapore che distilla ha la stessa composizione della soluzione da cui proviene, questa prende il nome di *soluzione azeotropica* ([38]).

([37]) Questo massimo della temperatura di ebollizione corrisponde al minimo della pressione di vapore mostrato in fig. 8, caratteristico delle soluzioni che presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult (infatti, poiché un liquido bolle quando la sua pressione di vapore raggiunge il valore di *760 mm*, fra più liquidi bolle a temperatura più alta quello la cui pressione di vapore è, a parità di temperatura, più bassa).

([38]) Il nome *azeotropo* significa « che bolle senza cambiamento » (α ζέω τροπή). Il fatto che un liquido distilli inalterato è caratteristico dei composti puri; però nel caso delle soluzioni azeotropiche non si può parlare di composto stabile fra molecole *A* e molecole *B*, perché variando la pressione a cui avviene la distillazione varia, oltre la temperatura, anche la composizione della soluzione azeotropica (nel caso di composti puri, invece, la variazione di pressione ha soltanto influenza sulla temperatura di ebollizione ma, ovviamente, non sulla composizione del distillato).

Si esamini ora in base al diagramma della fig. 11 il comportamento alla distillazione di una soluzione $A+B$ di composizione diversa da c. Viene considerato separatamente il comportamento di soluzioni le cui concentrazioni siano rappresentate nel diagramma da punti « a sinistra » o « a destra » di c.

Composizioni a sinistra di c. Si distilli, ad esempio, la soluzione di composizione c_1: essa bolle alla temperatura t_1, ed il vapore, di composizione c'_1, contiene il componente A (più volatile) in percentuale maggiore che non la soluzione. Al procedere della distillazione aumenta la temperatura di ebollizione del *residuo* e diminuisce il suo contenuto di componente A; il *residuo* va così arricchendosi progressivamente di B fino a raggiungere la composizione azeotropica c cui corrisponde una temperatura di ebollizione t; da questo momento residuo e distillato hanno stessa composizione. Per quanto riguarda il vapore distillato prima di raggiungere la composizione azeotropica, poiché esso è più ricco in A della soluzione, è possibile, condensando e distillando più volte successivamente, ottenere un distillato costituito da A praticamente puro ed un residuo costituito ancora da soluzione azeotropica.

Pertanto: per distillazione di una soluzione $(A+B)$ con concentrazione *a sinistra* di c si può ottenere miscela azeotropica (residuo) ed A quasi puro (distillato), ma non i due componenti, quasi puri, A e B ([39]) separatamente.

Composizione a destra di c. Con ragionamento assolutamente analogo al precedente, si arriva alla conclusione che per distillazione di soluzioni $(A+B)$ di composizione *a destra* di c, ad es. c_2, si ottiene miscela azeotropica (residuo) e liquido B quasi puro (distillato).

7 - 25 Comportamento alla distillazione di soluzioni di due liquidi che presentano sensibili deviazioni positive dalla legge di Raoult (7-21)

Il diagramma in cui sono riportate per le varie composizioni della soluzione $(A+B)$ le temperature di ebollizione e le composizioni del vapore ha, per questo tipo di soluzioni, l'andamento riportato in fig. 12. Esso non comporta differenze concettuali rispetto a quello di fig. 11 relativo a soluzioni che

([39]) La quantità massima di A puro ottenibile dalla soluzione di composizione c_1 è calcolabile in base alla differenza fra percentuale di A nella soluzione a composizione c_1, e percentuale di A nella soluzione azeotropica di composizione c.

presentano deviazioni negative dalla legge di Raoult. Anche la discussione del diagramma di fig. 12 è del tutto analoga a quella del diagramma di fig. 11, ed analoghi ne sono i risultati. Esiste una composizione *c* della soluzione *(A+B)* per la quale, alla temperatura di ebollizione, soluzione e vapore hanno stessa composizione e distilla una *soluzione azeotropica.*

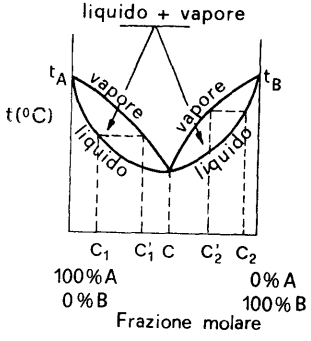


Fig. 12 — Temperatura di ebollizione e composizione del vapore a questa temperatura, di miscele di due liquidi A e B che danno soluzione azeotropica con temperatura di ebollizione minima (la pressione è costante).

La distillazione di una soluzione *(A+B)* di composizione diversa da *c* si svolge, analogamente a quanto visto nel caso precedente, in modo diverso a seconda della composizione iniziale:

Composizione a sinistra di c: al procedere della distillazione il residuo si arricchisce in *A* fino ad essere costituito da *A* quasi puro; il vapore, per successive condensazioni e distillazioni, porta anch'esso ad *A* quasi puro come residuo ed a soluzione azeotropica come distillato.

Composizione a destra di c. alla fine della distillazione il residuo è costituito da *B* quasi puro; il vapore con le consuete condensazioni e distillazioni porta ad altro *B* quasi puro come residuo e a soluzione azeotropica come distillato.

I risultati di quanto si è detto circa la distillazione di soluzioni costituite da due liquidi miscibili *A* e *B*, possono essere così riassunti e generalizzati:

1) se la soluzione segue almeno approssimativamente la legge di Raoult può essere separata quantitativamente nei componenti *A* e *B* quasi puri per successive distillazioni.

2) Se la soluzione presenta deviazioni negative dalla legge di Raoult è possibile ottenere quasi puro, come distillato, il componente che è presente nella soluzione di partenza in concentrazione maggiore che nella soluzione azeotropica, ed ottenere quest'ultima come residuo della distillazione.

3) Se la soluzione presenta deviazioni positive dalla legge di Raoult è possibile ottenere quasi puro, come residuo della distillazione, il componente che è presente nella soluzione di partenza in concentrazione maggiore che nella soluzione azeotropica, e quest'ultima come distillato.

* * *

7 - 26 Soluzioni diluite di soluti praticamente non volatili: generalità

Fra tutti i tipi di soluzioni queste, particolarmente se acquose, sono le più importanti e costituiscono i sistemi più adatti allo studio delle proprietà generali dello stato di soluzione.

Si usa considerare *diluita* una soluzione la cui concentrazione sia non superiore a $\sim 10^{-2}\,F$. La specificazione *diluita* attribuita ad una soluzione, non è soltanto una informazione riguardante la concentrazione, ma significa assai di più; infatti quanto più una soluzione è diluita, tanto più il suo comportamento chimico-fisico si avvicina al comportamento *ideale*, e quindi solo per le soluzioni diluite sono valide le *leggi limiti* dello stato di soluzione; queste debbono essere opportunamente modificate perché siano ancora valide per soluzioni non diluite ([40]).

Al limite, per concentrazioni tendenti a zero, la soluzione diluita diventa praticamente solvente puro; argomento della trattazione che segue è lo studio delle variazioni di certe proprietà di questo per piccoli valori della concentrazione della soluzione.

7 - 27 Variazione della pressione di vapore del solvente nel passaggio solvente puro $\longrightarrow$ soluzione diluita di soluto non volatile

Se il soluto non è volatile ([41]), la pressione di vapore della soluzione è dovuta soltanto al solvente; se con p_0 indichiamo la pressione di vapore del solvente puro e con p quella della soluzione, si ha, in base alla legge di

([40]) Questa situazione è analoga a quella vista nel caso dello stato gassoso: in un ampio campo di temperatura i gas a bassa pressione (« diluiti ») seguono l'equazione di stato [4-9], mentre sotto pressioni elevate (« concentrati ») hanno comportamento anomalo, e occorre introdurre altre equazioni, come ad es. quella di van der Waals [4-20].

([41]) Si considerano non volatili quei soluti la cui pressione di vapore è trascurabile rispetto a quella del solvente; così in una soluzione acquosa di glucosio, ad esempio, la pressione di vapore del glucosio può essere considerata nulla rispetto a quella dell'acqua.

Raoult (42) [7-15] e al fatto che la pressione di vapore del soluto è praticamente nulla,

$$p = x_a p_0$$

Poiché x_a (frazione molare del solvente) è necessariamente < 1 ($x_{solvente} + x_{soluto} = 1$), ne deriva che la pressione di vapore di una soluzione contenente un soluto non volatile è sempre inferiore a quella del solvente puro (43).

Indicando con x_b la frazione molare del soluto, potremo scrivere

$$p = (1 - x_b) p_0$$

od anche

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_b \qquad (9)$$

Essendo, per definizione di frazione molare [7-8], $x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$, la (9) può scriversi (indicando con Δp la differenza $p_0 - p$)

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_b}{n_a + n_b} \qquad (10)$$

Le (9) (10) mostrano che la diminuzione relativa della pressione di vapore del solvente in una soluzione diluita di soluto non volatile, è proporzionale alla frazione molare del soluto.

---

(42) Se ad una soluzione abbastanza diluita ($10^{-2} \div 10^{-3}$ F), nella quale il soluto è già totalmente solvato, si aggiunge ancora solvente, questo non dà più interazioni soluto-solvente (cioè $\Delta H_{mesc} = 0$; nota 20) e la variazione della pressione di vapore della soluzione diluita per successive aggiunte di solvente segue la legge di Raoult.

(43) Al risultato che la pressione di vapore di una soluzione contenente un soluto non volatile sia minore di quella del solvente puro, si giunge facilmente, sia pure soltanto dal punto di vista qualitativo, in base ad alcune semplici considerazioni sul fenomeno dell'evaporazione. Si consideri infatti che mentre nella superficie del solvente puro sono presenti soltanto molecole di solvente, in quella di una soluzione, per quanto piccola sia la porzione di superficie considerata, sono presenti anche molecole di soluto, e che in quest'ultimo caso diminuisce il numero delle molecole di solvente che abbandonano nell'unità di tempo l'unità di superficie, perché le grosse molecole di soluto solvate non passano allo stato di vapore: di conseguenza la pressione di vapore della soluzione, all'equilibrio, è minore di quella del solvente puro. Da quanto detto si deduce altresì che la pressione di vapore di una soluzione continuerà a diminuire con l'aumentare della concentrazione.

Se la soluzione è costituita da g_a grammi di solvente (di peso molecolare M_a) e da g_b grammi di soluto (di peso molecolare M_b), la (10) può scriversi:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\dfrac{g_b}{M_b}}{\dfrac{g_a}{M_a} + \dfrac{g_b}{M_b}} \qquad (11)$$

La (11) consente, mediante misure delle pressioni di vapore del solvente puro (p_0) e della soluzione (p), di determinare il peso molecolare M_b (supposto non noto) di un soluto (non volatile) disciolto in un solvente di peso molecolare noto (M_a): infatti Δp viene determinato sperimentalmente, g_a e g_b sono i pesi (in grammi) ([44]) del soluto e del solvente nella soluzione, ed M_a è noto; unico valore incognito della (11) è quindi M_b che può così essere determinato ([45]).

([44]) Poiché la legge di Raoult, da cui deriva la (9), è valida per soluzioni ideali, e generalmente soltanto soluzioni assai diluite possono essere considerate tali, nella (11) è $\frac{g_a}{M_a} \gg \frac{g_b}{M_b}$, e pertanto la (11) stessa può scriversi, con ragionevole approssimazione,

$$\frac{\Delta p}{p_0} \cong \frac{\dfrac{g_b}{M_b}}{\dfrac{g_a}{M_a}}$$

([45]) Ad esempio: la pressione di vapore dell'acqua a *23 °C* è di *21,00 mm*; si sciolgono *g 1,515* di urea in *45,000 g* di acqua *(p.f. = 18,015)*, e, a *23 °C*, la pressione di vapore della soluzione è di *20,79 mm*. Si vuol calcolare il p.m. dell'urea in base alla (11); si ha:

$$\frac{21 - 20{,}79}{21} = \frac{\dfrac{1{,}515}{x}}{\dfrac{45}{18{,}015} + \dfrac{1{,}515}{x}}\ ; \qquad x = 60{,}06$$

Dati i valori assai piccoli di Δp, le difficoltà sperimentali per questa misura sconsigliano l'uso diretto di questo metodo per la determinazione di pesi molecolari. Esistono però apparecchi sensibilissimi che consentono la determinazione di pesi molecolari di sostanze in soluzione (usando poche gocce di questa) in base alla diversa velocità di evaporazione del solvente puro e della soluzione in esame e al diverso conseguente raffreddamento dei due liquidi (metodo *psicrometrico*).

La (11) è valida limitatamente ai casi, del resto numerosissimi, in cui la sostanza passando in soluzione non altera il suo stato molecolare; questa restrizione verrà in seguito ripresa e superata [11-2].

7 - 28 Variazione delle temperature di ebollizione e di congelamento del solvente nel passaggio da solvente puro a soluzione diluita di soluto non volatile

Si è visto che una soluzione contenente un soluto poco volatile ha una pressione di vapore minore di quella del solvente puro, e ciò comporta ovviamente che la soluzione inizi a bollire ad una temperatura più alta della temperatura di ebollizione del solvente puro: vogliamo ora ricavare una relazione quantitativa fra concentrazione e temperatura di ebollizione di una soluzione. Per far ciò procediamo in tre tempi:

a) mediante la legge di Raoult mettiamo in relazione concentrazione e pressione di vapore, a temperatura costante;

b) mediante l'equazione di Clapeyron mettiamo in relazione pressione di vapore e temperatura di ebollizione;

c) mediante a) e b) ricaviamo la relazione quantitativa fra concentrazione e temperatura di ebollizione.

a) Relazione fra concentrazione e pressione di vapore (a temperatura costante).

Per una soluzione diluita in cui il soluto non è volatile (pressione di vapore del soluto $\cong 0$), la legge di Raoult [7-15] si scrive (indicando con p_0 e p le pressioni di vapore saturo del solvente puro e della soluzione, e con x_a la frazione molare del solvente)

$$p = x_a p_0$$

od anche

$$ln\ p = ln\ x_a + ln\ p_0$$

che differenziata dà, essendo p_0 costante,

$$dln\ p = dln\ x_a \qquad (12)$$

od anche, essendo $x_a + x_b = 1$

$$dln\ p = dln\ (1 - x_b)$$

Per soluzioni assai diluite, cioè $x_b \ll 1$, la (12) assume la forma ([46])

$$d \ln p = -d x_b \tag{12'}$$

e poiché esiste la relazione $d\ln p = dp/p$, la 12' può scriversi

$$(dp)_T = -dx_b \cdot p \tag{13}$$

nella quale il subscritto T sottolinea che la variazione di pressione dp è stata ottenuta a temperatura costante.

La (13) esprime la relazione fra variazioni infinitesime di concentrazione (dx_b) e corrispondenti variazioni, a temperatura costante, della pressione di vapore della soluzione (dp).

b) Relazione fra pressione di vapore e temperatura di ebollizione di una soluzione (a concentrazione costante).

Per un liquido che ha pressione di vapore P alla temperatura di ebollizione T_{eb} e che ha entalpia di evaporazione ΔH_{ev}, l'equazione di Clapeyron [5-10] può scriversi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{ev}}{RT^2_{eb}}$$

Nel caso della nostra soluzione contenente dx_b moli di soluto, e con pressione di vapore p alla temperatura di ebollizione del solvente, l'espressione dell'equazione di Clapeyron diventa ([47])

$$(dp)_{x_b} = \frac{p\Delta H_{ev}}{RT^2_{eb}} \, dT \tag{14}$$

c) Correlazione fra a) e b)

Immaginiamo ora di avere del solvente puro all'ebollizione e di porre in esso una quantità infinitesima di soluto tale che la frazione molare di questo sia dx_b; l'ebollizione cessa perché la pressione di vapore della soluzione è diminuita di $(dp)_T$ secondo la (13); per portare di nuovo all'ebollizione la soluzione è necessario aumentare la temperatura finché l'aumento della pressione di vapore della soluzione dovuto all'aumento della temperatura, $(dp)_{x_b}$

([46]) Si ricordi che per $\varepsilon \ll 1$, è $\ln(1 \pm \varepsilon) \cong \pm \varepsilon$.

([47]) Si ammette che per soluzioni assai diluite il valore di ΔH_{ev} sia praticamente uguale per il solvente puro e per la soluzione.

secondo la (14), compensi esattamente la precedente diminuzione di pressione di vapore dovuta al soluto e data dalla (13). Ciò significa che deve essere $(dp)_T + (dp)_{x_b} = 0$, e quindi anche, per le (13) (14),

$$dx_b = \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2_{eb}} dT \tag{15}$$

La (15) fornisce la cercata relazione fra variazione della concentrazione di una soluzione e variazione della temperatura di ebollizione a pressione costante (J. van't Hoff, 1886).

Poiché anche per soluzioni diluitissime le concentrazioni non sono infinitesime (dx_b), ma finite (x_b) se pur piccolissime, la (15) va integrata; dall'operazione di integrazione si ottiene ([48]):

$$x_b \cong \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2_{eb}} \Delta T \tag{16}$$

Poiché $x_b \cong m/n_s$ (n_s è il numero di moli del solvente ([49]) contenute in $1000\ g$ ed m è la molalità della soluzione) e T_{eb} e ΔH_{ev} sono praticamente costanti, e quindi

$$\frac{RT^2_{eb}}{n_s \Delta H_{ev}} = cost = K_{eb} \tag{16'}$$

([48]) Nell'integrazione della (16) il primo membro va integrato fra la concentrazione iniziale $(x_b = 0)$ e quella finale (x_b) ed il secondo fra la temperatura di ebollizione del solvente puro (T_{eb}) e la temperatura di ebollizione (T) della soluzione:

$$\int_0^{x_b} dx_b = \int_{T_{eb}}^{T} \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_{ev}}{R} \left(\frac{T - T_{eb}}{T \cdot T_{eb}} \right)$$

poiché in pratica è $T \cong T_{eb}$, e ponendo $T - T_{eb} = \Delta T$, si può scrivere

$$x_b \cong \frac{\Delta H_{ev}}{RT^2_{eb}} \Delta T$$

([49]) Molalità (m) = moli di soluto in $1000\ g$ solvente; per l'acqua, ad esempio, in $1000\ g$ sono contenute $\frac{1000}{18} = 55{,}55$ *moli*, onde si può scrivere

$$x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} = \frac{m}{55{,}5 + m} \tag{a}$$

(segue)

la (16) si può scrivere, ricordando che $1\,°C = 1\,°K$ [4-4],

$$\Delta t = K_{eb}\, m \qquad (17)$$

Nella (17) m è la molalità della soluzione, Δt è il valore dell'innalzamento (in °C) della sua temperatura di ebollizione rispetto alla temperatura di ebollizione del solvente puro, e K_{eb} è la *costante ebullioscopica,* caratteristica del solvente.

Con ragionamenti analoghi a quelli che hanno portato alla (17) si arriva alla

$$\Delta t' = K_{cr}\, m \qquad (18)$$

che esprime l'abbassamento della temperatura di congelamento del solvente $(\Delta t')$ in funzione della molalità (m) della specie chimica in esso disciolta; K_{cr} è la *costante crioscopica,* data dalla espressione, analoga alla (16'),

$$K_{cr} = \frac{RT^2_{fusione}}{n_s\, \Delta H_{fusione}}$$

Nella tab. 4 sono riportati valori di K_{eb} e K_{cr} di alcuni fra i solventi più usati in crioscopia ed in ebullioscopia.

Tabella 4 - Valori delle costanti crioscopica ed ebulliscopica di alcuni solventi.

Specie chimica	Temperatura fusione (°C)	K_{cr} ($°C \cdot m^{-1}$)	Temperatura ebollizione (°C)	K_{eb} ($°C \cdot m^{-1}$)
Acqua (H_2O)	0	1,86	100	0,51
Solfuro carbonio (CS_2)	−112,0	3,83	45,0	2,34
Acido acetico (CH_3COOH)	16,6	3,90	118,5	3,07
Cloroformio ($CHCl_3$)	− 63,5	4,67	61,2	3,63
Benzene (C_6H_6)	5,5	4,90	80,1	2,53
Nitrobenzene ($C_6H_5NO_2$)	5,7	7,02	210,8	5,24
Fenolo (C_6H_5OH)	43,0	7,40	182,0	3,56
Cicloesano (C_6H_{12})	6,5	20,00	81,0	2,79

Trattandosi di soluzioni diluite (m dell'ordine di $0{,}01$) la (a) può scriversi $x_b \cong \frac{m}{55{,}5}$; generalizzando sarà $x_b \cong \frac{m}{n_s}$ ove n_s indica il numero di moli presenti in $1000\,g$ di solvente, ed m la molalità.

Le variazioni delle temperature di congelamento e di ebollizione di soluzioni acquose ([50]) possono essere vantaggiosamente illustrate mediante diagrammi che mostrano la variazione della pressione di vapore con la temperatura sia dell'acqua pura che di soluzioni acquose diluite.

Si è visto [7-27] che in presenza di un soluto non volatile la soluzione ha una pressione di vapore minore di quella del solvente puro; questa diminuzione può essere considerata, per soluzioni molto diluite $(n_s \gg m)$, proporzionale al numero di moli del soluto, perché il numero di moli del solvente può ritenersi costante (nota 49).

Nelle considerazioni che ora seguono ci si riferisce al solvente acqua.

La fig. 13 mostra come si modifica la curva della pressione di vapore dell'acqua in funzione della temperatura (linea a tratto pieno desunta dal diagramma di fig. 4 di [6-5]) quando nell'acqua vengono disciolte piccole, successive quan-

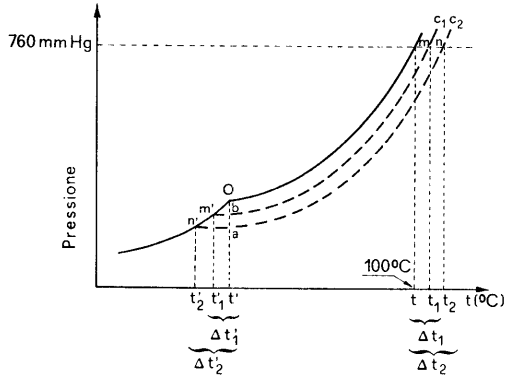


Fig. 13 — Variazione della pressione di vapore con la temperatura, per l'acqua e per soluzioni acquose diluite di concentrazioni c_1 e c_2 $(c_1 < c_2)$.

tità di soluto (linee tratteggiate). Indichiamo con c_1 e c_2 i valori delle concentrazioni di due soluzioni diluite $(c_2 > c_1)$; le linee tratteggiate indicate nella fig. 13 rappresentano le condizioni di equilibrio fra la soluzione ed il vapore per queste

([50]) Va notato che nel caso particolare di soluzioni acquose diluite, i valori della molalità e della molarità praticamente coincidono: infatti essendo trascurabile la variazione di volume del solvente dovuta alla presenza di soluto, ed essendo *1000 g* $H_2O \cong$ *1 litro* H_2O, è

moli per Kg di solvente $\cong$ *moli per litro soluzione*

cioè

$$m \cong M$$

due concentrazioni. Poiché una soluzione bolle quando la sua pressione di vapore è pari a *760 mm* di mercurio [5-12], i punti m, n, di intersezione della isobara a *760 mm* con le linee tratteggiate, determinano le temperature di ebollizione t_1, t_2, delle soluzioni di concentrazioni c_1, c_2.

Analogamente i punti m', n' determinano le temperature di congelamento t'_1, t'_2 delle predette soluzioni di concentrazione c_1 e c_2.

Le diminuzioni della temperatura di congelamento $(\Delta t'_1, \Delta t'_2)$ e gli aumenti della temperatura di ebollizione $(\Delta t_1, \Delta t_2)$ sono proporzionali ([51]), con costanti di proporzionalità diverse, agli abbassamenti della pressione di vapore delle soluzioni (diluite) di concentrazione c_1 e c_2 misurati rispetto alla pressione di vapore dell'acqua; essi sono i Δt, $\Delta t'$ delle (17), (18).

7 - 29 Metodi crioscopico ed ebullioscopico per la determinazione dei pesi molecolari di specie chimiche solubili e non volatili

Questi due metodi, dovuti ad E. Beckmann (1888), sono basati rispettivamente sulla (18) e sulla (17), e sono concettualmente equivalenti così come concettualmente equivalenti sono le (17) e (18); perciò noi esporremo con un certo dettaglio uno solo dei due metodi, il metodo crioscopico, che, per ragioni alle quali si accennerà, è il metodo più usato in pratica.

La molalità (m) di una soluzione può essere espressa, indicando con q il peso di sostanza di peso molecolare M sciolto in *1000 g* di solvente, dalla $m = q/M$; di conseguenza la (18) può scriversi

$$\Delta t' = K_{cr} \frac{q}{M} \tag{18'}$$

La (18') consente, noto il valore della costante K_{cr}, e determinato sperimentalmente quello del $\Delta t'$ relativo alla soluzione ottenuta sciogliendo in una

([51]) Dal grafico della fig. 13, considerando che per piccoli valori di concentrazione i tratti om', on' possono essere considerati rettilinei, si ha, per la similitudine dei triangoli obm', oan',

$$ob : oa = bm' : an'$$

cioè

$$\Delta p_1 : \Delta p_2 = \Delta t'_1 : \Delta t'_2$$

quantità nota di solvente un peso noto della specie chimica di cui si ignora il peso molecolare *(M)*, di calcolare immediatamente quest'ultimo ([52]).

Le (17), (18), (18'), come già la (11) sono valide per la determinazione dei pesi formula di quelle sostanze non volatili che in soluzione conservano la stessa costituzione molecolare; in seguito verrà data alla (17) (18) una forma di validità generale ([53]).

Il valore di $\Delta t'$ si determina, nel caso di una soluzione acquosa, raffreddando lentamente la soluzione mantenuta in agitazione e osservando la temperatura a cui si forma il primo cristallino di ghiaccio nella soluzione; se ciò avviene, ad esempio, a $-0{,}2\ ^\circ C$, è $\Delta t = 0 - (-0{,}2) = 0{,}2\ ^\circ C$ ([54]).

Le determinazioni crioscopiche vengono effettuate con l'apparecchio schematizzato in fig. 14; la soluzione *(10 ÷ 30 ml)* è posta in una provetta contenuta a sua volta in una seconda provetta vuota, allo scopo di rallentare, con la presenza dello strato d'aria fra le due, la velocità dell'abbassamento della temperatura della soluzione in esame provocato dalla miscela frigorifera. Nella soluzione pesca il bulbo di un particolare termometro (termometro di Beckmann) ([55]) e un filo di platino piegato ad anello nell'estremità immersa nella

---

([52]) Esempio: *1,366 g* di glucosio vengono sciolti in *100 g* di H_2O; tale soluzione dà un abbassamento crioscopico di *0,141 °C*; si domanda il peso formula del glucosio noto che la costante crioscopica dell'acqua è $K_{cr} = 1{,}86$.

La molalità della soluzione è $m = \dfrac{\frac{1{,}366}{x}}{0{,}1}$, e quindi

$$\Delta t = K_{cr} \frac{\frac{1{,}366}{x}}{0{,}1}; \qquad 0{,}141 = 1{,}86 \cdot \frac{1{,}366}{x \cdot 0{,}1}; \qquad x = 180{,}2$$

([53]) Ad esempio la (18') non è valida per soluzioni di elettroliti, che in soluzione modificano il loro stato (si solvatano e si dissociano); diventa però valida anche in questi casi, con opportune modificazioni di cui si parlerà nel seguito [11-2].

([54]) Per una soluzione acquosa che presenta, ad esempio, un $\Delta t = 0{,}2\ ^\circ C$, si usa dire che l'*abbassamento della temperatura di congelamento della soluzione* (o *abbassamento crioscopico*) è di *0,2 °C*: questa frase non va però intesa nel senso che $-0{,}2\ ^\circ C$ sia la nuova temperatura a cui congela la soluzione, ma nel senso che a $-0{,}2\ ^\circ C$ comincia a formarsi il

soluzione, che consente di agitare la soluzione stessa durante il raffreddamento onde evitare fenomeni di sopra raffreddamento; per questo stesso scopo un altro anello permette di agitare la soluzione raffreddante esterna.

Quando, al procedere del raffreddamento, si ha la comparsa dei primi cristallini di solvente nella soluzione, si legge l'indicazione del termometro; questo

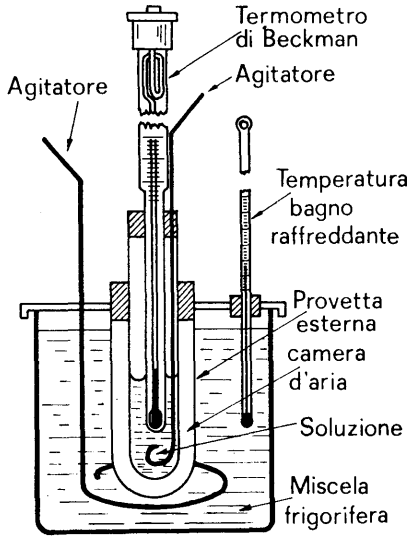


Fig. 14 — Apparecchio di Beckmann per la determinazione dei pesi molecolari col metodo crioscopico.

dato e quello ottenuto con una analoga determinazione fatta sul solvente puro consentono la determinazione del valore del Δt crioscopico.

Nelle determinazioni di pesi molecolari per le quali possono essere usati sia il metodo crioscopico che quello ebullioscopico, viene preferito di norma il metodo crioscopico. La determinazione del Δt ebullioscopico è infatti più sog-

quale il capillare graduato su cui si legge il valore della temperatura, termina, nella sua parte superiore, in un bulbo vuoto. A seconda della temperatura attorno alla quale va effettuata la misura del Δt, si trasferisce mercurio, mediante riscaldamento o raffreddamento, dal bulbo inferiore (di misura) a quello superiore (di riserva) o viceversa, in quantità tale che alla temperatura voluta l'estremo superiore della colonnina di mercurio venga a trovarsi verso il centro del capillare di misura (graduato in centesimi di grado, almeno, per una lunghezza pari a $1 \div 3\,°C$).

Con questa posizione della colonnina di mercurio, il termometro di Beckmann consente agevolmente e con buona precisione di misurare piccole variazioni di temperatura, in particolare quelle (dell'ordine del decimo di grado) che si incontrano nelle determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche.

getta ad errori sperimentali per le possibili variazioni della pressione atmosferica esterna durante la misura (che influenzano notevolmente la temperatura di ebollizione, ma non quella di solidificazione) e per la difficoltà di impedire in modo totale piccole variazioni di concentrazione della soluzione dovute alla evaporazione del solvente, anche se opportuni sistemi provvedono a condensare e ricondurre nella soluzione il vapore che si forma durante l'ebollizione. Inoltre, il fatto che i valori delle costanti ebullioscopiche siano minori di quelli delle costanti crioscopiche (tab. 4) contribuisce ovviamente a rendere meno esatta la determinazione del Δt_{ebull} rispetto a quella del Δt_{criosc}. Esistono poi altri inconvenienti di natura chimica, dovuti al fatto, ad es., che un soluto, stabile alla temperatura di congelamento della soluzione, può invece alterarsi alla temperatura di ebollizione.

7-30 Raffreddamento di soluzioni

Si è detto (nota 54) che il Δt crioscopico rappresenta la differenza fra la temperatura di congelamento del solvente puro e la temperatura a cui si separa il primo cristallino del solvente da una soluzione; vediamo ora come si svolgono i fenomeni di solidificazione in una soluzione progressivamente raffreddata.

Supponiamo di raffreddare una soluzione acquosa diluita di una specie chimica A inizialmente a temperatura ambiente, riportando su un diagramma i valori della temperatura della soluzione in funzione della quantità di calore sot-

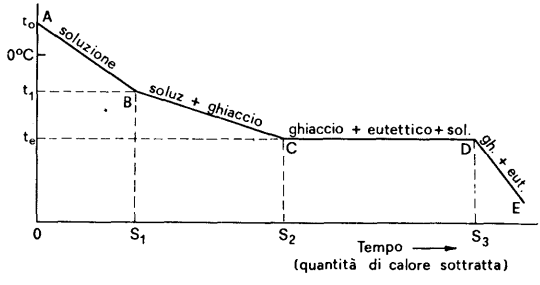


Fig. 15 — Curva di raffreddamento isobaro di una soluzione acquosa, a partire dalla temperatura t_0 ($t_0 > 0$ °C).

tratta; se il sistema di raffreddamento sottrae calore alla soluzione in quantità costante nell'unità di tempo, sul diagramma si possono riportare i valori delle temperature in funzione del tempo.

Iniziato il raffreddamento si ha una progressiva diminuzione della tem-

peratura della soluzione, che scende al di sotto di *0 °C*, senza che si abbia formazione di ghiaccio (fig. 15).

In corrispondenza della temperatura t_1, raggiunta dopo un tempo S_1, cominciano a formarsi i primi cristallini di ghiaccio nella soluzione.

Tale temperatura t_1, in valore assoluto, rappresenta il Δt crioscopico della soluzione in esame, perché indica a quanti gradi centigradi sotto lo *0 °C* inizia a separarsi ghiaccio dalla soluzione.

Alla formazione di ghiaccio corrisponde una sottrazione di solvente alla soluzione, che di conseguenza diventa più concentrata, e a causa di questo aumento di concentrazione occorre scendere a temperatura più bassa per separare ulteriormente cristallini di ghiaccio dalla soluzione; si ha cioè, col procedere del raffreddamento, una successiva separazione di cristallini di ghiaccio dalla soluzione a temperature sempre più basse ([56]), e un continuo, parallelo aumento della concentrazione della soluzione stessa.

Allorché questa è diventata satura alla temperatura t_e, (dopo il tempo S_2), per ulteriore raffreddamento inizia la separazione simultanea di cristallini di ghiaccio e della specie *A* nelle stesse proporzioni in cui H_2O ed *A* sono presenti nella soluzione (satura); pertanto la formazione di questi *co-cristalli* non altera la composizione della soluzione e, continuando a raffreddare, la temperatura si mantiene costante al valore t_e ([57]) fino a completa cristallizzazione della soluzione, dopo un tempo S_3 (tratto *CD* della fig. 15).

La composizione della soluzione da cui alla temperatura t_e si separa un solido della stessa composizione, chiamato *eutettico* ([58]), prende il nome di

([56]) Durante la separazione di cristalli di ghiaccio, e l'aumento della concentrazione della soluzione, si ha un rallentamento nella diminuzione della temperatura (tratto *BC*, meno inclinato, nella curva di fig. 15) sebbene la velocità con cui la macchina frigorifera sottrae calore al sistema sia costante. Ciò perché la sottrazione di calore al sistema viene parzialmente compensata dal calore latente di congelamento dell'acqua, sviluppato durante la formazione del ghiaccio.

([57]) Allorché in un passaggio di stato a pressione costante la temperatura si mantiene costante, ciò indica che la composizione delle due fasi è uguale.

([58]) L'*eutettico* è un solido costituito da una intima mescolanza di cristalli di due (o più) specie chimiche, con una composizione uguale a quella della soluzione da cui si separa, sia questa una soluzione del tipo da noi considerato, o, per es., una soluzione di due (o più) metalli fusi (*leghe eutettiche*). L'eutettico (ἐυ τηκτός = ben fusibile) presenta temperatura di fusione più bassa sia delle singole specie chimiche da cui è formato, che di ogni altra miscela di queste; esso, pur avendo una composizione ed una temperatura di fusione ben definite, non è però un composto chimico perché la sua composizione varia con la pressione (V., per analogia, quanto detto alla nota 38 circa le miscele azeotropiche).

composizione (o *concentrazione*) *eutettica*; la temperatura t_e, a cui si separa l'eutettico, prende il nome di *temperatura eutettica.*

Un ulteriore raffreddamento della soluzione al di sotto della temperatura eutettica (t_e) ha come unico effetto la diminuzione della temperatura della massa solida, lungo la *DE* di fig. 15.

7 - 31 Diagrammi eutettici

Nel diagramma di fig. 15 due sono le temperature che corrispondono all'insorgere di nuovi fenomeni durante il raffreddamento di una soluzione: la temperatura t_1 che segna l'inizio della separazione di cristallini di ghiaccio e che definisce quindi il Δt crioscopico della soluzione in esame, e la temperatura t_e alla quale inizia la separazione di co-cristalli di soluto e solvente *(eutettico)*, e che definisce la temperatura eutettica.

Supponiamo ora di raffreddare soluzioni di concentrazioni diverse, e di tracciare le relative curve di raffreddamento (fig. 16a). Distinguiamo 3 casi, a seconda che la concentrazione della soluzione raffreddata sia minore, uguale o maggiore della concentrazione eutettica.

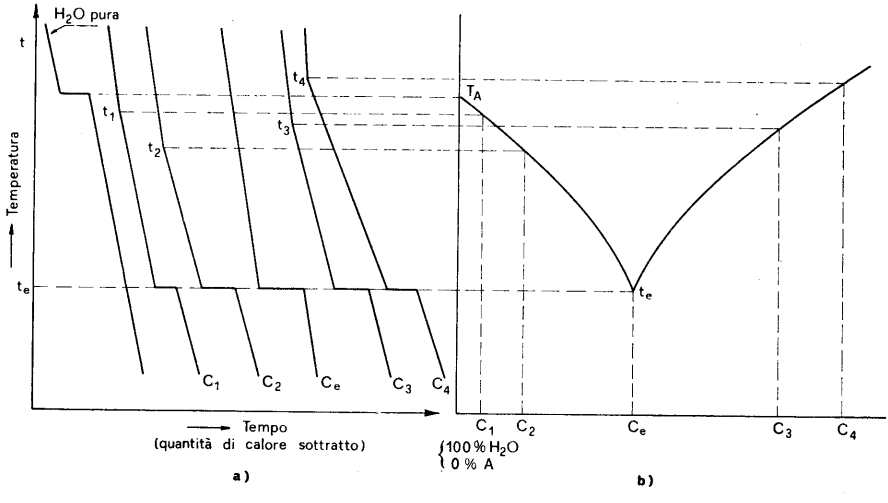


Fig. 16 — Costruzione di un diagramma eutettico (isobaro) da curve di raffreddamento ($C_1 < C_2 < C_e < C_3 < C_4$)

1) *La concentrazione della soluzione di partenza è minore della concentrazione eutettica*: ad una certa temperatura (ad es., t_1 per la concentrazione C_1 e t_2 per la concentrazione C_2, vedi fig. 16a) comincia a separarsi ghiaccio; progressivamente diminuisce la temperatura a cui continua a separarsi, e la soluzione aumenta la sua concentrazione fino a che, raggiunto il valore della concentrazione eutettica, cristallizzano insieme ghiaccio e soluto alla temperatura t_e. Alla fine dell'esperienza, quindi, la soluzione è diventata una massa solida costituita da ghiaccio ed eutettico, cioè, in ultima analisi, da cristalli di solvente e da cristalli di soluto.

2) *La concentrazione della soluzione di partenza è uguale alla concentrazione eutettica*: non si ha durante il raffreddamento separazione di ghiaccio, e giunti alla temperatura t_e (fig. 16a) cristallizza l'eutettico. Alla fine dell'esperienza la soluzione è diventata una massa solida costituita soltanto da eutettico, cioè da cristalli di solvente e di soluto nelle proporzioni eutettiche.

3) *La concentrazione della soluzione di partenza è maggiore della concentrazione eutettica*: il comportamento di queste soluzioni durante il raffreddamento è analogo a quello illustrato al punto 1) per soluzioni di concentrazione inferiore alla concentrazione eutettica. Allorché si raffredda una soluzione di concentrazione maggiore di quella eutettica, ad una certa temperatura (ad es. t_3 per la concentrazione C_3 di fig. 6a) inizia la separazione di cristalli di soluto e diminuisce la concentrazione della soluzione; raggiunto il valore della concentrazione eutettica, cristallizza poi l'eutettico alla stessa temperatura t_e a cui sarebbe cristallizzato se la soluzione fosse stata inizialmente a concentrazione inferiore alla concentrazione eutettica e si fosse quindi concentrata, per separazione di ghiaccio, durante il raffreddamento. Alla fine dell'esperienza la soluzione è diventata una massa solida, costituita da cristalli di soluto e di eutettico, cioè, come nei due casi precedenti, da cristalli di solvente e da cristalli di soluto.

I dati ricavabili dalle curve di raffreddamento ([59]) consentono di tracciare diagrammi *eutettici* (fig. 16b), mediante i quali è possibile mettere in relazione concentrazione della soluzione, temperatura e stato fisico del sistema (che può

([59]) Tali dati sono, per ogni concentrazione,

1) temperatura di inizio della separazione di cristalli (di soluto o di solvente a seconda che la concentrazione della soluzione sia maggiore o minore di quella eutettica);

2) temperatura eutettica (uguale in tutte le esperienze, quale che sia la concentrazione della soluzione di partenza).

essere costituito o da sola soluzione, o da soluzione in presenza di solvente solido, o da soluzione in presenza di soluto solido, o da eutettico etc.) ([60]).

In fig. 17 è riportato un diagramma eutettico relativo ad una soluzione di nitrato di sodio in acqua, tracciato sperimentalmente nel modo indicato in fig. 16.

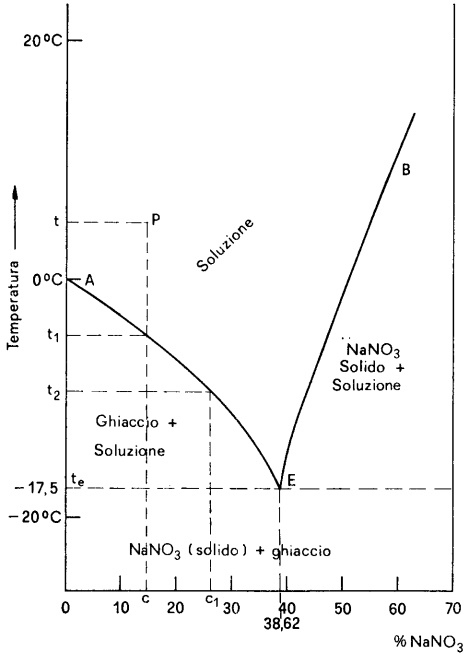


Fig. 17 — Diagramma eutettico (isobaro) $H_2O/NaNO_3$

([60]) I fenomeni descritti circa l'abbassamento della temperatura di congelamento del solvente con l'aumentare della concentrazione della soluzione, spiegano l'esistenza delle cosiddette *miscele frigorifere*. Se si ha del ghiaccio finemente triturato in contatto con acqua (il tutto termicamente isolato dall'esterno) si stabilisce rapidamente un equilibrio termico fra queste due fasi, determinato dal passaggio ghiaccio → acqua con assorbimento di una certa quantità di calore Q_f (calore latente di fusione) e dal passaggio acqua → ghiaccio con cessione di una certa quantità di calore Q_s (calore latente di solidificazione) uguale a Q_f; esiste cioè l'equilibrio dinamico (nota 14 di [6-5]).

$$\text{ghiaccio} \underset{(-Q_s)}{\overset{(+Q_f)}{\rightleftharpoons}} \text{acqua}$$

al quale corrisponde, alla pressione di 1 atmosfera, la temperatura convenzionale di *0 °C*.

Se ora si scioglie nell'acqua un soluto, il ghiaccio, fondendo, seguita ad assorbire calore

(segue)

In ascisse sono riportati i valori della concentrazione *(% $NaNO_3$)*, ed in ordinate quelli della temperatura; ciascun punto delle linee *AE* ed *EB*, con le sue coordinate mette in relazione la concentrazione di una qualsiasi soluzione *di* $NaNO_3$ con la temperatura a cui si verifica uno dei tre casi seguenti:

a) inizia la separazione di ghiaccio se la concentrazione della soluzione è inferiore a quella eutettica;

b) si separano insieme ghiaccio ed $NaNO_3$ solido *(eutettico)* se la concentrazione della soluzione è uguale a quella eutettica (cioè = *38,62%*);

c) inizia la separazione di $NaNO_3$ cristallino, se la concentrazione della soluzione è maggiore di quella eutettica.

In corrispondenza della temperatura t_e, e per ogni valore di concentrazione della soluzione iniziale, cristallizza eutettico.

Qualche esempio indica chiaramente il tipo di informazioni che si possono avere da diagrammi del tipo di quello riportato in fig. 17.

1° esempio. Si voglia seguire il raffreddamento di una soluzione acquosa di nitrato di sodio di concentrazione *c*, a partire dalla temperatura iniziale *t*. All'inizio il sistema è rappresentato dal punto *P*; sottraendo calore si ha soltanto raffreddamento della soluzione fino alla temperatura t_1 alla quale comincia a separarsi ghiaccio. Continuando a raffreddare, e quindi a separarsi ghiaccio, la concentrazione della soluzione aumenta lungo *AE*, e, ad es. alla temperatura t_2, il sistema è costituito da ghiaccio e da soluzione a concentrazione c_1. Raggiunta poi la temperatura eutettica t_e congela la soluzione (cioè soluto e solvente insieme), ed il sistema è costituito da ghiaccio (separatosi durante il raffreddamento da t_1 a t_e) da soluzione a concentrazione eutettica e da eutettico.

Continuando a raffreddare oltre la temperatura t_e, tutta la massa diviene solida, e continua a raffreddarsi senza ulteriori trasformazioni.

---

dalla soluzione, ma questa alla temperatura di *0 °C* non congela, e pertanto l'insieme ghiaccio-soluzione si raffredda: si arriva così ad una nuova temperatura, più bassa della precedente, alla quale si separa di nuovo ghiaccio dalla soluzione, e si stabilisce un nuovo equilibrio, del tipo (a) fra ghiaccio e soluzione. Naturalmente quanto maggiore è la concentrazione della soluzione, tanto più bassa è la temperatura a cui tale equilibrio si stabilisce. Così, partendo da ghiaccio + acqua a *0 °C*, e sciogliendo in questa, ad es., *NaCl* in quantità pari a *~30%*, si arriva a temperature di congelamento dell'ordine dei *−15 °C*. (Questa è la ragione per cui in periodi di freddo intenso viene talvolta sparso sale sulle strade, per evitare la formazione di ghiaccio).

2° esempio. Si voglia conoscere la costituzione di un sistema di composizione c, alla temperatura t °C (fig. 18). Il diagramma mostra che il sistema, rappresentato dal punto P, è costituito da soluzione di concentrazione c_1 e da ghiaccio ([61]).

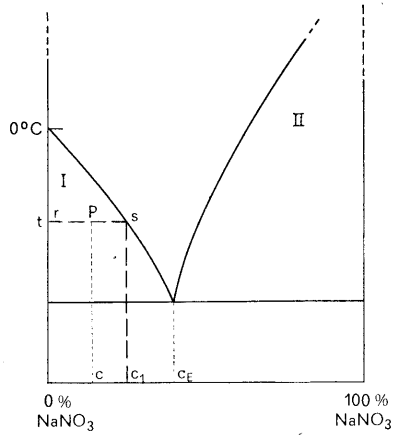


Fig. 18 — Diagramma eutettico $H_2O/NaNO_3$

* * *

7 - 32 Pressione osmotica; generalità

Per certi aspetti, una specie chimica che passa in soluzione in un solvente presenta notevoli analogie formali con un gas che diffonde in un recipiente:

a) ad equilibrio raggiunto sia il soluto che il gas sono distribuiti omogeneamente in tutto lo spazio a loro disposizione;

b) ciascun soluto, in una soluzione ideale contenente più soluti, si comporta come se fosse l'unico soluto presente in soluzione, analogamente al comportamento di ciascuno dei gas di una miscela di gas ideali [4-12];

([61]) Si può fare, a questo proposito, una osservazione: la zona I (e anche la zona II) della fig. 18 può essere immaginata come una lacuna di miscibilità della soluzione $H_2O/NaNO_3$; entro tale lacuna il sistema è bifasico, e la concentrazione di ciascuna delle due fasi è ottenibile [7-19] tracciando l'isoterma e considerando le ascisse (concentrazioni) relative ai punti in cui essa taglia i due rami della lacuna. Per il punto P considerato in fig. 18 questi punti sono r (solvente puro: ghiaccio) ed s (soluzione di concentrazione c_1); le quantità del ghiaccio e della soluzione stanno fra loro in proporzione inversa ai tratti Pr e Ps:

$$\frac{Q\ ghiaccio}{Q\ soluzione} = \frac{Ps}{Pr}$$

c) in analogia alla pressione gassosa dovuta al gas, esiste nella soluzione una *pressione osmotica,* dovuta alla presenza del soluto, legata alla temperatura ed alla concentrazione della soluzione da una equazione formalmente identica alla equazione di stato dei gas.

L'esistenza del fenomeno osmotico può essere facilmente messa in evidenza: se due soluzioni acquose, ad esempio di glucosio, a concentrazioni diverse c_1 e c_2 (sia $c_1 > c_2$) vengono poste, alla stessa temperatura, nei due rami di un tubo ad U e separate da una speciale membrana che consente solo il passaggio del solvente, si ha diffusione di questo dalla soluzione più diluita a quella più concentrata, con formazione di un dislivello fra la superficie delle due soluzioni che aumenta fino ad un certo valore che si mantiene poi costante nel tempo.

Se una delle due soluzioni viene sostituita con solvente puro, il fenomeno si svolge in modo analogo: la migrazione avviene nel senso solvente puro → soluzione, e questa si diluisce (fig. 19).

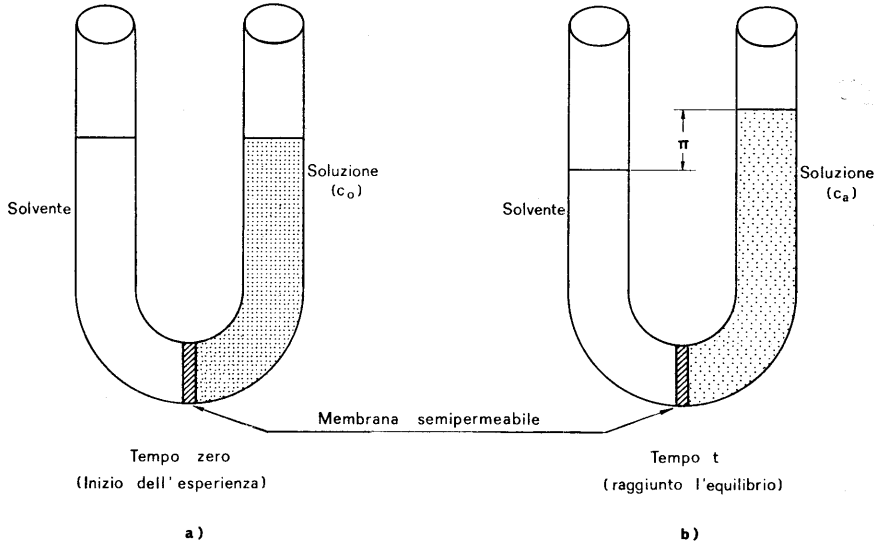


Fig. 19 — Manifestazione della pressione osmotica di una soluzione.

Visualizzato così qualitativamente il fenomeno osmotico, esaminiamolo ora con un certo dettaglio.

7-33 Membrane semipermeabili

Primo punto da esaminare è la natura della sopracitata « speciale membrana », indicata col nome di *membrana semipermeabile,* che consente il passaggio del solo solvente, e che permette di mettere in evidenza il fenomeno osmotico. Il meccanismo con cui la membrana semipermeabile realizza questa sua proprietà non è del tutto chiaro: sono stati proposti vari *modelli,* e noi accenniamo a quello basato sulla solubilità selettiva della membrana, cioè sulla ammissione che soltanto il solvente (e non il soluto) sia solubile nella membrana. In fig. 20 è schematizzata la sezione di una membrana semipermeabile che separa il solvente puro dalla soluzione: la membrana, satura di solvente, è in contatto da una parte con la soluzione e dall'altra col solvente puro, e scambia (per agitazione termica) le molecole di solvente in essa presenti con quelle del solvente contenuto nella *soluzione* da una parte, e quelle del *solvente puro* dall'altra. Dalla parte della soluzione le molecole di solvente passano in maggior numero dalla membrana alla soluzione che nel senso inverso, perché le molecole di soluto in contatto con la membrana rappresentano zone proibite per il passaggio di molecole di solvente dalla soluzione alla membrana ma non impediscono il passaggio inverso dalla membrana alla soluzione.

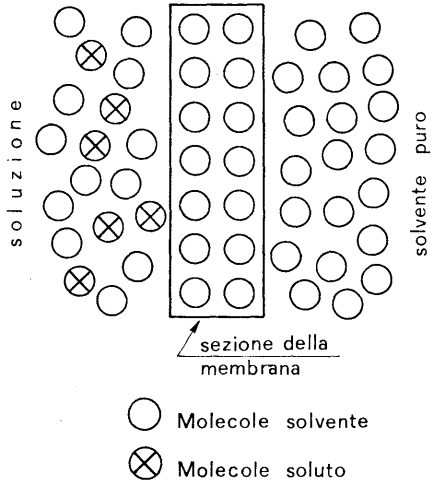


Fig. 20 — Modello di membrana semipermeabile.

Pertanto la superficie della membrana che affaccia nella soluzione tende ad impoverirsi di molecole di solvente; queste però vengono rifornite dall'interno

della membrana, satura di solvente, e in ultima analisi dal solvente puro che mantiene costantemente satura di solvente la superficie della membrana con esso a contatto.

Il complesso dei descritti fenomeni porta ad una diffusione di solvente da *solvente puro* a *soluzione* (o dalla soluzione a concentrazione minore a quella a concentrazione maggiore), e di conseguenza si stabilisce il dislivello (π) visibile in fig. 19, sul cui significato si tornerà nel seguito.

Il descritto meccanismo di *solubilità selettiva,* che può essere ammesso in certi tipi di membrane naturali (animali e vegetali) o artificiali (cellulosiche), non può essere accettato per le proprietà osmotiche presentate da certe particolari membrane di vetro o di metallo o di certe sostanze chimiche (ad esempio ferrocianuro rameico), per le quali non è verosimile ammettere la possibilità di saturarsi di molecole H_2O.

Per questi ultimi casi occorre ammettere un modello a *setaccio molecolare,* cioè ammettere che nel materiale esistano dei fori attraverso i quali può passare una molecola di certe dimensioni (solvente) ma non di dimensioni maggiori (soluto solvato; v. nota 4 di [7-1]). *Solubilità selettiva* e *setaccio molecolare* non sono del resto modelli contrastanti.

Esistono numerosi tipi di membrane semipermeabili selettive che per diversità di materiali e di metodi di preparazione consentono un gran numero di applicazioni particolari ([62]).

7-34 Misura della pressione osmotica

Il valore del dislivello mostrato in fig. 19b rappresenta la misura della pressione osmotica della soluzione di concentrazione c_a; infatti la pressione idrostatica ad esso dovuta, e che insiste sulla faccia della membrana posta a contatto con la soluzione, equilibria (e quindi misura) la pressione *(osmotica)* esercitata dal solvente che tende a passare nella soluzione di concentrazione c_a ([63]).

Se si vuol determinare la pressione osmotica di una soluzione non ci si può però servire del metodo schematizzato in fig. 19, perché durante la misura

([62]) Ad esempio certe membrane di ferrocianuro rameico sono permeabili per le molecole di urea ma non per quelle di glucosio, di dimensioni maggiori.

([63]) Quando il dislivello ha raggiunto un valore costante si è in uno stato di equilibrio del solito tipo dinamico: il numero di molecole di solvente scambiate continuamente fra membrana e soluzione da una parte e fra membrana e solvente puro dall'altra è uguale.

la soluzione iniziale di concentrazione c_0 viene diluita e, ad equilibrio raggiunto, il valore della pressione osmotica π rappresenta il valore della pressione osmotica della soluzione di concentrazione c_a e non della soluzione iniziale di concentrazione c_0.

Pertanto per misurare la pressione osmotica di una soluzione è necessario servirsi di un metodo che consenta di effettuare tale misura senza passaggio di solvente, e ciò si realizza misurando la pressione che è necessario imporre dall'esterno per impedire il passaggio di solvente, cioè per equilibrare esattamente la pressione osmotica della soluzione in esame.

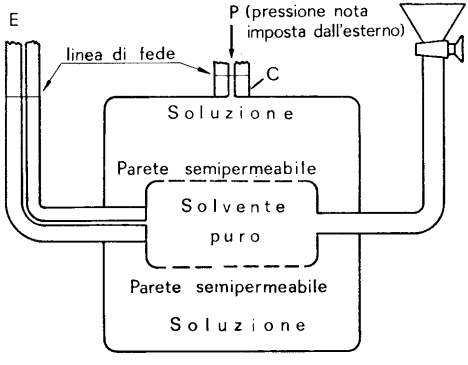


Fig. 21 — Schema di apparecchiatura per la misura della pressione osmotica.

In fig. 21 è schematizzato un apparato per tale tipo di misura: una pressione P esterna, variabile a volontà e misurabile con grande esattezza, è applicata al capillare C, sì da mantenere costante il livello del solvente nel capillare E, e della soluzione nel capillare C stesso, cioè in modo da impedire il passaggio di solvente da *solvente puro* a *soluzione*. Per un certo tempo dall'inizio dell'esperienza la pressione P deve essere continuamente aumentata per mantenere costanti i livelli in E e in C; si raggiunge poi un valore della pressione P, costante nel tempo, che rappresenta la misura della pressione osmotica della soluzione.

7-35 Interpretazione termodinamica della pressione osmotica

Supponiamo che, a temperatura costante, nei due bracci di un tubo ad U separati da una membrana semipermeabile vengano posti da una parte una soluzione diluita e dall'altra solvente puro A, in quantità tali che nei due bracci il livello dei liquidi sia uguale (fig. 19a).

Il solvente puro inizia a diffondere spontaneamente attraverso la membrana nella soluzione, fino a raggiungere lo stato di equilibrio illustrato in fig. 19b.

A equilibrio raggiunto si consideri il passaggio di una mole di solvente, di volume V_m, dal braccio del tubo ad U contenente il solvente puro (frazione molare $x'_a = 1$) a quello contenente la soluzione ove la frazione molare del solvente vale x_a $(x_a < 1)$ e quella del soluto vale x (64). Poiché questo passaggio avviene in condizioni di equilibrio, non varia l'energia libera della mole di solvente, e pertanto la diminuzione di $\overline{G}$ $(\Delta\overline{G})$ dovuta al fatto che il solvente passa da frazione molare $x'_a = 1$ a frazione molare $x_a < 1$, deve essere esattamente compensata dall'aumento di $\overline{G}$ $(\Delta\overline{G}')$ dovuto all'aumento della pressione (ΔP) cui si trova sottoposta la mole di solvente dopo il passaggio: deve perciò essere

$$\Delta\overline{G}_{\text{totale}} = \Delta\overline{G} + \Delta\overline{G}' = 0 \qquad (19)$$

Considerando ora separatamente le due variazioni di energia libera della (19) è

$$\Delta\overline{G} = RT \ln x_a \quad (\text{a } p \text{ e } T \text{ costanti}) \qquad (20)$$

$$\Delta\overline{G}' = V_m \Delta P \quad (\text{a } x \text{ e } T \text{ costanti}) \qquad (20') \text{ (65)}$$

(64) Non sembri strano considerare il passaggio di una mole di solvente da *solvente* a *soluzione,* in condizioni di equilibrio; tale equilibrio infatti è dinamico, e continuamente passa solvente da *solvente* a *soluzione* e viceversa, in quantità uguali: nel caso nostro viene fissata l'attenzione su una mole di solvente che passa da *solvente* a *soluzione.*

(65) Le espressioni (20) e (20') sono ottenute come segue: Se p_0 è il valore della pressione di vapore del solvente puro A, e p quello della pressione di vapore della soluzione B, la variazione di energia libera di una mole di vapore che passa da pressione p_0 a pressione p è data [7-17] dalla espressione

$$\Delta\overline{G}_{\text{vap}} = RT \ln \frac{p}{p_0} \qquad (a)$$

D'altra parte questa variazione dell'energia libera di una mole di vapore deve essere uguale a quella di una mole di solvente A che passa da solvente puro a soluzione B [5-10]; poiché, nel caso di soluzioni ideali è ((2) di [7-15]) $\frac{p}{p_0} = x_a$, la (a) può scriversi

$$\Delta\overline{G}_{\text{solvente}} = RT \ln x_a$$

che è appunto la (20). *(segue)*

e sostituendo le (20) (20') nella (19) si ottiene

$$RT\, ln\, x_a + V_m\, \Delta P = 0$$

Poiché la variazione di pressione ΔP rappresenta la pressione osmotica (π) della soluzione (fig. 19b) questa relazione può scriversi

$$\pi V_m = -RT\, ln\, x_a \qquad (21)$$

od anche, ricordando che $x_a + x = 1$ (x frazione molare del soluto),

$$\pi V_m = -RT\, ln\, (1-x) \qquad (21')$$

La (21'), per soluzioni diluite ($x \ll 1$) ([66]) diventa ([67])

$$\pi V_m = RT\, x$$

Passando dalle frazioni molari al numero di moli (n_a = moli di solvente; n = moli soluto) si ha ([68]):

$$\pi V_m = RT \frac{n}{n_a} \qquad (22)$$

Poiché il prodotto $n_a V_m$ (numero moli solvente $\times$ volume di una mole di

---

Per quanto riguarda la (20'), ammesso che il volume molare V_m del solvente sia indipendente dalla pressione, ed abbia medesimo valore sia nella fase solvente puro che in quella soluzione, a temperatura costante è ((2') di [5-10])

$$\overline{\Delta G'} = V_m \int_{p_1}^{p_2} dP = V_m \Delta P$$

([66]) L'espressione (21'), che è stata ottenuta servendosi della legge di Raoult (nota 65), vale soltanto per soluzioni ideali, e poiché sappiamo che in pratica *soluzione ideale* vuol dire soluzione diluita, l'ammissione $x \ll 1$ non introduce ulteriori limitazioni nella applicabilità della (21').

([67]) Si ricordi che per $\varepsilon \ll 1$ è $ln\ (1 \pm \varepsilon) \cong \pm \varepsilon$.

([68]) Poiché $x = \dfrac{n}{n_a + n}$, per una soluzione diluita ($n_a \gg n$) può scriversi: $x \cong \dfrac{n}{n_a}$.

solvente) esprime il volume del solvente, che per una soluzione diluita può ragionevolmente identificarsi col volume V della soluzione, la (22) può scriversi

$$\pi V = n RT \qquad (22')$$

nella quale V è il volume della soluzione, n è il numero di moli del soluto ed R, T, hanno i consueti significati.

Ricordando che la concentrazione molare c di una soluzione è data dal rapporto fra numero di moli del soluto e volume della soluzione in cui esse sono contenute $(c = n/V)$ la (22') può scriversi

$$\pi = c RT \qquad (23)$$

La (23) consente immediati calcoli ([69]) di pressione osmotica di soluzioni diluite ([70]) (quale che sia il solvente), e mette in relazione pressione

([69]) Si voglia calcolare, ad esempio, la pressione osmotica a $0\,°C$, di una soluzione che contiene $1\,g$ di glucosio $(C_6H_{12}O_6$: $p.f. = 180{,}160)$ in 1 litro di soluzione:

$$\pi = cRT = \frac{1}{180{,}16} \cdot 0{,}0820 \cdot 273{,}16 = 0{,}124\ atm.$$

([70]) Il fatto che la validità della (23) sia limitata a soluzioni diluite è confermato dai dati della tabella a lato, che si riferiscono a valori di pressione osmotica di soluzioni acquose di saccarosio a $0\,°C$, calcolati mediante la (23) e misurati sperimentalmente.

C (molarità)	π (atm.) (sec. (23))	π (atm.) sperimentale
$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	0,034	0,034
$5{,}90 \cdot 10^{-3}$	0,132	0,134
$2{,}92 \cdot 10^{-2}$	0,654	0,660
$5{,}84 \cdot 10^{-2}$	1,309	1,320
$1{,}31 \cdot 10^{-1}$	2,936	2,97
$8{,}76 \cdot 10^{-1}$	19,63	26,8
1,63	39,54	71,8
2,19	49,09	134,7

All'aumentare della concentrazione si osserva un aumento della pressione osmotica assai maggiore di quello prevedibile in base alla (23): ciò è dovuto al fatto che le molecole di saccarosio, idratandosi, sottraggono molecole H_2O al solvente, rendendo la soluzione più concentrata (in soluto solvato) di quanto non risulti dal dato di molarità.

E' possibile con una diversa, più complessa forma della (23) tener conto di ciò (noto il numero di molecole di acqua di idratazione per ciascuna molecola di soluto), ottenendo con questa nuova formula valori calcolati di pressione osmotica di soluzioni concentrate assai prossimi a quelli misurati.

Questo esempio vuol richiamare l'attenzione sul fatto che nelle considerazioni sul comportamento di soluzioni non ideali (cioè concentrate) non è sufficiente tener conto del numero di particelle del soluto, ma ha grande importanza anche il fatto che esse, idratandosi, aumentano il rapporto reale moli soluto/moli solvente, e che quindi, in ultima analisi, le soluzioni si comportano come se la loro concentrazione analitica fosse maggiore.

osmotica, concentrazione e temperatura di una soluzione. La validità della (23), come quella delle (10) (17) (18) è limitata al caso che il soluto, passando in soluzione, non alteri la sua costituzione molecolare; l'eventualità che tale alterazione abbia luogo sarà esaminata nel seguito [11-2].

Un'ulteriore considerazione va fatta sulla (22'), formalmente identica all'equazione di stato dei gas; si supponga di estrarre le n moli di soluto contenute nel volume V della soluzione che ha pressione osmotica π alla temperatura T, e di portarle allo stato gassoso in un recipiente di volume V (uguale al volume della soluzione), ove, alla stessa temperatura T, eserciteranno una certa pressione gassosa p.

Poiché nel primo caso (n moli in soluzione) può scriversi $\pi V = n\,RT$, e nel secondo (n moli gassose, per le quali si ammette comportamento ideale) $pV = n\,RT$, sarà anche $p = \pi$.

Si può perciò affermare (J. Van't Hoff, 1886) che la pressione osmotica di una soluzione diluita è numericamente uguale alla pressione gassosa che avrebbe il soluto se fosse allo stato gassoso ed occupasse lo stesso volume della soluzione, alla stessa temperatura ([71]).

7 - 36 Determinazione del peso molecolare mediante misure di pressione osmotica

Concludiamo la nostra breve trattazione sulla pressione osmotica mostrando una importante applicazione della (23); se si esprime la molarità c come rap-

---

([71]) Questo enunciato stabilisce uno stretto parallelismo fra pressione osmotica e pressione gassosa, parallelismo non apparso nelle precedenti considerazioni sull'argomento, nelle quali anzi le manifestazioni della pressione osmotica, basate su un succhiamento di solvente da parte della soluzione, si prestavano più ad essere immaginate come dovute ad effetti di depressione che di pressione. Il passaggio di solvente può essere però considerato anche come una manifestazione di pressione del soluto; si immagini di porre sul fondo di un cilindro una soluzione, su di questa un *pistone semipermeabile* (a tenuta) e sul pistone solvente puro; il pistone si innalza, e questo innalzamento può essere interpretato sia come dovuto all'aumento di volume della soluzione per l'ingresso in essa di solvente, attraverso il pistone semipermeabile, che come dovuto alla spinta delle particelle di soluto presenti nella soluzione, che, urtando contro il pistone, lo spostano attraverso il solvente alle cui molecole il pistone stesso è permeabile (fig. a).

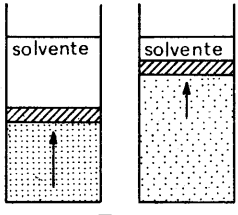


Fig a

porto fra peso di soluto in un litro di soluzione *(q)* e relativo peso formula *(M)*, la (23) può essere scritta

$$\pi = \frac{q}{M} RT \tag{24}$$

e la (24) consente, mediante una misura di pressione osmotica, di determinare il peso molecolare di una specie chimica ([72]) (i valori di π, q, T si ottengono sperimentalmente ed R è la costante dei gas).

7 - 37 Le proprietà colligative

Abbiamo esaminato in questi ultimi paragrafi certe proprietà delle soluzioni diluite, relative alla loro pressione di vapore [7-27], all'abbassamento della loro temperatura di congelamento o all'innalzamento della loro temperatura di ebollizione [7-28] e alla loro pressione osmotica [7-35].

Queste proprietà, che prendono tutte origine dalla presenza del soluto, vanno sotto il nome di *proprietà colligative* ([73]).

Se la misura di una proprietà colligativa effettuata su due soluzioni diverse (con lo stesso solvente) dà valori uguali, questo risultato si ripeterà anche per la misura di ciascuna delle altre proprietà colligative: ad es. due soluzioni che hanno uguali valori della pressione osmotica (sono cioè *isotoniche*), hanno anche

([72]) Fino a pochi anni fa la determinazione dei pesi molecolari con metodi osmometrici era poco usata e ritenuta, a ragione, piuttosto grossolana. Oggi i grandi progressi nel campo delle apparecchiature scientifiche di precisione hanno reso usuali le determinazioni osmometriche di peso molecolare, specialmente per le molecole di elevato *p.m.* ($\sim 10^4 \div 10^6$), cioè per molecole biologiche o di polimeri artificiali. Attualmente si dispone di osmometri a membrana che in pochi minuti, operando su gocce di soluzione (acquosa o no) e denunciando trasferimenti dell'ordine del milionesimo di millilitro, consentono determinazioni di peso molecolare comode e di elevata precisione.

([73]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che per quanto riguarda le proprietà colligative di una soluzione ideale non interessa conoscere la natura ma solo il numero delle *particelle* (κολλικες = particelle) del soluto: così una soluzione *0,01 M* di urea presenta gli stessi valori *colligativi* di una soluzione, ad esempio, *0,005 M* in urea e *0,005 M* in glucosio; quello che importa è che nelle due soluzioni esista lo stesso numero di particelle di soluto, indipendentemente dal fatto che esse siano tutte uguali o di due o più specie diverse.

uguali valori della pressione di vapore ([74]) (sono cioè *isopiestiche*) e uguali valori di Δt, $\Delta t'$.

7 - 38 Solubilità di gas nei liquidi

Si immagini di porre a contatto, ad una temperatura costante t e ad una pressione costante p, un gas B con un liquido A; una certa quantità del gas B passa in soluzione, e dopo un certo tempo si è raggiunto l'equilibrio fra gas B disciolto nel liquido A e gas B presente nella fase gassosa sovrastante il liquido; indichiamo con x_g, x_l le frazioni molari del gas e del liquido nella soluzione.

Orbene, questa soluzione di gas nel liquido che è stata ottenuta ponendo gas B alla pressione p e alla temperatura t sul liquido A, possiamo pensarla ottenuta sciogliendo tanto gas B liquefatto nel liquido A da ottenere la stessa composizione (x_g, x_l) della soluzione, e quindi, alla temperatura t, la stessa pressione p del gas al di sopra di essa.

Se ammettiamo che questa soluzione *liquido A + liquido B* sia ideale, per essa varrà la legge di Raoult e potremo scrivere [7-15]

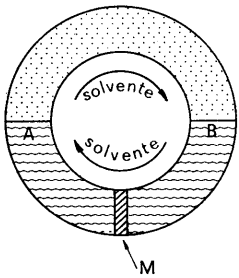
$$x_g = \frac{p_g}{p_g^0} \tag{25}$$

ove con p_g^0 è indicata la pressione di vapore del gas liquefatto B puro alla temperatura t, e con p_g la pressione del gas B sovrastante la soluzione *(liquido A + liquido B)*.

Dalla (25) si deduce, per soluzioni ideali, che:

1) a temperatura costante la frazione molare del gas disciolto (cioè

([74]) Che soluzioni isotoniche siano anche isopiestiche è facilmente comprensibile; si consideri il tubo di vetro toroidale della figura, separato in due zone dalla membrana semipermeabile M, e riempito parzialmente nelle due zone, con soluzioni A e B isotoniche: se le pressioni di vapore delle due soluzioni fossero diverse, ad esempio fosse $p_A > p_B$



a) solvente puro distillerebbe dalla soluzione A nella soluzione B;

b) la soluzione B verrebbe così diluita e diverrebbe ipotonica rispetto alla soluzione A;

c) solvente puro migrerebbe attraverso la membrana dalla soluzione B alla soluzione A.

Questo processo sarebbe continuo e realizzerebbe un moto perpetuo di seconda specie.

la sua concentrazione) è proporzionale alla pressione del gas sovrastante la soluzione (p_g^0 è infatti costante a temperatura costante);

2) la solubilità di un gas è indipendente, a temperatura costante, dalla natura chimica del solvente ed è determinata soltanto dal rapporto p_g/p_g^0 (75).

Aggiungiamo che a parità di pressione la solubilità x_g (25) di un gas in un liquido diminuisce con l'aumentare della temperatura, perché all'aumentare di questa aumenta il valore di p_g^0 [5-10].

Se si considerano soluzioni reali di gas nei liquidi, la validità della (25) viene tanto più limitata quanto maggiore è l'entità delle interazioni solvente-soluto, e per ridurre queste interazioni è necessario [7-26] operare in soluzione diluita, quindi con gas poco solubili.

Enunciamo ora la *legge di Henry* (G. Henry, 1903):
a temperatura costante la quantità di un gas poco solubile (76) disciolta in un dato volume di liquido è proporzionale alla pressione *(p)* del gas nella fase gassosa sovrastante la soluzione. Indicando con *c* la concentrazione del gas, data in una qualsiasi unità di concentrazione, la legge di Henry è espressa dalla relazione

$$c = K p$$

Nelle soluzioni reali (gas molto solubile nel liquido) la dipendenza della solubilità del gas dalla pressione non è esprimibile con formule generali, a causa della varietà e complessità delle interazioni che accompagnano il passaggio in soluzione del gas stesso.

La solubilità di un gas in un liquido viene generalmente indicata mediante il *coefficiente di assorbimento alla temperatura t* ($C_a^{(t\,°C)}$): esso esprime il volume di gas, riportato a *0 °C*, che si scioglie a *760 mm* e alla temperatura *t* nel volume unitario di liquido. Nella tab. 5 sono riportati valori del coefficiente di assorbimento di alcuni gas in acqua, a diverse temperature.

---

(75) Ad es.: il propano liquido, a *25 °C*, ha una pressione di vapore di *9 atm*; pertanto la quantità di propano che può disciogliersi alla pressione di 1 atmosfera e a *25 °C* in un qualsiasi liquido col quale dia una soluzione ideale, è ottenibile dalla relazione

$$x_g = \frac{p_g}{p_g^0} = \frac{1}{9} = 0{,}11$$

(76) Così la legge di Henry è valida nel caso della solubilità in acqua dei gas indicati in tab. 5, ma non è valida, ad es., per soluzioni acquose di NH_3 o di *HCl*, data l'elevata solubilità di questi gas in acqua (a*20 °C* e *1 atm* rispettivamente *~700* e *~300* volumi in un volume d'acqua).

Tabella 5 - Coefficienti di assorbimento di gas in acqua.
(Le misure sono effettuate a *760 mm* di pressione; i valori $C_a^{(t\,°C)}$ rappresentano i *ml* di gas (riportati a *0 °C*) *sciolti in 1 ml* di H_2O alle temperature indicate).

Gas	Temperatura (°C)			
	0	*10*	*20*	*40*
N_2	*0,0235*	*0,0186*	*0,0154*	*0,0118*
O_2	*0,0489*	*0,0380*	*0,0310*	*0,0230*
H_2	*0,0215*	*0,0196*	*0,0182*	*0,0162*
CO	*0,0354*	*0,0282*	*0,0232*	*0,0178*
NO	*0,0738*	*0,0571*	*0,0471*	*0,0351*

Qualora la fase gassosa a contatto con il liquido sia una miscela di gas, ciascuno dei quali segua la legge di Henry, ogni gas si comporta come se fosse il solo costituente della fase gassosa; agli effetti di applicazioni della legge di Henry vanno quindi considerate in tali casi le pressioni parziali dei diversi gas presenti nella fase gassosa, e le loro frazioni molari nella fase liquida.

Ciascun gas di una miscela, pertanto, si scioglie proporzionalmente alla propria pressione parziale ed al proprio coefficiente di assorbimento; ciò significa che nel passaggio in soluzione di una miscela gassosa, se i coefficienti di assorbimento dei vari gas che la costituiscono hanno valori diversi, la composizione della miscela nella fase soluzione è diversa da quella della fase gassosa ([77]).

([77]) Consideriamo, ad esempio, il caso dell'aria disciolta nell'acqua, a *20 °C* e *1 atm*. Trascurando i componenti minori, attribuiamo all'aria la composizione approssimata: N_2 80%; O_2 20%, cui corrispondono le pressioni parziali $p_{N_2} = 0{,}8\ atm$; $p_{O_2} = 0{,}2\ atm$.

Quando l'aria si scioglie nell'acqua, lo fa proporzionalmente alle pressioni parziali dei costituenti, ed ai relativi coefficienti di assorbimento (tab. 5):

$$C_{a_{O_2}}^{(20^0C)} = 0{,}031\ ; \qquad C_{a_{N_2}}^{(20^0C)} = 0{,}0154$$

Pertanto la proporzione O_2/N_2 nell'acqua sarà data da:

$$\frac{O_2\ disciolto}{N_2\ disciolto} = \frac{0{,}2 \cdot 0{,}031}{0{,}8 \cdot 0{,}0154} = \frac{0{,}0062}{0{,}01232}$$

pari a 33,5% O_2 e 66,5% N_2.

L'aria disciolta nell'acqua contiene quindi una percentuale di ossigeno notevolmente superiore a quella dell'aria gassosa (33,5%, contro 20%).

8 - Dissociazione gassosa

8-1 Densità gassose anomale

Si è visto [4-17] che la legge di Avogadro consente la determinazione del peso molecolare di una specie chimica *(A)* allo stato gassoso mediante determinazione della sua densità rispetto ad altra specie *chimica (B),* anch'essa gassosa, di peso molecolare noto; il valore della densità relativa del gas A rispetto al gas B (ammesso che nessuno dei due gas, nelle condizioni dell'esperienza, subisca alterazioni molecolari) rappresenta infatti, in base alla legge di Avogadro, il rapporto in peso fra la singola molecola A (di peso molecolare incognito) e la singola molecola B (di peso molecolare noto).

Sebbene la densità relativa di una specie gassosa sia per definizione indipendente dalla temperatura e dalla pressione ([1]), nel caso di alcune specie gassose i dati sperimentali mostrano, al disopra di una certa temperatura, una im-

---

([1]) Il valore della densità relativa di un gas rispetto ad un altro gas esprime il rapporto fra i valori delle densità assolute (d_1, d_2) dei due gas; la densità assoluta di un gas (rapporto peso/volume) è esprimibile mediante l'equazione di stato $PV = nRT$; questa infatti può scriversi

$$PV = \frac{g}{M} RT, \qquad \text{od anche} \quad \frac{g}{V} = d = \frac{MP}{RT} \qquad \text{(b)}$$

ove g è il numero di grammi del gas considerato contenuti alla temperatura T e alla pressione P nel volume V, ed M è il suo peso molecolare.

La densità relativa (d_{rel}) di un gas di peso molecolare M_1 rispetto ad un altro gas di peso molecolare M_2 nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione $(P_1 = P_2 ; T_1 = T_2)$ è espressa in base alla (b), dalla

$$d_{rel} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

ed è pertanto indipendente dai valori della temperatura e della pressione a cui è stata effettuata la determinazione.

prevista dipendenza di detta densità dalla temperatura stessa *(densità anomale)* ([2]).

Un tale comportamento è condizione sufficiente per affermare che la specie gassosa A ha subìto una *dissociazione termica* che ne ha modificato lo stato molecolare.

Con le parole dissociazione termica si indica un processo, reversibile con la temperatura, per il quale una molecola si spezza in due o più frammenti costituiti da molecole più semplici, fra loro diverse (esempi a, b) od uguali (esempio c):

($\rightarrow$ *temperatura crescente*)

a) $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$

b) $2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2$

c) $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$

(*temperatura decrescente* $\leftarrow$)

Il concetto di reversibilità di una reazione sarà esaminato nel seguito; per ora è sufficiente chiarire che con la frase *reversibile con la temperatura* va inteso che la generica reazione di dissociazione (ad es. una delle a , b , c) « si sposta » verso destra (forma cioè prodotti di dissociazione) o verso sinistra (forma molecole indissociate) a seconda che la temperatura venga aumentata o diminuita (entro limiti ben definiti per ciascun processo di dissociazione).

Se una certa quantità di gas subisce dissociazione, il numero delle molecole presenti può aumentare o rimanere costante.

Nel primo caso (ad es. reazioni a) c)) l'aumento del numero di molecole, e quindi la presenza di dissociazione, viene denunciato dai seguenti fatti sperimentali:

1) il valore della densità del gas risulta minore di quello teorico calcolabile con l'equazione di stato perché, ceteris paribus, l'aumento del numero di particelle causa un proporzionale aumento del volume del gas, la cui massa, d'altra parte, rimane ovviamente costante;

([2]) Aggiungiamo che se nel campo di temperatura in cui si riscontrano valori anomali di densità di una specie gassosa si mantiene la temperatura di questa costante e si varia la pressione, si riscontra dipendenza del valore della densità relativa anche dalla pressione.

Questo comportamento è dovuto al fatto che, nel predetto campo di temperatura, l'equazione di stato non è valida nella forma $PV = nRT$, ma in una forma modificata (v. nota 21 di [9-8]).

2) con l'aumentare della temperatura, ed entro certi limiti, la densità relativa rispetto al gas di riferimento che non si dissocia continua a diminuire fino a raggiungere un valore che resta poi praticamente costante.

Nel secondo caso (ad es. reazione b)) in cui pur esistendo fenomeni di dissociazione resta invariato il numero di molecole del gas, la dissociazione di questo non può essere rivelata da misure di densità, e sarà necessario, caso per caso, scegliere la misura di altra opportuna proprietà del gas in esame collegata col verificarsi della dissociazione (nella reazione b, ad esempio, la presenza dello iodio può essere rivelata, qualitativamente e quantitativamente, dallo spettro di assorbimento).

Quanto detto circa la variazione di densità di un gas collegata con l'insorgere di fenomeni di dissociazione è illustrato dai dati di tab. 1, relativi alla densità del pentacloruro di fosforo allo stato gassoso misurata a temperature diverse.

Tab. 1 — Valori della densità gassosa rispetto all'idrogeno ($d_{(H_2)}$) di vapori di PCl_5 a varie temperature ed a pressione atmosferica.

t °C	$d_{(H_2)}$
182	*73,2*
190	*71,8*
200	*70,0*
230	*62,0*
250	*57,5*
274	*55,3*
288	*52,9*
300	*52,6*
336	*52,5*

Su tali dati possono farsi le seguenti considerazioni:

a) poiché fra *182* e *336* °C la densità gassosa del pentacloruro di fosforo varia, si può concludere che, almeno in tale campo di temperatura, il pentacloruro di fosforo subisce dissociazione;

b) poiché all'aumentare della temperatura il valore della densità gassosa del PCl_5 va progressivamente diminuendo, si conclude che l'aumento di temperatura provoca la dissociazione di una percentuale sempre più elevata di molecole PCl_5;

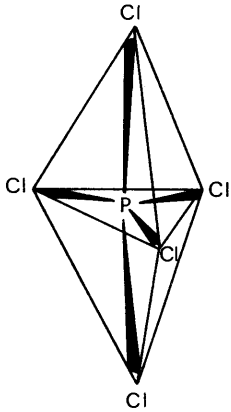
c) poiché con l'aumento della temperatura la densità del gas rispetto all'idrogeno tende ad un valore costante, ~ 52 attorno a $300\ ^oC$, e poiché la densità, sempre rispetto all'idrogeno, del PCl_5 indissociato è circa doppia ($d = \frac{PCl_5}{H_2} \cong \frac{208}{2} = 104$), si conclude che attorno a $300\ ^oC$ il numero delle molecole del gas è praticamente raddoppiato, e quindi che il PCl_5 è quasi totalmente dissociato in due molecole (che all'analisi risultano essere PCl_3 e Cl_2 ([3])).

8 - 2 Grado di dissociazione e fattore di dissociazione

Si indica col nome di *grado di dissociazione*, e si rappresenta con α, la frazione di mole che, all'equilibrio, ha subito la dissociazione; ovviamente α potrà assumere soltanto valori compresi fra 0 (assenza di dissociazione: 0% di molecole dissociate) e 1 (dissociazione totale: 100% di molecole dissociate). Se la massa gassosa suscettibile di dissociarsi è costituita da n moli, indicando con ν il numero di particelle che provengono dallo spezzamento (dissociazione) di una singola molecola e con α il grado di dissociazione, il numero totale di moli dopo la dissociazione (n_{tot}) è dato dall'espressione:

$$n_{tot} = (n - \alpha n) + \alpha n \nu = n\,(1 - \alpha + \alpha\nu) = n\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)] \qquad (1)$$

ove $(n - \alpha n)$ è il numero delle moli rimaste indissociate ed $\alpha n \nu$ rappresenta il numero di moli provenienti dalla dissociazione di αn moli.



Struttura della molecola PCl_5.

([3]) A titolo di esempio di come possano interpretarsi i fatti dissociativi, illustriamo la reazione di dissociazione termica del PCl_5 in PCl_3 e Cl_2: la configurazione della molecola PCl_5 (allo stato di vapore) è una bipiramide trigonale con l'atomo di fosforo al centro; l'atomo $P\ (1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3)$ lega i 5 atomi di cloro con gli elettroni $3\ (s^2p^3)$, ibridizzati (sp^3d) per promozione di un elettrone $3s$ a elettrone $3d$. Le distanze $P-Cl$, probabilmente per effetti sterici, non sono uguali: $2{,}04\ Å$ per i legami equatoriali, e $2{,}11\ Å$ per quelli polari; i due atomi di cloro a distanza maggiore sono legati all'atomo di fosforo meno fortemente degli altri tre, e con l'aumento della temperatura, cioè dell'energia cinetica e quindi dell'energia trasferita da una molecola all'altra durante gli urti, essi si staccano dalla molecola PCl_5, si uniscono a coppie formando molecole Cl_2, e si ha la dissociazione $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$.

La (1) mostra che il numero di moli totali presenti all'equilibrio ([4]), dopo dissociazione, è dato dal numero di moli iniziali *(n)* per il *fattore di dissociazione* $[1 + \alpha (\nu - 1)]$; così se in un recipiente vengono posti *104,15 g* di PCl_5 pari a *0,5* moli $\left(\frac{104,15}{PCl_5} = 0,5\right)$, e le condizioni sperimentali sono tali che si dissocino il 50% delle molecole ($\alpha = 0,5$) in due particelle ($\nu = 2$ per la reazione a) di [8-1]), sarà, per la (1),

$$n_{tot} = 0,5\,[1 + 0,5\,(2 - 1)] = 0,75$$

Ciò significa che il numero di particelle contenute nel nostro recipiente è aumentato del 50% a causa della dissociazione.

Questi esempi mostrano che nello studio di una qualsiasi proprietà di un sistema legata al numero di particelle presenti nel sistema stesso, è indispensabile tener conto di eventuali fenomeni di dissociazione.

8-3 Determinazione sperimentale del grado di dissociazione

Le anomalie della densità gassosa conseguenti alla dissociazione costituiscono un mezzo per la determinazione sperimentale del valore del *grado di dissociazione*.

([4]) Anticipiamo qualche cenno sul concetto di *equilibrio chimico* e riferiamoci, ad esempio, alla reazione

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

Se all'equilibrio il grado di dissociazione del PCl_5 è ad es. $\alpha = 0,5$, ciò significa che di una mole iniziale di pentacloruro di fosforo ne è rimasta indissociata la metà $(1 - \alpha)$, e si sono formate 0,5 moli (α) di PCl_3, e 0,5 moli (α) di Cl_2, cioè

$$\begin{array}{ccccc} PCl_5 & \rightleftarrows & PCl_3 & + & Cl_2 \\ (1-\alpha) & & (\alpha) & & (\alpha) \end{array} \qquad \text{(a)}$$

La (a) però non va intesa nel senso che della mole iniziale di PCl_5 metà molecole non si sono dissociate e rimangono permanentemente PCl_5 e metà si sono dissociate e hanno dato luogo alle molecole PCl_3 e Cl_2, che a loro volta restano tali; l'affermazione ha significato statistico perché continuamente molecole PCl_5 si dissociano ($\rightarrow$) in PCl_3 e Cl_2 e molecole PCl_3 e Cl_2 si associano ($\leftarrow$) per dare PCl_5; statisticamente, all'equilibrio, sono però costantemente presenti 0,5 moli di PCl_5, 0,5 di PCl_3 e 0,5 di Cl_2 E' evidente la natura *dinamica* dell'equilibrio chimico.

Infatti se una certa quantità di gas costituita da n moli subisce dissociazione, aumenta il numero di molecole corrispondenti alle n moli iniziali e diminuisce, con proporzionalità inversa, la densità della massa gassosa. Indicando con d_c il valore della densità del gas in assenza di dissociazione (calcolato dal p.m.) e con d_s il valore della densità misurato sperimentalmente sul gas dissociato, per la (1) si ha:

$$\frac{d_c}{d_s} = \frac{n\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]}{n} = 1 + \alpha\,(\nu - 1)$$

cioè ancora

$$\frac{d_c - d_s}{d_s\,(\nu - 1)} = \alpha \qquad (2)$$

La (2) consente di determinare, con una misura di densità, il valore di α (alla temperatura ed alla pressione dell'esperienza) ([5]).

8 - 4 Densità anomale dovute ad associazione di molecole

Oltre alle densità anomale dovute a dissociazione (minori delle calcolate) esistono anche densità anomale dovute ad associazione (maggiori delle calcolate); un comportamento di quest'ultimo tipo è mostrato, ad esempio, dal vapore di acido acetico, che presenta (a temperatura ambiente) un valore della

---

([5]) Ad esempio: una misura di densità gassosa (rispetto all'H_2) del PCl_5 (vapore), a $225\ ^oC$ ed alla pressione atmosferica, ha dato un valore $d_s = 63{,}50$; si vuol calcolare il valore di α in queste condizioni sperimentali. Per definizione di densità relativa rispetto all'idrogeno, la densità del PCl_5 in assenza di dissociazione è (p.m. $PCl_5 = 208{,}24$)

$$d_c = \frac{PCl_5}{2{,}016} = 103{,}29$$

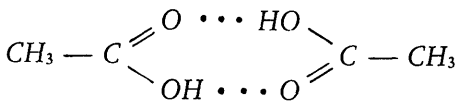
In base all'equilibrio

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

è $\nu = 2$, e pertanto

$$\alpha_{\left(\substack{225\ ^oC \\ 1\ atm.}\right)} = \frac{d_c - d_s}{d_s\,(\nu - 1)} = \frac{103{,}29 - 63{,}5}{63{,}5\,(2 - 1)} = 0{,}627$$

densità gassosa circa doppio del calcolato, perché costituito quasi totalmente da molecole dimere ($\Delta H_{\text{dissociazione}} \cong$ *15,2 Kcal* per una mole di dimero)



nelle quali due unità monomere sono legate fra loro con legami idrogeno.

All'aumentare della temperatura le molecole doppie si dissociano in molecole singole, e il valore della densità gassosa va diminuendo, fino a raggiungere il valore teorico in corrispondenza di temperature *(> 160 °C)* alle quali non esistono praticamente più dimeri.

9 - Equilibri chimici omogenei

9-1 Equilibrio chimico; generalità

Lo studio del meccanismo secondo cui avvengono le reazioni chimiche forma oggetto del successivo capitolo 16; è però necessario dare fin da ora alcuni cenni qualitativi sull'argomento, indispensabili per acquisire il concetto di *equilibrio chimico.*

Allorché due o più specie chimiche reagiscono per formare altre specie chimiche, lo fanno secondo determinati rapporti che sono i *coefficienti stechiometrici* della reazione.

Così, ad es., in opportune condizioni sperimentali ossido di azoto ed idrogeno reagiscono nel rapporto molecolare 2 : 2 per dare acqua ed azoto nei rapporti molecolari 2 : 1; esprimiamo ciò scrivendo

$$2\,NO + 2\,H_2 = 2\,H_2O + N_2 \qquad (1)$$

Questa *equazione chimica* non va però interpretata nel senso che tutto l'ossido di azoto e tutto l'idrogeno messi a reagire si trasformino totalmente in acqua ed azoto, ma significa soltanto che quelle molecole di NO e di H_2 che reagiscono per dare H_2O ed N_2, lo fanno nelle proporzioni indicate dai coefficienti stechiometrici. Così ad es. ponendo in condizioni di reagire, ad una temperatura T, n moli di NO ed n moli di H_2, una certa percentuale di queste specie chimiche si trasforma in H_2O ed N_2 secondo la reazione (1), mentre il restante si ritrova inalterato.

Si è già accennato (nota 4 di [8-2]) che una reazione chimica non si svolge soltanto « da sinistra verso destra » ma contemporaneamente anche « da destra verso sinistra » (1), e vedremo in seguito [16-5] che dopo un certo

(1) Perché ciò si verifichi è necessario, naturalmente, che la reazione venga effettuata in modo che nessuna delle specie chimiche che fanno parte di essa possa disperdersi (ad es. nell'atmosfera); così nel caso della nostra reazione fra gas, essa deve avvenire in recipiente chiuso.

tempo le velocità ([2]) delle due reazioni opposte si uguagliano; allorché si è raggiunta l'uguaglianza dei valori delle velocità con cui $2\,NO$ e $2\,H_2$ formano $2\,H_2O$ ed N_2 $(\rightarrow)$, e $2\,H_2O$ ed N_2 formano $2\,NO$ e $2\,H_2$ $(\leftarrow)$, le quantità delle singole specie chimiche presenti (e quindi anche le loro concentrazioni) ([3]) diventano costanti, e tali si mantengono poi indefinitamente se le condizioni sperimentali a cui si opera restano invariate.

In condizioni di temperatura, pressione e concentrazioni costanti noi diciamo che la *reazione è all'equilibrio.*

Se tutti i costituenti di un equilibrio chimico fanno parte di una stessa fase (ad es. sono tutti gassosi o tutti in soluzione nello stesso solvente) si dice che l'equilibrio è un *equilibrio chimico omogeneo*; se fanno parte di più fasi l'equilibrio chimico è detto *eterogeneo* (ad es. NH_4Cl solido in equilibrio con i suoi prodotti di dissociazione NH_3 ed HCl, gassosi: $NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$).

L'equilibrio chimico è in ogni caso di natura dinamica (A. Williamson, 1850), perché lo stato di equilibrio di una reazione trae la sua origine dall'uguaglianza delle velocità delle reazioni *diretta* (da sinistra verso destra) ed *inversa* (da destra verso sinistra) che continuano a svolgersi perennemente nel tempo.

Questo carattere dinamico di una reazione all'equilibrio è messo in evidenza mediante la convenzione di separare i due membri della equazione di reazione con due frecce dirette in senso opposto; così la reazione (1) viene scritta, in modo più corretto,

$$2\,NO + 2\,H_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + N_2 \qquad (1')$$

L'equazione chimica (1'), in base a quanto è stato detto in questo paragrafo, ci dà le seguenti informazioni:

1) NO ed H_2 reagiscono per dare H_2O ed N_2 *(reazione diretta)* e contemporaneamente H_2O ed N_2 reagiscono per dare NO ed H_2 *(reazione inversa)*;

([2]) Della velocità di reazione si parlerà in seguito [16-2]; diciamo soltanto, per ora, che essa è misurata dal numero di moli che scompaiono (o che si formano) nell'unità di tempo.

([3]) La proporzionalità fra quantità e concentrazione di una specie chimica è sempre valida se il sistema è omogeneo (v. subito appresso, nel testo) e se è contenuto in un volume costante; in tal caso infatti tutte le specie chimiche che fanno parte della reazione si trovano omogeneamente distribuite nello stesso volume, e le loro singole quantità sono perciò proporzionali alle rispettive concentrazioni $\left(\text{conc.} = \dfrac{\text{numero moli}}{\text{volume}}\right)$.

2) queste reazioni avvengono secondo i rapporti molecolari indicati dai coefficienti stechiometrici;

3) la reazione globale porta ad uno stato di equilibrio, corrispondentemente al quale le concentrazioni di NO, H_2, H_2O, N_2, sono costanti nel tempo (se, ovviamente, vengono mantenute invariate le condizioni sperimentali).

Nessuna informazione può però ottenersi da una equazione chimica circa i rapporti all'equilibrio, cioè a reazione terminata, fra i valori delle concentrazioni delle specie chimiche presenti; tali rapporti hanno d'altra parte grande importanza perché indicano, per così dire, « quanto » una reazione avviene ([4]).

Informazioni di questo genere possono essere ottenute mediante opportune trattazioni termodinamiche dell'equilibrio chimico omogeneo ed eterogeneo, che formano oggetto, rispettivamente, di questo capitolo e del successivo.

9-2 Legge delle masse

Iniziamo lo studio delle leggi che regolano gli equilibri chimici omogenei con la legge di Guldberg e Waage (C. Guldberg e P. Waage, 1867), che verrà ricavata imponendo al generico sistema in equilibrio, costituito da specie chimiche gassose con comportamento ideale (alla temperatura T),

$$\alpha A + \beta B \rightleftarrows \gamma C + \delta D \qquad (2)$$

la nota condizione termodinamica di equilibrio (25) di [3-13])

$$\Delta G = 0$$

Indichiamo con $\overline{G}_A{}^0$, $\overline{G}_B{}^0$, $\overline{G}_C{}^0$, $\overline{G}_D{}^0$ i valori delle energie libere molari delle specie chimiche gassose A, B, C, D, ciascuna considerata pura, alla pressione P ed alla temperatura T; per fissare le idee: $P = 1\ atm$, $T = 298{,}16\ ^oK = 25\ ^oC$ ([5]).

([4]) Così la (1') non dà alcuna informazione circa la percentuale delle molecole NO ed H_2 di partenza che si sono trasformate in H_2O ed N_2. Questa percentuale potrebbe essere assai elevata (ad es. 99,99%, e si direbbe in tal caso che la reazione è *spostata verso destra*), o assai bassa (ad es. 0,01%, e si direbbe che la reazione è *spostata verso sinistra*), o avere un qualsiasi valore intermedio. In ogni caso però la (1') esprime il fatto che esiste equilibrio fra reagenti e prodotti di reazione, indipendentemente da quali siano le loro quantità relative.

([5]) Sono queste le condizioni che noi abbiamo assunto, convenzionalmente, come *condizioni standard* [3-4].

Indichiamo poi con $\overline{G}_A$, $\overline{G}_B$, $\overline{G}_C$, $\overline{G}_D$ i valori della energia libera molare delle specie chimiche gassose A, B, C, D, presenti nell'equilibrio (2), alla temperatura T e con le pressioni (parziali) p_A, p_B, p_C, p_D.

Ricordiamo infine (nota 23 di [7-17]) che la variazione di energia libera di una mole di gas che passa da pressione p_1 a pressione p_2, a temperatura costante, è data dalla espressione

$$\Delta\overline{G} = RT\, ln\, \frac{p_2}{p_1}$$

Tornando ora alla reazione (2) si ha che per α moli della specie A che passano, a temperatura costante, dalla pressione di 1 atm alla pressione p_A, di equilibrio, la variazione di energia libera è data dalla

$$\Delta G = \alpha\overline{G}_A - \alpha\overline{G}_A{}^0 = \alpha RT\ ln\ \frac{p_A}{1}$$

che può scriversi:

$$\alpha\overline{G}_A = \alpha\overline{G}_A{}^0 + \alpha RT\ ln\ p_A \tag{2a}$$

analogamente

$$\beta\overline{G}_B = \beta\overline{G}_B{}^0 + \beta RT\ ln\ p_B \tag{2b}$$

$$\gamma\overline{G}_C = \gamma\overline{G}_C{}^0 + \gamma RT\ ln\ p_C \tag{2c}$$

$$\delta\overline{G}_D = \delta\overline{G}_D{}^0 + \delta RT\ ln\ p_D \tag{2d}$$

Poiché la variazione di energia libera relativa ad una reazione è data ((28) di [3-13]) dalla differenza fra la somma delle energie libere delle specie prodotte nella reazione e la somma delle energie libere delle specie entrate in reazione, per la reazione (2) sarà $\Delta G = (\gamma\overline{G}_C + \delta\overline{G}_D) - (\alpha\overline{G}_A + \beta\overline{G}_B)$ che, per le (2a), (2b), (2c), (2d), può scriversi

$$\Delta G = (\gamma\overline{G}_C{}^0 + \gamma RT\ ln\ p_C + \delta\overline{G}_D{}^0 + \delta RT\ ln\ p_D) -$$
$$- (\alpha\overline{G}_A{}^0 + \alpha RT\ ln\ p_A + \beta\overline{G}_B{}^0 + \beta RT\ ln\ p_B) \tag{3}$$

od anche, raccogliendo i termini logaritmici,

$$\Delta G = \gamma\overline{G}_C{}^0 + \delta\overline{G}_D{}^0 - \alpha\overline{G}_A{}^0 - \beta\overline{G}_B{}^0 + RT\ ln\ \frac{p_C{}^\gamma\, p_D{}^\delta}{p_A{}^\alpha\, p_B{}^\beta} \tag{4}$$

I primi quattro termini del 2° membro della (4) esprimono il ΔG^0 della reazione (2), cioè la variazione di energia libera alle condizioni di riferimento sopra dette $(p = 1\ atm;\ t = 25\ °C)$:

$$\Delta G^0 = \gamma \overline{G}_C{}^0 + \delta \overline{G}_D{}^0 - \alpha \overline{G}_A{}^0 - \beta \overline{G}_B{}^0 \qquad (4')$$

Pertanto la (4) può scriversi

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ ln\ \frac{p_C{}^\gamma\ p_D{}^\delta}{p_A{}^\alpha\ p_B{}^\beta} \qquad (4'')$$

All'equilibrio deve essere $\Delta G = 0$ ((25) di [3-13]) e perciò

$$\Delta G^0 = -RT\ ln\ \frac{p_C{}^\gamma\ p_D{}^\delta}{p_A{}^\alpha\ p_B{}^\beta} \qquad (5)$$

Poiché ΔG^0 è una costante (caratteristica di ciascuna reazione), a temperatura costante sarà anche, per la (5),

$$\frac{p_C{}^\gamma\ p_D{}^\delta}{p_A{}^\alpha\ p_B{}^\beta} = cost = K_p \qquad (6)$$

La costante K_p prende il nome di *costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali* della reazione (2).

Con procedimento assolutamente analogo, qualora venissero considerate le concentrazioni delle specie chimiche gassose *A, B, C, D,* invece delle loro pressioni parziali, si arriverebbe alla relazione (6)

$$\frac{[C]^\gamma\ [D]^\delta}{[A]^\alpha\ [B]^\beta} = K_c \qquad (7)$$

nella quale la costante K_c prende il nome di *costante di equilibrio in funzione delle concentrazioni* della reazione (2).

(6) In chimica si racchiude la formula di una specie chimica fra parentesi quadre [ ] per indicare la concentrazione molare (formale) della specie stessa; ad es. per una soluzione $10^{-3}\ F$ di Na^+Cl^-, si scrive

$$[Na^+] = [Cl^-] = 0{,}001\ F$$

e si legge: « concentrazione dello ione sodio = concentrazione dello ione cloro = $0{,}001\ F$ ». Nel caso di specie gassose la concentrazione è ugualmente data dal numero di moli del gas per litro; ad es. $[O_2] = 0{,}1$ significa 0,1 moli di ossigeno in 1 litro.

Le (6) (7) esprimono, una indipendentemente dall'altra, la legge di Guldberg e Waage, usualmente indicata col nome di *legge delle masse attive* o semplicemente *legge delle masse*. Poiché la termodinamica dimostra che le (6) (7) sono valide per ogni equilibrio omogeneo, perciò anche per gli equilibri in soluzione (diluita), la legge delle masse può così enunciarsi: per una reazione omogenea all'equilibrio e a temperatura costante il rapporto fra il prodotto dei valori delle concentrazioni delle specie formate e quello dei valori delle concentrazioni delle specie di partenza, ciascun valore elevato ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico, è costante ([7]); tale costante prende il nome di *costante di equilibrio* (K_c).

Questa legge regola l'equilibrio di tutti i sistemi omogenei, ed è fondamentale nello studio di ogni reazione chimica.

La (5), tenuto conto delle (6), (7), può scriversi, indicando con K la generica costante di equilibrio,

$$\Delta G^0 = -RT \ ln \ K \qquad (8)$$

La (8) ha grande importanza perché consente di calcolare il valore della costante di equilibrio di una reazione, noti i valori della energia libera molare di formazione (ΔG_f^0) delle varie specie chimiche che compaiono in essa ([8]).

([7]) Se si considera un equilibrio gassoso possono sostituirsi nell'enunciato le parole « pressione parziale » alla parola « concentrazione », ed il simbolo K_p al simbolo K_c.

Va inoltre notato che per ogni reazione ad es. per la

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

sono costanti, a temperatura costante, ambedue i rapporti

$$K = \frac{[C]^c \ [D]^d}{[A]^a \ [B]^b} \qquad K' = \frac{[A]^a \ [B]^b}{[C]^c \ [D]^d} = \frac{1}{K}$$

ma sono, ovviamente, diversi i valori numerici delle due costanti (se $K \neq 1$); si conviene, nell'espressione della legge delle masse, di porre sempre al numeratore i valori delle concentrazioni delle sostanze prodotte nella reazione. E' importante tener presente questa convenzione nelle applicazioni numeriche.

([8]) Si voglia, ad es., calcolare il valore della costante di equilibrio della reazione

$$2 \ NO_{(gas)} + O_{2\,(gas)} \rightleftarrows 2 \ NO_{2\,(gas)} \qquad (a)$$

(segue)

9-3 Equazione di van't Hoff

Nelle considerazioni fatte finora sulla costante di equilibrio di una reazione, è stata sempre imposta la condizione: « a temperatura costante »; vediamo ora quale sia l'influenza della temperatura sul valore della costante di equilibrio.

Ricordiamo che fra i valori della energia libera standard, della entalpia standard e dell'entropia standard di una reazione, ad es. della (2), intercorre la relazione ((27) di [3-13])

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (9)$$

Sostituendo in (9) il valore di ΔG^0 dato dalla (8), si ottiene

$$ln\ K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (10)$$

Per piccole variazioni della temperatura T, per le quali possono ammettersi costanti i valori di ΔH^0 e di ΔS^0, la (10) mostra una relazione lineare fra $ln K$ e $1/T$: essa, derivata rispetto a T, dà l'espressione (ottenuta da J. van' t Hoff nel 1884)

$$\frac{d\ ln\ K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad (11)$$

Dai dati della tab. 4 di [3-13] si ha:

$$\Delta G^0_{f(NO\ gas.)} = 20{,}72\ Kcal/M \quad ; \quad \Delta G^0_{f(NO_2\ gas.)} = 12{,}39\ Kcal/M$$

e quindi, ricordando che per gli elementi è, per convenzione, $\Delta G^0_f = 0$ [3-13], per la reazione (a) è

$$\Delta G^0 = [2 \times 12{,}39] - [2 \times 20{,}72 + 0] = -16{,}66\ Kcal$$

In base alla (8), quindi, è:

$$16660 = 1{,}987 \times 298{,}16 \times 2{,}3026\ log\ K$$

da cui

$$K_p^{(25\ oC)} = 1{,}6 \cdot 10^{12}$$

Va tenuto ben presente che nella scelta dei valori ΔG^0_f necessari per il calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione mediante le (4'), (8), occorre tener conto dello stato fisico dei reagenti; così, ad esempio, in una reazione in cui l'HCl reagisce allo stato gassoso, il ΔG^0_f da impiegare nella (4') è $\Delta G^0_{f\ (HCl\ gass.)}$ $(= -22{,}77\ Kcal)$, mentre se l'HCl reagisse, ad esempio in soluzione acquosa, il valore di ΔG^0_f da impiegare sarebbe $\Delta G^0_{f\ (HCl\ soluz.\ acq.)}$ $(= -31{,}35\ Kcal)$; naturalmente quanto detto nel caso dell'HCl vale per ciascuna delle specie che fanno parte della reazione considerata.

nota come *equazione di vant' t Hoff*: dalla (11) risulta che a seconda che $\Delta H^0 \gtrless 0$, il valore della costante K aumenta o diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Poiché al numeratore delle espressioni (6) e (7) della costante K compaiono le pressioni parziali e le concentrazioni dei prodotti della reazione, un aumento del valore di K significa che la reazione si sposta verso destra; pertanto reazioni *endotermiche* $(\Delta H > 0)$ sono favorite dall'aumento della temperatura, e inversamente reazioni *esotermiche* $(\Delta H < 0)$ sono ostacolate da tale aumento.

Integrando la (11) nell'intervallo di temperatura compreso fra le temperature T_1 e T_2 (alle quali corrispondono i valori K_1 e K_2 della costante di equilibrio)

$$\int_{K_{1(T_1)}}^{K_{2(T_2)}} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT$$

si ha:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad (12)$$

La (12) consente, entro piccoli intervalli di temperatura [9],

a) noti i valori della costante di equilibrio di una reazione a due temperature diverse (K_1 a T_1 e K_2 a T_2), di determinare l'entalpia della reazione;

b) noto il valore di ΔH^0 e della costante di equilibrio ad una temperatura (ad es. K_1 a T_1), di determinare il valore della costante di equilibrio ad un'altra temperatura.

9-4 Relazione fra i valori di K_p e di K_c di uno stesso equilibrio gassoso

Le (6) (7) consentono di esprimere la costante di equilibrio di una reazione in fase gassosa sia in funzione delle concentrazioni (K_c) che delle pressioni parziali (K_p); il significato delle due costanti è ovviamente lo stesso, però i loro valori numerici possono, come ora vedremo, coincidere o meno.

[9] La (12) è rigorosamente valida soltanto se l'intervallo di temperatura $T_1 \div T_2$ è molto piccolo $(< 10\,°C)$, perché solo in queste condizioni il valore dell'entalpia di reazione si può considerare praticamente costante; per temperature T_1 e T_2 molto diverse, è necessario tener conto del fatto che la entalpia di reazione varia con la temperatura, e ciò porta a formule più complesse della (12).

Si consideri, all'equilibrio e ad una temperatura T, la generica reazione gassosa

$$aA + bB \rightleftarrows cC + dD$$

per la quale può scriversi, con ovvie notazioni,

$$K_c = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} \quad ; \qquad K_p = \frac{p_C{}^c \cdot p_D{}^d}{p_A{}^a \cdot p_B{}^b}$$

Dall'equazione di stato dei gas ideali, $pV = nRT$, che ammettiamo di poter applicare al nostro equilibrio, si ha:

$$p = \frac{n}{V}\ RT \quad ; \qquad p = cRT \tag{12'}$$

ove c rappresenta la concentrazione molare; pertanto per il componente A, ad esempio, si ha $p_A = c_A RT$, e analogamente per ciascuno degli altri componenti. Si può perciò scrivere, indicando c_A con la notazione $[A]$, c_B con $[B]$ etc.:

$$K_p = \frac{[C]^c\ (RT)^c\ [D]^d\ (RT)^d}{[A]^a\ (RT)^a\ [B]^b\ (RT)^b} = \frac{[C]^c\ [D]^d}{[A]^a\ [B]^b} \cdot \frac{(RT)^c\ (RT)^d}{(RT)^a\ (RT)^b} =$$

$$= K_c\ (RT)^{(c+d-a-b)}$$

Indicando con σ la differenza $(c+d) - (a+b)$, cioè, in generale, la differenza tra la somma dei coefficienti dei prodotti di reazione e la somma dei coefficienti dei reagenti, si può scrivere:

$$K_p = K_c\ (RT)^{\sigma} \tag{13}$$

Questa relazione diventa $K_p = K_c$ quando $\sigma = 0$, cioè quando la reazione non provoca variazione del numero totale delle molecole; ciò avviene, ad esempio, nella reazione $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$, per la quale è $\sigma = 1+1-2 = 0$; per la reazione $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$, invece, è $\sigma = 1+1-1 = 1$ e quindi $K_p = RT\ K_c$; etc.

La (13) consente di calcolare, per un certo equilibrio e ad una data temperatura, il valore di K_p noto quello di K_c e viceversa.

Accertata la possibilità che i valori di K_p e di K_c per uno stesso equilibrio gassoso siano numericamente diversi, occorre fare alcune considerazioni sul significato della (8)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{8}$$

nella quale, si è detto, K rappresenta la generica costante di equilibrio; poiché per una stessa reazione gassosa questa può essere espressa come K_p o come K_c, nel caso in cui $K_p \neq K_c$ si ottengono due diversi valori di ΔG^0 per la stessa reazione, e questo risultato richiede qualche chiarimento.

Il ΔG^0 di una reazione è calcolato, mediante la (4'), in base ai valori dei ΔG_f^0 delle singole specie chimiche, e tali valori possono essere diversi per una stessa specie chimica se riferiti a stati standard diversi: si possono ad esempio fissare valori standard per temperatura e pressione (ad es. *25 °C, 1 atm*), o per temperatura e concentrazione (ad es. *25 °C, 1 M*), e in tal caso la (8) si scinde nelle due relazioni

$$\Delta G^0_{(T,p)} = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^0_{(T,c)} = -RT \ln K_c$$

che possono coincidere nel caso che $K_p = K_c$, cioè se $\sigma = 0$; questa coincidenza risulta anche da una opportuna trattazione termodinamica mediante la quale si ricava la relazione

$$\Delta G^0_{(T,c)} = \Delta G^0_{(T,p)} + RT \ln (RT)^{\sigma}$$

Usualmente per reazioni in fase gassosa la costante di equilibrio è espressa come K_p, e per reazioni in fase liquida (ad esempio in soluzione: v. [9-9]) come K_c.

9-5 Validità generale della legge delle masse per ogni equilibrio chimico omogeneo

La legge delle masse è valida per qualsivoglia equilibrio chimico omogeneo, e non soltanto per quegli equilibri che si stabiliscono a partire da quantità stechiometriche delle specie chimiche reagenti, o a partire da una unica specie che subisce dissociazione (ad es. (14)).

Alcuni esempi chiariranno questa osservazione, che è essenziale per comprendere il significato e l'importanza della legge delle masse.

Se nel già ricordato equilibrio di dissociazione termica del pentacloruro di fosforo ([10]) allo stato di vapore [8-1]

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 \tag{14}$$

per il quale si può scrivere

$$K_c = \frac{[PCl_3]\ [Cl_2]}{[PCl_5]} \tag{15}$$

vengono volutamente provocate variazioni della concentrazione di uno o più componenti dell'equilibrio gassoso (per sottrazione o aggiunta di PCl_3 e/o di Cl_2 e/o di PCl_5), il sistema reagisce a queste variazioni imposte *spostando* il suo equilibrio « verso destra » o « verso sinistra » ([11]); raggiunto il nuovo equi-

---

([10]) Si può pensare di realizzare un tale *equilibrio* come segue: si pone una certa quantità di PCl_5 (è un solido) in un recipiente nel quale è stato fatto precedentemente il vuoto, e si riscalda ad un'opportuna temperatura alla quale PCl_5 passa totalmente allo stato di vapore e si dissocia parzialmente in PCl_3 e Cl_2; dopo breve tempo all'interno del recipiente si è stabilito l'equilibrio (14), per il quale è valida l'espressione (15) del K_c.

([11]) Va ancora osservato che lo *spostamento dell'equilibrio* di un sistema per aggiunta o sottrazione di una certa quantità di uno o più costituenti di esso, rappresenta un esempio del *principio di Le Chatelier* [6-5].

Si consideri l'equilibrio

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 \tag{a}$$

per il quale è

$$K_c\ \frac{[PCl_3]\ [Cl_2]}{[PCl_5]} \tag{b}$$

Se, a temperatura costante, si aggiunge cloro al sistema in equilibrio, aumenta $[Cl_2]$ cioè il valore del numeratore della (b), e poiché il valore di K_c è costante, aumenta anche il valore del denominatore, cioè $[PCl_5]$: ciò significa che la dissociazione retrocede, cioè che la (a) si sposta verso sinistra $(Cl_2 + PCl_3 \rightarrow PCl_5)$. Ciò è appunto in accordo con il principio di Le Chatelier: all'aggiunta di cloro il sistema reagisce sottraendo cloro per formare PCl_5.

Se invece viene sottratto cloro, l'equilibrio, con meccanismo analogo a quello visto, si sposta verso destra e la dissociazione aumenta: il sistema cioè reagisce alla sottrazione di cloro producendo cloro.

librio risulteranno variati i valori delle concentrazioni dei singoli costituenti, ma non quello della costante di equilibrio, se la temperatura è rimasta costante ([12]).

Un'altra importante considerazione sulla validità generale della *legge delle masse* è la seguente: se, nelle opportune condizioni sperimentali, si ha un sistema costituito da n specie chimiche in equilibrio fra loro, con un determinato valore della costante di equilibrio, lo stesso equilibrio, con lo stesso valore della costante, si ritrova, nelle stesse condizioni sperimentali, anche se il sistema viene inizialmente costituito soltanto da alcune delle n specie chimiche (in quantità qualsivogliano), scelte col criterio che sia possibile, a partire da esse, la formazione delle specie mancanti.

Qualche esempio chiarisce quanto detto (in questi esempi si ammette di operare a temperatura opportuna e costante).

1° esempio. Dalla reazione di quantità scelte a caso di Cl_2 e di PCl_3 si forma PCl_5 in quantità tale che all'equilibrio (14) così raggiunto corrisponde

---

([12]) Così, ad es., in una esperienza sono state introdotte in un recipiente da 1 litro, mantenuto alla temperatura di *250 °C*, 0,01 moli di PCl_5, che passano allo stato di vapore e si dissociano parzialmente secondo la

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 \qquad \text{(a)}$$

Ad equilibrio raggiunto, l'analisi della massa gassosa dà i seguenti risultati:

$$[PCl_5] = 1{,}7 \cdot 10^{-3}\,M\,; \qquad [PCl_3] = 8{,}5 \cdot 10^{-3}\,M\,; \qquad [Cl_2] = 8{,}5 \cdot 10^{-3}\,M$$

da cui

$$K_c = \frac{(8{,}5 \cdot 10^{-3})^2}{1{,}7 \cdot 10^{-3}} = 0{,}042 \qquad \text{(b)}$$

Successivamente sono state aggiunte nel recipiente *0,01* moli di cloro; l'analisi mostra che, nelle nuove condizioni di equilibrio, sempre a *250 °C*, è

$$[PCl_5] = 2{,}95 \cdot 10^{-3}\,M\,; \qquad [PCl_3] = 7{,}25 \cdot 10^{-3}\,M\,; \qquad [Cl_2] = 17{,}25 \cdot 10^{-3}\,M$$

da cui

$$K_c = \frac{7{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot 17{,}25 \cdot 10^{-3}}{2{,}95 \cdot 10^{-3}} = 0{,}042 \qquad \text{(c)}$$

Dal confronto dei risultati analitici risulta che l'aggiunta del cloro ha fatto retrocedere la dissociazione del PCl_5, cioè ha spostato verso sinistra la reazione (a) (il valore di $[PCl_5]$ è passato da $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ *a* $2{,}95 \cdot 10^{-3}$) ma non ha alterato il valore della costante di equilibrio, che si mantiene costante a temperatura costante, come risulta dal confronto delle (b) e (c).

il valore della costante di equilibrio stabilito dalla (15); partendo da solo PCl_5, oppure da mescolanze di Cl_2 e PCl_3 o di PCl_5 e PCl_3 o di PCl_5 e Cl_2, in quantità scelte in ogni caso a piacere, si arriva sempre all'equilibrio (14) cui corrisponde sempre il valore della costante dato dalla (15).

2° esempio. Il già ricordato equilibrio

$$2\,NO + 2\,H_2 \rightleftarrows N_2 + 2\,H_2O \qquad (1)$$

può essere realizzato in più modi: mettendo cioè a contatto quantità scelte a piacere di: a) NO ed H_2; b) N_2 ed H_2O; c) NO, H_2, H_2O; d) NO, H_2, N_2; e) H_2, N_2, H_2O; f) NO, N_2, H_2O; g) NO, H_2, N_2, H_2O; in ogni caso le specie presenti reagiranno fra loro per formare la specie o le specie mancanti per completare l'equilibrio (1), e in ogni caso il valore della costante di equilibrio

$$K_c = \frac{[N_2]\ [H_2O]^2}{[NO]^2\ [H_2]^2}$$

avrà lo stesso valore. (Ovviamente l'equilibrio (1) non potrà stabilirsi unendo, ad esempio, NO ed N_2, poiché in tal caso è impossibile la formazione delle specie mancanti H_2O ed H_2).

9-6 Influenza della pressione sulla composizione di un equilibrio gassoso

Si consideri di nuovo l'equilibrio

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2 \qquad (14)$$

per il quale, a temperatura costante, è

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}}$$

od anche, indicando con P la pressione totale ([13]) e con x la frazione molare,

$$K_p = \frac{P\ x_{PCl_3} \cdot P\ x_{Cl_2}}{P\ x_{PCl_5}} = P\ \frac{x_{PCl_3} \cdot x_{Cl_2}}{x_{PCl_5}} \qquad (15')$$

([13]) Si ricordi [4-12] che la pressione parziale del gas A (p_A) in un miscuglio di gas è data dal prodotto della pressione totale (P) per la frazione molare del gas A ($p_A = P\,x_A$).

Se la pressione sul sistema all'equilibrio viene variata di un fattore n, varieranno le pressioni parziali e sarà

$$K_p = nP \frac{x'_{PCl_3} \cdot x'_{Cl_2}}{x'_{PCl_5}} \qquad (15'')$$

Se, a temperatura costante, la pressione viene aumentata $(n>1)$, poiché il valore di K_p si mantiene costante aumenta (nella 15') il valore di x_{PCl_5} e diminuiscono i valori di x_{PCl_3} e x_{Cl_2} assumendo i nuovi valori x' della (15'').

L'aumento della pressione esterna sul sistema provoca quindi una retrocessione della dissociazione del PCl_5, e di conseguenza una diminuzione di volume maggiore di quella calcolabile, per quell'aumento di pressione, in base all'equazione di stato dei gas ([14]).

Se la pressione sul sistema in equilibrio venisse invece diminuita $(n<1)$ risulterebbe, con un ragionamento analogo a quello ora fatto, che a tale diminuzione corrisponde un aumento della dissociazione del PCl_5.

Un comportamento diverso da quello ora illustrato per l'equilibrio di dissociazione del PCl_5 si ha per quei sistemi nei quali la dissociazione non provoca variazione del numero di molecole.

Per tali sistemi la pressione non ha influenza sulla composizione del sistema all'equilibrio: si consideri ad esempio la reazione di dissociazione dell'acido iodidrico

$$2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

per la quale, ad una data temperatura, è (in analogia alla (15'))

$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}{p^2_{HI}} = \frac{P\ x_{H_2} \cdot P\ x_{I_2}}{(P\ x_{HI})^2} = \frac{x_{H_2} \cdot x_{I_2}}{x^2_{HI}}$$

Nella espressione della costante di equilibrio non compare in questo caso il valore della pressione totale, e quindi una variazione di questa non altera la composizione del sistema all'equilibrio.

([14]) Questo comportamento è un altro esempio del principio di Le Chatelier ([6-5]; v. anche nota 11): aumentando la pressione che insiste sul sistema (14), il sistema contrasta l'aumento della pressione esterna con una diminuzione di volume maggiore di quella prevista dall'equazione di stato.

Concludendo: in un equilibrio chimico gassoso una variazione di pressione che, a temperatura costante, non ha mai influenza sul valore numerico della costante di equilibrio, altera o meno i rapporti fra i valori delle singole pressioni parziali delle specie chimiche presenti nell'equilibrio, a seconda che la reazione considerata comporti o meno la variazione del numero totale delle molecole.

9-7 Costante di equilibrio e grado di dissociazione

E' possibile esprimere la *costante di equilibrio* di una reazione di dissociazione gassosa (detta brevemente *costante di dissociazione*) in funzione del grado di dissociazione α; ciò è utile perché il valore di α è agevolmente determinabile, ad es. mediante una misura di densità del gas [8-3].

Si consideri di nuovo una mole iniziale di PCl_5 allo stato di vapore, contenuta in un volume V, alla temperatura T, e sia α il valore del grado di dissociazione; all'equilibrio si saranno formate, per definizione di grado di dissociazione, α moli di PCl_3 ed α moli di Cl_2, e saranno rimaste indissociate $1-\alpha$ moli di PCl_5; cioè

$$\begin{array}{ccccc} PCl_5 & \rightleftarrows & PCl_3 & + & Cl_2 \\ (1-\alpha) & & (\alpha) & & (\alpha) \end{array} \qquad (16)$$

e sarà [15]

$$[PCl_5] = \frac{1-\alpha}{V} \quad ; \qquad [PCl_3] = [Cl_2] = \frac{\alpha}{V}$$

per cui

$$K_c = \frac{[PCl_3]\,[Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\alpha^2}{V\,(1-\alpha)} \qquad (16')$$

od anche, considerando che il volume occupato da una determinata quantità di sostanza è inversamente proporzionale alla concentrazione di questa, e che quindi fra volume (V) occupato inizialmente da *1 mole* di PCl_5 e concentrazione (c) di questo esiste la relazione $c = 1/V$,

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{(1-\alpha)} \qquad (17)$$

(15) Poiché la concentrazione molare è data dal numero di moli della specie chimica in un litro, V deve essere espresso in litri.

Le (16'), (17) permettono di calcolare (ad una data temperatura e noto il valore di V o di c) il valore di α se è noto quello di K_c, ed il valore di K_c se è noto quello di α ([16]).

Oltre K_c, anche K_p può essere espresso in funzione di α; sappiamo dalla (16) che all'equilibrio sono presenti $1-\alpha$ moli di PCl_5, α moli di PCl_3 ed α moli di Cl_2; con questi valori è possibile esprimere le frazioni molari, e con queste le pressioni parziali, che, indicando con P la pressione totale, sono date dalle espressioni ([17]):

$$p_{Cl_2} = p_{PCl_3} = P \frac{\alpha}{1+\alpha} \quad ; \qquad p_{PCl_5} = P \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

e quindi:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{\left(P \dfrac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{P \dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

([16]) L'espressione analitica del K_c (e del K_p) di una reazione di dissociazione in funzione di α va calcolata caso per caso; ad esempio per la reazione di dissociazione (termica) del vapor d'acqua

$$\begin{array}{ccccc} 2\,H_2O & \rightleftarrows & 2\,H_2 & + & O_2 \\ 2\,(1-\alpha) & & 2\alpha & & \alpha \end{array} \qquad \text{(a)}$$

si ha:

$$[H_2O] = \frac{2\,(1-\alpha)}{V} \quad ; \qquad [H_2] = \frac{2\alpha}{V} \quad ; \qquad [O_2] = \frac{\alpha}{V} \quad ;$$

$$K_c = \frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} = \frac{\left(\dfrac{2\alpha}{V}\right)^2 \dfrac{\alpha}{V}}{\left(\dfrac{2\,(1-\alpha)}{V}\right)^2} = \frac{\alpha^3}{V\,(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^3 c}{(1-\alpha)^2} \qquad \text{(b)}$$

La (17) è valida per tutte le reazioni $A \rightleftarrows B + C$ (ad es. del tipo (16)), così come la (b) è valida per le reazioni $2A \rightleftarrows 2B + C$ (ad es. del tipo (a)), etc.

([17]) Ricordiamo [4-12]: pressione parziale di A = pressione totale $\times$ frazione molare di A; frazione molare di A = moli di A/moli totali. Nel caso della (16) il numero di moli di Cl_2 e di PCl_3 è α, quello di PCl_5 è $1-\alpha$, ed il numero di moli totale è $1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$.

9-8 Applicabilità dell'equazione di stato agli equilibri gassosi

I due casi di dissociazione esaminati (dissociazione del PCl_5 e dell'HI) consentono un'osservazione di importanza generale.

Se un equilibrio di dissociazione in fase gassosa non comporta variazione del numero di molecole ([18]), alla miscela gassosa, supposta a comportamento ideale, è applicabile tal quale l'equazione di stato $PV = nRT$; se si ha invece variazione del numero delle molecole ([19]), l'equazione di stato non può essere applicata alla massa gassosa nella forma $PV = nRT$, perché il numero n delle moli gassose varia al variare di α che a sua volta varia al variare di P e/o T. Si tiene conto di ciò introducendo nella equazione di stato il *fattore di dissociazione* [8-2] e scrivendo

$$PV = n\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]\,RT \qquad (18)$$

La (18) è applicabile a ogni massa gassosa; infatti:

a) se non esiste dissociazione è $\alpha = 0$, e la (18) diventa $PV = nRT$;

b) se esiste dissociazione ma non varia il numero di molecole è $\nu - 1 = 0$ e la (18) diventa ancora $PV = nRT$ ([20]);

c) se esiste dissociazione e varia il numero di molecole la (18) si applica tal quale ([21]).

([18]) Ad esempio nella reazione di dissociazione dell'acido iodidrico $2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ non c'è variazione del numero totale di molecole, perché per ogni 2 molecole di HI che scompaiono due nuove molecole (H_2, I_2) si formano; agli effetti della equazione di stato del gas ideale, per la quale non ha interesse la natura delle particelle, è come se nel gas non avessero luogo fenomeni di dissociazione.

([19]) Ad esempio nella reazione $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ c'è variazione del numero totale di molecole perché ad una molecola PCl_5 che si dissocia, cioè scompare, corrisponde la formazione di 2 molecole: PCl_3 e Cl_2. Ciò vuol dire che se varia, ad es., la temperatura, e quindi il grado di dissociazione (α) del gas, varia anche il numero di molecole che costituisce la massa gassosa.

([20]) Così ad esempio nella $2\,HI \rightleftarrows H_2 + I_2$, 2 molecole $(2\,HI)$ danno due molecole (H_2, I_2) quindi 1 molecola ne dà 1; cioè $\nu = 1$ e $\nu - 1 = 0$.

([21]) Poiché, a temperatura costante, al variare della pressione varia α, e quindi il numero di moli che costituiscono la massa gassosa in esame, anche la densità relativa di questa è dipendente, a temperatura costante, dalla pressione (v. note 1 e 2 di [8-1]).

La (18), nel caso di dissociazione con variazione del numero di molecole, consente di determinare agevolmente il valore di α ([22]).

9-9 La legge delle masse negli equilibri omogenei in fase liquida

Nel corso del capitolo sono stati dati esempi di applicazione della legge delle masse ad equilibri omogenei gassosi; vediamo ora un esempio di calcolo della costante di equilibrio di una reazione omogenea in fase liquida.

Acido acetico ed alcool etilico reagiscono per formare acetato di etile ed acqua secondo la

$$CH_3COOH_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOC_2H_{5\,(l)} + H_2O_{(l)} \text{ ([23])} \qquad (19)$$

Si supponga di introdurre in un opportuno recipiente chiuso e alla temperatura di *70 °C* una mole di CH_3COOH ed una mole di C_2H_5OH e di attendere un tempo sufficientemente lungo, sempre a *70 °C*, perché l'analisi non denunci più variazioni di composizione nella massa; ad equilibrio raggiunto l'analisi dà i risultati riportati nello specchietto seguente:

Stadi successivi della reazione	acido (moli)	alcool (moli)	acetato di etile (moli)	acqua (moli)
Inizio della reazione	*1*	*1*	*0*	*0*
Equilibrio	*0,335*	*0,335*	*0,665*	*0,665*

([22]) Ad esempio: una mole di PCl_5, alla temperatura di *200 °C* e alla pressione di 1 atmosfera, occupa un volume di 57,4 litri; si vuol calcolare il valore di α in queste condizioni. Si ha:

$$T = 200 + 273{,}2 = 473{,}2\ ^\circ K$$
$$p = 1\ atm.$$
$$V = 57{,}4\ l$$
$$\nu = 2 \quad (PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2)$$

Quindi

$$1 \times 57{,}4 = 1 \cdot [\,1 + \alpha\,(2-1)\,] \cdot 0{,}0820 \cdot 473{,}2$$

da cui

$$\alpha = 0{,}479$$

([23]) Il subscritto *l* sta ad indicare che la specie chimica è liquida.

In base a tali dati, e indicando con V il volume della soluzione nella quale è presente l'equilibrio (19) può scriversi

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\ [H_2O]}{[CH_3COOH]\ [C_2H_5OH]} = \frac{\frac{0,665}{V} \cdot \frac{0,665}{V}}{\frac{0,335}{V} \cdot \frac{0,335}{V}} = \frac{(0,665)^2}{(0,335)^2} = 3,94$$

La costante di equilibrio della nostra reazione di esterificazione (acido + + alcool → estere + acqua) è quindi, a $70\ ^oC$, $K_c = 3,94$.

La conoscenza del valore di K_c alla temperatura di $70\ ^oC$ consente di calcolare la composizione della massa liquida all'equilibrio, e a $70\ ^oC$, quali che siano le quantità di alcool e di acido inizialmente messe a reagire: si supponga, ad es., di essere partiti da 0,52 moli di acido e 0,74 moli di alcool; sarà:

Stadi successivi della reazione	acido (moli)	alcool (moli)	acetato di etile (moli)	acqua (moli)
Inizio della reazione	0,52	0,74	0	0
Equilibrio	$(0,52-x)$	$(0,74-x)$	x	x

Si può allora scrivere

$$K_c = 3,94 = \frac{x^2}{(0,74 - x)\ (0,52 - x)}$$

da cui si ricava per x il valore $x \cong 0,4$. All'equilibrio ed a $70\ ^oC$, la composizione della massa liquida sarà quindi:

$$moli\ di\ alcool \cong 0,74 - 0,4 = 0,34$$

$$moli\ di\ acido \cong 0,52 - 0,4 = 0,12$$

$$moli\ di\ estere = moli\ di\ acqua \cong 0,4$$

E' questo un esempio che mostra quanto sia utile in pratica conoscere il valore della costante di equilibrio di una reazione: è intuibile infatti l'importanza di poter prevedere, in base al valore della costante di equilibrio, la composizione della massa costituita dalle specie chimiche messe a reagire (in quantità iniziali note) e dalle specie formatesi nella reazione.

10 - Equilibri eterogenei

10-1 Generalità

Sono stati studiati con un certo dettaglio, nel capitolo precedente, gli equilibri chimici omogenei; iniziamo ora lo studio degli equilibri chimici eterogenei.

Abbiamo già considerato nel nostro corso alcuni casi di equilibrio eterogeneo, come ad es. liquido in equilibrio col suo vapore, solido in equilibrio col liquido proveniente dalla sua parziale fusione, soluto in equilibrio con la sua soluzione satura etc.; questi equilibri eterogenei, e tutti gli altri considerati finora, sono costituiti da sistemi nei quali non intervengono reazioni chimiche fra le specie che costituiscono le diverse fasi del sistema.

Esistono però anche *equilibri chimici eterogenei,* relativi a sistemi eterogenei nei quali sussistono equilibri chimici fra fasi diverse.

Un equilibrio di questo tipo può ad esempio realizzarsi ponendo del cloruro di ammonio, che è un solido, in un recipiente chiuso nel quale è stato fatto il vuoto, e riscaldando poi a $\sim 300\ ^{o}C$; parte del sale si dissocia in ammoniaca ed in acido cloridrico, ambedue gassosi, e si genera così un equilibrio chimico eterogeneo fra NH_4Cl solido ed NH_3 e HCl gassosi:

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$$

Questo equilibrio eterogeneo, come tutti gli equilibri chimici, è un equilibrio dinamico perché continuamente NH_4Cl passa allo stato di vapore come NH_3 ed HCl e continuamente HCl ed NH_3 si uniscono per dare NH_4Cl solido.

E' importante notare che negli equilibri chimici eterogenei sono sempre presenti equilibri chimici omogenei, ai quali è applicabile la legge delle masse. Così ad es. nel generico equilibrio eterogeneo

$$A_{(\text{solido})} \rightleftarrows B_{(\text{gas})} + C_{(\text{gas})} \qquad (1)$$

sussiste l'equilibrio omogeneo, in fase gassosa,

$$A_{(g)} \rightleftarrows B_{(g)} + C_{(g)} \qquad (1')$$

ove con $A_{(g)}$ sono indicate le molecole di A presenti nella fase gassosa come pressione di vapore del solido A. Applicando all'equilibrio omogeneo (1') la legge delle masse, si ha, ad es.,

$$K'_p = \frac{p_B \cdot p_C}{p_A}$$

Poiché il valore della pressione di vapore di una qualsiasi specie chimica è costante a temperatura costante [5-9] e [5-11], tale valore, anche se incognito, può considerarsi inglobato in quello della costante di equilibrio, che può così scriversi, ponendo $K'_p \cdot p_A = K_p$,

$$K_p = p_B \cdot p_C \qquad (1'')$$

La (1'') rappresenta una restrizione per l'equilibrio (1), perché impone la condizione che il prodotto delle pressioni gassose p_B, p_C si mantenga costante (a temperatura costante).

Lo studio di un generico equilibrio eterogeneo si concreta essenzialmente nella determinazione del numero dei parametri che intenvengono nell'equilibrio e che possono essere variati a piacere (entro limiti definiti) senza alterare l'equilibrio stesso. Diciamo subito che in un sistema eterogeneo « non alterare l'equilibrio » va inteso nel senso di non alterare il numero delle fasi presenti all'equilibrio (come vedremo nel seguito, infatti, la quantità di ciascuna fase non ha importanza ai fini dell'equilibrio).

Lo studio degli equilibri eterogenei si basa su una legge scoperta da J. Gibbs (1876), e usualmente indicata col nome di *regola delle fasi*. Essa, estremamente semplice nella sua formulazione, anche se ricavata da Gibbs con una non semplice trattazione termodinamica, richiede alcune premesse necessarie per introdurre i concetti di *fase*, di *variabili di un equilibrio chimico*, di *grado di libertà* di un tale equilibrio, e di *potenziale chimico*.

10-2 Fasi di un sistema eterogeneo

Una fase di un sistema eterogeneo è costituita [1] da una o più porzioni per-

[1] Va richiamata l'attenzione sul fatto che nella dimostrazione della legge di Gibbs si ammette che tutte le proprietà di un sistema eterogeneo siano definibili coi valori della pressione, della temperatura e delle composizioni delle fasi: se però nel sistema esistono fasi assai suddivise (ad esempio colloidi, costituiti da particelle submicroscopiche [24-19]), intervengono *effetti di superficie* e la legge di Gibbs perde validità.

cettibili di materia fisicamente e chimicamente omogenea (2), separabili con mezzi meccanici dalle altre fasi del sistema stesso (3).

Tutte le sostanze gassose che fanno parte di un sistema eterogeneo costituiscono sempre un'unica fase per la proprietà di ciascun gas di una miscela gassosa di occupare omogeneamente tutto lo spazio a disposizione (4).

Tutti i soluti presenti in uno stesso solvente costituiscono, insieme con il solvente, un'unica fase *soluzione* (5), per la proprietà di ciascun soluto di occupare omogeneamente tutto il volume di solvente a disposizione.

Negli equilibri eterogenei non hanno importanza le quantità delle varie fasi che li costituiscono, ma soltanto la composizione di esse e le condizioni sperimentali di temperatura e di pressione; ad esempio ad una certa temperatura la pressione di vapore di un liquido ha sempre lo stesso valore quale che siano le quantità relative di liquido e vapore, così come in una soluzione satura, ad una certa temperatura, la concentrazione della soluzione non varia al variare della quantità di corpo di fondo in equilibrio con la soluzione (6).

---

(2) Ad es. un cristallo o un insieme di cristalli di cloruro di sodio costituiscono sempre una unica fase.

(3) Rappresentano sistemi polifasici, ad esempio,

a) il punto triplo del diagramma di stato dell'acqua (fig. 4 di [6-5]), che rappresenta un sistema costituito da ghiaccio, acqua, vapore, in equilibrio, cioè da 3 fasi: una fase solida (H_2O), una fase liquida (H_2O), una fase vapore (H_2O);

b) un qualsiasi punto interno alla lacuna di miscibilità nel diagramma alcool metilico/cicloesano (fig. 6a di [7-19]) che rappresenta un sistema bifasico: una fase liquida, costituita da alcool metilico satura di cicloesano, ed una seconda fase liquida, immiscibile con la prima, costituita da cicloesano saturo di alcool metilico;

c) il punto eutettico (fig. 17 di [7-31]), che rappresenta un sistema trifasico costituito da soluzione, solvente solido e soluto solido.

(4) Nella reazione $NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$, ad esempio, NH_3 ed HCl costituiscono un'unica fase gassosa.

(5) Ad es. cloruro di sodio, glucosio e nitrato di potassio, sciolti in acqua, costituiscono un'unica fase: *soluzione di* $NaCl$, $C_6H_{12}O_6$, KNO_3 *,in* H_2O.

(6) Pertanto quando si descrive un sistema eterogeneo non si parla di quantità delle varie fasi; ad esempio descrivendo il sistema corrispondente al punto triplo dell'acqua (costituito da acqua, ghiaccio, vapore, alla temperatura t e alla pressione p) non ha alcuna importanza, dal punto di vista dell'equilibrio fra queste fasi, specificare che si tratti di a grammi di acqua liquida, di b grammi di ghiaccio e di c grammi di vapore: il significato di questo equilibrio è che, nelle date condizioni di temperatura e pressione, coesistono le tre fasi; le quantità delle fasi rappresentano un dettaglio che può avere interesse pratico ma che è privo di interesse concettuale.

10-3 Variabili di un equilibrio chimico

Dividiamo le variabili da cui dipende un tale equilibrio in due categorie: *variabili fisiche* e *variabili chimiche*.

Col nome di *variabili fisiche* indichiamo le variabili temperatura e pressione ([7]), e con quello di *variabili chimiche* i *componenti indipendenti* del sistema, che definiamo come le specie chimiche necessarie e sufficienti per esprimere la composizione di ognuna delle fasi che costituiscono il sistema stesso. Il numero di componenti indipendenti si ottiene come differenza fra il numero di specie chimiche che compaiono nel sistema, ed il numero delle relazioni matematiche non equivalenti che intercorrono fra le concentrazioni delle specie chimiche che costituiscono ciascuna fase del sistema; tali relazioni, come appare negli esempi subito appresso riportati, sono le costanti di equilibrio e ogni tipo di relazione stechiometrica fra specie che costituiscono una stessa fase.

Si consideri, ad esempio, l'equilibrio eterogeneo ottenuto riscaldando ad una opportuna temperatura T cloruro di ammonio (solido) contenuto in un recipiente chiuso e inizialmente vuoto:

$$NH_4Cl_{(\text{solido})} \rightleftarrows NH_{3\,(\text{gas})} + HCl_{(\text{gas})}$$

I componenti chimici del sistema sono tre: NH_4Cl, NH_3, HCl, e poiché in tale sistema esiste una reazione di equilibrio per la quale possiamo scrivere $p_{NH_3} \cdot p_{HCl} = K_p$ [10-1], ed una relazione stechiometrica $[NH_3]=[HCl]$, indipendente dalla precedente, la regola sopra enunciata indica che i componenti indipendenti del sistema sono $3-1-1 = 1$; ciò significa che deve essere possibile descrivere la composizione di tutte le fasi del sistema (2 fasi: una solida ed una gassosa) mediante un solo *componente chimico indipendente*.

Tale *componente indipendente* è NH_4Cl, che non soltanto rappresenta la composizione della fase solida (costituita appunto da NH_4Cl), ma anche quella della fase gassosa costituita da NH_3 ed HCl nel rapporto molecolare 1 : 1, uguale a quello con cui queste specie chimiche compaiono in NH_4Cl.

Consideriamo un secondo sistema eterogeneo ottenuto riscaldando, sempre

([7]) Sull'equilibrio hanno influenza anche altri parametri fisici (legati ad esempio alla presenza di radiazioni, di campi gravitazionali, magnetici etc.), ma, qualora essi non siano volontariamente esaltati, gli effetti dovuti ad essi quali si manifestano spontaneamente sulla Terra sono di norma trascurabili per ogni equilibrio chimico.

in recipiente chiuso e inizialmente vuoto, $CaCO_3$ ad una temperatura T alla quale si stabilisce l'equilibrio

$$CaCO_{3\,(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad (2)$$

I componenti chimici del sistema sono 3: $CaCO_3$, CaO, CO_2 e nel sistema esiste soltanto la relazione di equibrio $p_{CO_2} = K_p$ ([8]); pertanto i componenti indipendenti sono $3-1 = 2$, e vanno scelti fra le tre specie chimiche che compaiono nella (2): ad es. CaO e CO_2. Mediante queste specie chimiche è possibile dare la composizione delle tre fasi (2 fasi solide ed una gassosa) che costituiscono l'equilibrio (2):

fase solida	$CaCO_3$	:	$1\,CaO + 1\,CO_2$
fase solida	CaO	:	$1\,CaO + 0\,CO_2$
fase gassosa	CO_2	:	$0\,CaO + 1\,CO_2$

Diamo ancora una serie di esempi, nei quali viene illustrata la determinazione del numero dei componenti indipendenti in alcuni sistemi omogenei ed eterogenei.

1° esempio. Sistema omogeneo costituito da HI posto in un recipiente chiuso ed inizialmente vuoto, riscaldato ad una temperatura T alla quale sussiste l'equilibrio gassoso

$$2\,HI_{(g)} \rightleftarrows H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)}$$

Specie chimiche	3
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	1 $([H_2] = [I_2])$
Componenti indipendenti	$3 - (1+1) = 1$.

([8]) Mentre nell'equilibrio precedente, apparentemente analogo all'equilibrio (2), era valida la relazione $[NH_3] = [HCl]$, per la (2) la relazione $[CaO] = [CO_2]$ non ha importanza agli effetti della determinazione del numero dei componenti indipendenti, perché CaO e CO_2 sono fasi diverse: fase solida CaO, fase gassosa CO_2. La relazione $[CaO] = [CO_2]$ dice soltanto che la quantità della fase solida CaO, nell'equilibrio (2), è molecolarmente uguale a quella della fase gassosa CO_2, ma questa informazione è priva di interesse, sempre ai fini della determinazione del numero dei componenti indipendenti dell'equilibrio (2), perché, come si è detto (nota 6), nelle considerazioni relative ad equilibri eterogenei ha importanza soltanto il numero delle fasi presenti e non la quantità di ciascuna di esse.

Il componente indipendente è HI, perché nella fase gassosa i prodotti di dissociazione H_2, I_2 sono presenti nello stesso rapporto che in HI (1 : 1).

2° esempio. Sistema omogeneo costituito da una soluzione non satura di glucosio in acqua:

Specie chimiche	2
Relazioni di equilibrio	0
Relazioni stechiometriche	0
Componenti indipendenti	$2 - (0+0) = 2$

Per definire la fase soluzione che costituisce il sistema è necessario conoscere, come è ovvio, il numero delle moli di glucosio e quello delle moli d'acqua, e acqua e glucosio sono quindi due componenti indipendenti.

3° esempio. *Caso a).* Sistema eterogeneo costituito da NH_4Cl posto in un recipiente inizialmente vuoto, chiuso, e riscaldato ad una temperatura T a cui sussiste l'equilibrio eterogeneo

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$$

Specie chimiche	3
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	1 $([NH_3] = [HCl])$
Componenti indipendenti	$3 - (1+1) = 1$

Questo caso è stato illustrato poco sopra.

Caso b). Due quantità non stechiometriche, scelte a caso, di NH_3 e di HCl vengono poste in un recipiente chiuso e inizialmente vuoto alla stessa temperatura T del caso a; una certa quantità di NH_3 si combina con la quantità stechiometrica di HCl per dare NH_4Cl [9-5], e si ha ancora l'equilibrio

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$$

formalmente identico all'equilibrio del caso a; però mentre in questo era $[NH_3] = [HCl]$, nel nostro attuale equilibrio è $[NH_3] \neq [HCl]$ perché, come

si è detto, le quantità iniziali di NH_3 e di HCl non erano stechiometriche; quindi viene ora a mancare, nella fase gassosa, la relazione $[NH_3] = [HCl]$, e si ha:

Specie chimiche	3
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	0
Componenti indipendenti	$3 - (1+0) = 2$

I due componenti indipendenti sono NH_3 ed HCl; la composizione della fase gassosa è: $a\,NH_3 : b\,HCl$ e quella della fase solida è $1\,NH_3 : 1\,HCl$ (cioè NH_4Cl).

4° esempio. *Caso a).* Sistema eterogeneo costituito da bicarbonato di ammonio posto in un recipiente inizialmente vuoto, chiuso e riscaldato a una temperatura T alla quale esiste l'equilibrio eterogeneo

$$NH_4HCO_{3\,(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + H_2O_{(g)} + CO_{2\,(g)} \qquad (3)$$

Specie chimiche	4
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	2 ($[NH_3]=[H_2O]$; $[CO_2]=[H_2O]$ (9))
Componenti indipendenti	$4 - (1 + 2) = 1$

Il componente indipendente è NH_4HCO_3; composizione della fase solida: NH_4HCO_3; composizione della fase gassosa in base alla (3): $1\,NH_3 : 1\,H_2O : 1\,CO_2$, stechiometricamente equivalente ad NH_4HCO_3.

Caso b). Nell'equilibrio (3) viene aggiunta una quantità a piacere di NH_3; ne consegue la scomparsa della relazione stechiometrica $[NH_3] = [H_2O]$, e si ha:

Specie chimiche	4
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	1 ($[CO_2] = [H_2O]$)
Componenti indipendenti	$4 - (1 + 1) = 2$

(9) Ogni altra relazione fra $[NH_3]$, $[CO_2]$, $[H_2O]$ oltre le due scritte è una combinazione lineare di esse, e quindi soltanto due sono le relazioni non equivalenti fra $[NH_3]$, $[CO_2]$ e $[H_2O]$.

I componenti indipendenti sono NH_4HCO_3 ed NH_3; composizione fase solida: NH_4HCO_3; composizione fase gassosa: $aNH_3 : bH_2O : bCO_2$ (tale fase è formata dai prodotti della dissociazione dell'NH_4HCO_3 addizionati dell'altro componente indipendente NH_3).

Caso c). Nell'equilibrio (3) vengono aggiunte quantità scelte a piacere di NH_3 e di CO_2; si ha:

Specie chimiche	4
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	0
Componenti indipendenti	$4 - (1 + 0) = 3$

Componenti indipendenti: NH_3, CO_2, H_2O; fase gassosa: $aNH_3 : bCO_2 : cH_2O$; fase solida: $1\ NH_3 : 1CO_2 : 1\ H_2O$ (cioè NH_4HCO_3).

Caso d). Nell'equilibrio (3) si aggiunge, dopo NH_3 e CO_2, anche H_2O a piacere; si ha:

Specie chimiche	4
Relazioni di equilibrio	1
Relazioni stechiometriche	0
Componenti indipendenti	$4 - (1 + 0) = 3$

In questo caso il numero dei componenti indipendenti coincide con quello ottenuto per il caso precedente; osserviamo che il caso d, oltre ad equivalere al caso c, rappresenta anche l'equilibrio che si stabilisce quando si pongono in un recipiente, precedentemente vuoto e alla temperatura T, quantità scelte a piacere di NH_3, di CO_2 di H_2O (v. [9-5]).

10 - 4 Gradi di libertà (o varianza) di un sistema in equilibrio

Con le dizioni *grado di libertà* o *varianza* di un sistema si indica il numero di parametri i cui singoli valori possono essere variati a piacere (sia pure entro certi limiti) e indipendentemente l'uno dall'altro ([10]) senza alterare l'equilibrio

([10]) *Indipendentemente* nel nostro caso significa che i valori dei parametri possono essere variati a piacere e contemporaneamente.

del sistema, cioè senza alterare il numero delle fasi. Questi parametri possono essere: la pressione e/o la temperatura e/o le concentrazioni.

Alcuni esempi chiariscono la definizione.

Esempio 1. Si abbia un sistema costituito da vapor d'acqua contenuto in un cilindro munito di pistone, alla pressione p e alla temperatura t; un tale sistema è rappresentato, nel diagramma di stato dell'acqua [6-5], dal punto P_1 (fig. 1) che si trova nella zona V, campo di stabilità del vapore; se viene variata la pressione (ad esempio nell'intervallo $p' \div p''$) o la temperatura (ad esempio

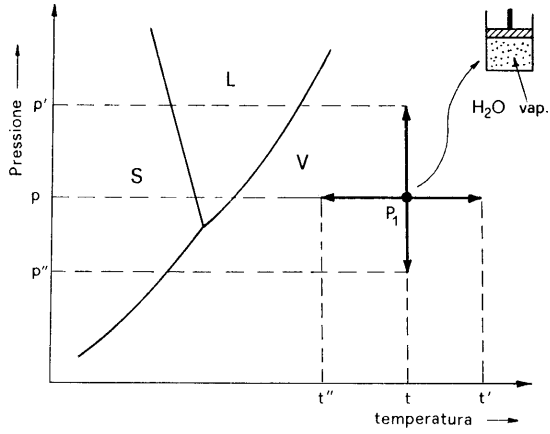


Fig. 1 — Diagramma di stato dell'acqua: sistema bivariante (P_1).

nell'intervallo $t' \div t''$), o ambedue, contemporaneamente e indipendentemente una dall'altra, l'equilibrio del sistema non viene alterato purché il suo punto rappresentativo sul diagramma cada sempre nel campo di esistenza della fase vapore (zona V). Pertanto il nostro sistema ha due *gradi di libertà* (pressione e temperatura) cioè, come si usa dire, è *bivariante*.

Esempio 2. Si abbia un sistema costituito da acqua liquida in presenza del suo vapore, contenuta in un cilindro munito di pistone, alla pressione p e alla temperatura t; un tale sistema è rappresentato sul diagramma di stato dell'acqua (fig. 2) dal punto P_2, che cade sulla linea OA, luogo dei punti che rappresentano sistemi liquido/vapore in equilibrio.

In questo caso, al contrario del caso considerato nell'esempio precedente, non possiamo variare indipendentemente e a piacere i valori di t e p senza alterare l'equilibrio del sistema; infatti se dopo aver effettuato le desiderate variazioni il punto rappresentativo del sistema si trova fuori della linea OA, ciò significa che è scomparsa o la fase liquida o quella vapore. E' invece possibile (entro certi limiti) variare a piacere, senza alterare l'equilibrio del sistema, uno dei due parametri: l'altro, però, assume un valore obbligato, tale che il nuovo punto rappresentativo cada sulla linea OA. Se, ad esempio, si impone al sistema la pressione p', l'equilibrio è conservato solo se la temperatura del sistema viene portata a t' (fig. 2); se si porta la temperatura al valore t'', l'equilibrio è conservato solo se il valore della pressione è p'', e così via. Il sistema liquido/vapore, pertanto, è *monovariante* perché un solo parametro per volta è variabile a piacere: il valore dell'altro parametro è determinato dalla scelta del primo.

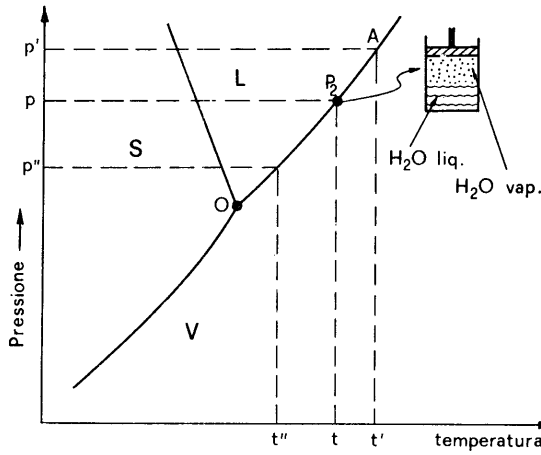


Fig. 2 — Diagramma di stato dell'acqua: sistema monovariante (P_2).

Esempio 3. Si abbia un sistema, costituito da acqua, ghiaccio e vapore contenuto in un cilindro munito di pistone, alla temperatura di *0,01 °C* e alla pressione di *4,58 mm*. Il punto rappresentativo del sistema sul diagramma di stato dell'acqua (fig. 3) è il punto O (punto triplo; [6-5]) le cui coordinate

Ogni variazione del valore di uno dei parametri p, t provoca, in questo caso, la scomparsa di una o due fasi, cioè altera l'equilibrio del sistema che pertanto è *zerovariante*.

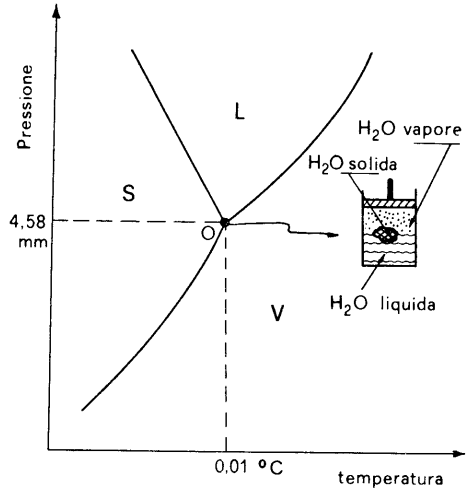


Fig. 3 — Diagramma di stato dell'acqua: sistema zerovariante (punto O).

10 - 5 Il potenziale chimico

Nei cenni di termodinamica dati nel cap. 3 ci si è sempre riferiti a scambi di calore e/o di lavoro fra sistemi, senza considerare la possibilità che potessero verificarsi variazioni della loro composizione; così ad es. la ben nota relazione [5-10]

$$dG = VdP - SdT \tag{4}$$

valida se l'unica forma di lavoro che può compiere il sistema è del tipo P, V, afferma che a pressione e temperatura costanti non si ha variazione di energia libera del sistema $(dG = 0)$.

Ciò è però vero soltanto se non c'è variazione di composizione; in caso contrario l'energia libera del sistema varia anche se P e T si mantengono costanti; infatti G è funzione non soltanto di T e di P, ma anche del numero di moli $(n_1, n_2, \ldots, n_n)$ delle specie chimiche che costituiscono il sistema, e l'energia libera di ciascuna fase può essere rappresentata da una equazione del tipo

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_n)$$

Per una variazione infinitesima dello stato del sistema, è

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \Sigma_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \qquad (5)$$

ove il 1° termine rappresenta la variazione della energia libera della fase per una variazione dP della pressione, a temperatura e numero di moli delle singole specie chimiche (n_i) costanti; il secondo termine rappresenta l'analoga variazione di energia libera per una variazione dT di temperatura, a P ed n_i costanti; il terzo termine è la somma dei termini che esprimono la variazione di energia libera dovuta alla variazione dn_i del numero di moli del componente i, essendo costanti T, P ed il numero di moli di ogni altro componente j.

Le prime due *derivate parziali* della (5), che sono a numero di moli costante, consentono di scrivere, in base alla (4), le relazioni

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S \qquad (6)$$

Indicando poi con μ_i l'espressione

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \qquad (7)$$

la (5) può scriversi, in base alle (6) e (7)

$$dG = VdP - SdT + \Sigma_i \mu_i dn_i \qquad (8)$$

Si definisce *potenziale chimico* μ_i del componente i di una fase, la quantità di cui aumenta l'energia libera della fase per aggiunta di una mole di quel componente i, essendo costanti la temperatura, la pressione e il numero di moli n_j di ogni altro componente j della fase stessa ([11]).

A temperatura ed a pressione costanti la (8) diventa

$$dG = \Sigma_i \mu_i dn_i \qquad (8')$$

([11]) La fase cui viene aggiunta la mole del componente i deve essere tanto grande che le concentrazioni non varino apprezzabilmente per tale aggiunta; questa condizione è soddisfatta considerando che la fase sia finita e l'aggiunta del componente i sia infinitesima (dn_i).

Supponiamo ora che in un sistema eterogeneo, a pressione e temperatura costanti, dn_i moli del componente i vengano trasferite dalla fase 1 ($-dn_i$ moli a potenziale chimico μ_{i_1}) alla fase 2 ($+dn_i$ moli a potenziale chimico μ_{i_2}). Dalla (8') si avrà:

$$\text{per la fase 1:} \quad dG_1 = -\mu_{i_1}\, dn_i$$

$$\text{per la fase 2:} \quad dG_2 = \mu_{i_2}\, dn_i$$

La variazione totale di energia libera sarà quindi

$$dG_{tot} = dG_1 + dG_2 = (\mu_{i_2} - \mu_{i_1})\, dn_i \tag{9}$$

Il processo ora descritto può essere irreversibile (spontaneo) oppure reversibile (di equilibrio).

Nel primo caso sappiamo che deve essere $dG_{tot} < 0$, quindi

$$(\mu_{i_2} - \mu_{i_1})\, dn_i < 0 \tag{10}$$

cioè $\mu_{i_1} > \mu_{i_2}$; pertanto perché dn_i moli del componente i passino spontaneamente dalla fase 1 alla fase 2 deve essere il potenziale chimico del componente i nella fase 1 (μ_{i_1}) maggiore del potenziale chimico del componente i nella fase 2 (μ_{i_2}).

Generalizzando: a temperatura e pressione costanti una specie chimica tende spontaneamente a passare dalla fase in cui si trova ad un'altra fase in cui il suo potenziale chimico sia minore ([12]).

Per un processo di equilibrio, invece, deve essere $dG_{tot} = 0$, e quindi, dalla (9),

$$(\mu_{i_2} - \mu_{i_1})\, dn_i = 0 \tag{11}$$

per la quale è $\mu_{i_2} = \mu_{i_1}$. Generalizzando la (11), si può affermare che si ha equilibrio chimico fra più fasi costituite da un certo numero di componenti, se il valore del potenziale chimico di ciascuno di questi è uguale in ciascuna delle fasi.

([12]) Questo comportamento rende conto del nome di *potenziale* chimico dato alla grandezza μ.

10-6 La regola delle fasi

zioni indipendenti (13) ([15]), e quindi il numero di variabili indipendenti ([16]) è dato da

$$V = Cf + 2 - [f + C(f-1)] = C - f + 2$$

Concludendo: per un sistema termodinamico, costituito da C componenti e da f fasi, il valore della varianza è dato dalla espressione

$$V = C - f + 2 \qquad (14)$$

Ricordiamo [10-4] che la *varianza* del sistema rappresenta il numero di parametri (pressione e/o temperatura e/o composizione) che possono essere variati a piacere, indipendentemente l'uno dall'altro (e quindi anche contemporaneamente) senza alterare l'equilibrio del sistema stesso.

La (14) esprime la *regola delle fasi* (o *legge di Gibbs*) e significa che la varianza di un sistema è data dalla differenza fra il numero dei *componenti* (indipendenti) ed il numero delle fasi, aumentata di 2 ([17]).

La regola delle fasi è valida per ogni sistema in equilibrio, sia esso costituito da una unica fase (ad es. vapor d'acqua) o da più fasi fra le quali può esistere equilibrio chimico (ad es. $NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)}$) oppure soltanto equilibrio fisico ($H_2O_{(s)} \rightleftarrows H_2O_{(g)}$).

Diamo ora alcuni esempi di applicazione della regola delle fasi a sistemi eterogenei costituiti da un'unica specie chimica [10-7] e da più specie chimiche fra le quali non esiste [10-8], [10-9] oppure esiste [10-10] equilibrio chimico.

([15]) Si ricordi che una catena di uguaglianze fra n termini è scindibile in $(n-1)$ uguaglianze indipendenti, di due termini ciascuna; ogni uguaglianza oltre le $(n-1)$ dette è una combinazione lineare di due o più di esse e quindi non è indipendente. Si abbia la catena di uguaglianze

$$a = b = c = d = e$$

possiamo scrivere, come uguaglianze indipendenti, ad esempio, le

$$a = b; \quad b = c; \quad c = d; \quad d = e; \qquad (a)$$

Ogni altra uguaglianza ($a = c$; $c = e$; etc.) è una combinazione lineare delle (a).

([16]) Si ricordi che in un sistema di a equazioni in b variabili, la varianza del sistema (cioè il numero di variabili alle quali possono essere attribuiti valori a piacere) è $v = b - a$.

([17]) Talvolta (ad es. [10-8], [10-9]) la regola delle fasi si applica a sistemi isobari ($P = cost$) o isotermi ($T = cost$): in tal caso uno solo dei parametri fisici è variabile e la (14) si applica nella forma $V = C - f + 1$.

10-7 Applicazione della regola delle fasi a sistemi eterogenei costituiti da un'unica specie chimica

Abbiamo già illustrato alcuni diagrammi di stato di specie pure (ad es. [6-5]); prendiamo ora in considerazione un nuovo diagramma di stato, quello dello zolfo, e applichiamo ad esso la regola delle fasi. Lo zolfo, che in condizioni ambiente è stabile in fase rombica, a *95,6 °C* dà luogo all'equilibrio

$$S_{\text{rombico}} \underset{}{\overset{(95{,}6\,°C)}{\rightleftharpoons}} S_{\text{monoclino}}$$

A temperatura $< 95{,}6\ °C$ lo zolfo è stabile in fase rombica, e a temperatura $> 95{,}6\ °C$ è stabile in fase monoclina ([18]). In fig. 4 è riportato il diagramma di stato dello zolfo, che ora illustreremo. In esso compaiono:

a) *superficie;* ciascuna superficie rappresenta il campo di stabilità della fase su di essa indicata;

b) *linee;* ciascuna linea *(AB, BC, CE, BD, CD)* separa due superficie ed è il luogo dei punti che rappresentano sistemi in equilibrio costituiti dalle due fasi indicate sulle dette due superficie; ad esempio ciascun punto della linea *BC* rappresenta un sistema costituito da zolfo monoclino in equilibrio col suo vapore;

c) *punti tripli;* ciascun punto *B, C, D,* rappresenta un sistema nel quale esistono in equilibrio le tre fasi indicate sulle tre superficie che in quel punto convergono; ad esempio il punto *C* rappresenta l'equilibrio costituito da zolfo monoclino, zolfo liquido, zolfo vapore.

Applichiamo ora la regola delle fasi al diagramma di stato dello zolfo (v. anche [26-8]):

1° caso. Varianza di un sistema costituito da zolfo in un'unica fase: un tale sistema è rappresentato da un punto su una delle superficie sopra ricordate;

([18]) La velocità di trasformazione da una fase all'altra è assai piccola, e se il riscaldamento dello zolfo rombico (o il raffreddamento di quello monoclino) non è estremamente lento, si producono stati metastabili per i quali si può avere *S* rombico al di sopra di *95,6 °C,* e *S* monoclino al di sotto di *95,6 °C* [26-8]. Aggiungiamo che ogni *transizione* diretta da una fase solida ad un'altra fase solida con diversa struttura, avviene per piccoli movimenti rotatori e traslatori delle molecole o degli atomi che costituiscono il reticolo cristallino di ambedue le forme, ed è assai lenta. Il passaggio da una fase solida ad un'altra è un passaggio di stato, e ad esso corrisponde una entalpia di transizione (per la transizione $S_{\text{rombico}} \rightarrow S_{\text{monoclino}}$ è $\Delta H_{\text{trans}} = 0{,}023\ Kcal/M$).

ad esempio il punto P (fig. 4) rappresenta zolfo rombico alla temperatura t e alla pressione p, e la varianza di un tale sistema è data dalla espressione

$$V = C - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

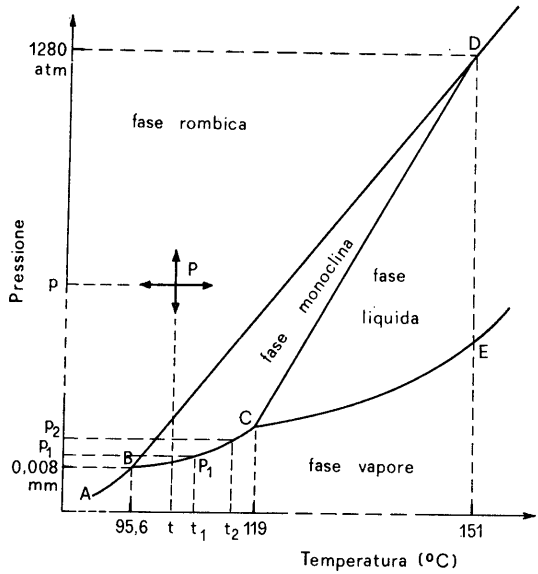


Fig. 4 — Diagramma di stato dello zolfo (il diagramma non è in scala; v. nota 9 di [6-5]).

Il sistema è bivariante; cioè variando i valori della pressione e della temperatura contemporaneamente e indipendentemente l'uno dall'altro (purché si resti entro il campo di stabilità della fase rombica), il sistema è sempre costituito da zolfo rombico.

2° caso. Varianza di un sistema costituito da zolfo in due fasi: un tale sistema è rappresentato da un punto su una delle linee sopra ricordate. Ad esempio il punto P_1 (fig. 4) rappresenta un sistema costituito da zolfo monoclino in equilibrio col vapore, a temperatura t_1 e pressione p_1; la varianza di un tale sistema è data dalla relazione

$$V = C - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Il sistema risulta monovariante; è cioè possibile variare a piacere il valore della temperatura (nell'intervallo corrispondente al tratto BC) ma non quello

della pressione; così, per una temperatura t_2 scelta a piacere, la pressione dovrà avere necessariamente il valore p_2 se si vuole che il sistema conservi il suo equilibrio bifasico.

3° caso. Varianza di un sistema costituito da zolfo in tre fasi: un tale sistema è rappresentato da uno dei punti *tripli* del diagramma di fig. 4; il punto B, ad esempio, rappresenta l'equilibrio costituito da zolfo monoclino, zolfo rombico e zolfo vapore coesistenti alla temperatura di *95,6 °C* e alla pressione di *0,008 mm Hg*. La varianza per un tale equilibrio è data dalla espressione

$$V = C - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

ed il sistema è zerovariante; le tre fasi quindi possono coesistere solo per i preindicati valori della temperatura e della pressione.

Vogliamo richiamare l'attenzione sul fatto che quando un sistema in equilibrio è costituito da un solo componente, in esso non possono esistere più di tre fasi, perché in caso contrario risulterebbe per la varianza un valore negativo, privo di senso ([19]).

10 - 8 Applicazione della regola delle fasi a sistemi costituiti da due liquidi parzialmente miscibili

Si voglia calcolare, mediante la regola delle fasi, la varianza di sistemi costituiti da due liquidi A, B parzialmente miscibili [7-19]. Consideriamo i sistemi rappresentati dai punti P e P' (fig. 5), uno interno ed uno esterno alla lacuna di miscibilità; in tale diagramma è considerata costante la pressione (è quindi un diagramma isobaro) e perciò la regola delle fasi va applicata nella forma (nota 17) $V = C - f + 1$.

Punto P: la varianza del sistema è $V = C - f + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$; il

Punto P': la varianza del sistema è $V = C - f + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Il sistema è monovariante e quindi è possibile variare a piacere un solo parametro: si può dare cioè un valore qualsivoglia alla temperatura (naturalmente

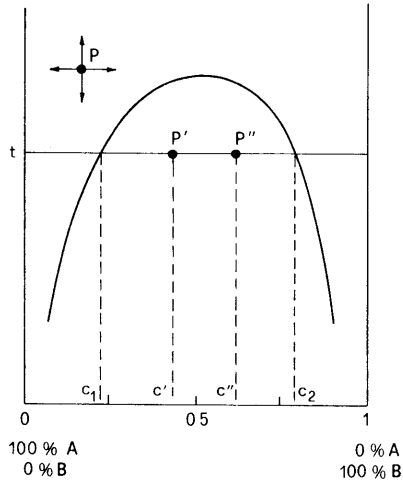


Fig. 5 — Diagramma isobaro di miscibilità parziale.

all'interno della lacuna), ma per ogni valore di questa i valori delle concentrazioni delle soluzioni coniugate [7-19] restano definiti; essi sono, ad esempio c_1 e c_2 alla temperatura t (fig. 5) ([20]).

10-9 Applicazione della regola delle fasi a sistemi costituiti da soluzioni di solidi in liquidi

Si voglia calcolare, mediante la regola delle fasi, la varianza del sistema $H_2O/NaNO_3$ in varie condizioni di concentrazione e temperatura, in base al

([20]) Occorre fare attenzione a non confondere le *concentrazioni delle soluzioni coniugate* con la *composizione del sistema*: le prime ad una temperatura fissata sono anch'esse fissate, ma la seconda può essere variata: in fig. 5, i punti P', P'', rappresentano due sistemi alla stessa temperatura t, con composizioni diverse c' e c''; essi rappresentano due sistemi, ciascuno in equilibrio, equivalenti dal punto di vista della regola delle fasi, che differiscono soltanto per la quantità relativa delle due soluzioni coniugate (v. nota 30 di [7-19]). Sappiamo che ciò è irrilevante agli effetti dell'equilibrio eterogeneo, funzione del numero ma non della quantità delle singole fasi.

diagramma di questo sistema già precedentemente illustrato [7.21]; in fig. 6.

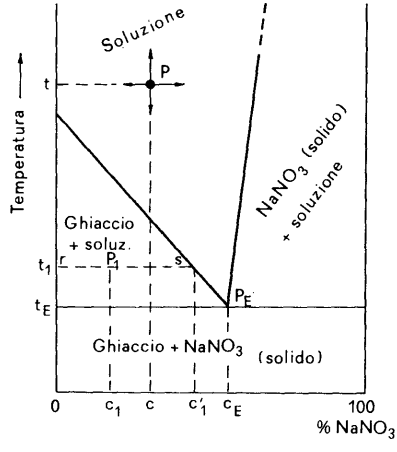


Fig. 6 — Diagramma isobaro del sistema $H_2O/NaNO_3$.

1° caso. Concentrazione c e temperatura t: punto rappresentativo P.

Componenti:	2	(H_2O , $NaNO_3$)
Fasi:	1	(soluzione)
Variabili fisiche:	1	(il diagramma è isobaro: $p = cost$)

Il sistema è monovariante: è possibile variare a piacere soltanto la temperatura; fissata questa, risulta fissata anche la concentrazione delle due fasi: ghiaccio (100% H_2O) e soluzione di concentrazione c'_1. Se si varia, mantenendo costante la temperatura, la composizione percentuale del sistema, il punto P_1 « si muove » lungo l'isoterma t_1 fra i punti r ed s, ma il sistema resta concettualmente invariato perché cambiano soltanto le quantità relative delle due fasi ghiaccio e soluzione, ma non la loro composizione ([21]).

3° **caso.** Concentrazione eutettica c_E; temperatura eutettica t_E; punto rappresentativo P_E.

Componenti:	2	(come sopra)
Fasi:	3	(ghiaccio, $NaNO_3$ solido, soluzione a concentrazione c_E)
Variabili fisiche:	1	(come sopra)

$$V = 2 - 3 + 1 = 0$$

Il sistema (costituito da eutettico e soluzione) è zerovariante, e non è quindi possibile variare alcun parametro senza alterare l'equilibrio di esso: così, ad esempio, aumentando la temperatura scompare almeno una fase solida, e diminuendola scompare la fase liquida.

10-10 Applicazione della regola delle fasi a sistemi eterogenei nei quali esistono equilibri chimici fra i componenti

Primo esempio: riprendiamo in esame l'equilibrio

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3\,(g)} \quad HCl_{(g)} \qquad (15)$$

([21]) Nella nota 61 di [7-31] fu messo in evidenza il carattere di « lacuna di miscibilità » delle zone {ghiaccio + soluzione} e {$NaNO_3$ solido + soluzione satura}; in accordo con questa osservazione, le considerazioni circa la varianza del punto P_1, interno ad una di tali zone, sono assolutamente analoghe a quelle fatte per un punto interno ad una lacuna di miscibilità vera e propria [10-8].

già considerato nel caso a) del 3° esempio di [10-3] dal punto di vista della determinazione dei *componenti* (indipendenti), ed applichiamo ad esso la regola delle fasi; si ha:

Componenti:	$3 - 2 = 1$
Fasi:	2 (solida, gassosa)
Variabili fisiche:	2 (temperatura e pressione)

e quindi

$$V = C - f + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Illustriamo ora il significato fisico della *monovarianza del sistema,* cioè del fatto che è possibile (entro certi limiti) far variare a piacere il valore di *uno solo* dei parametri che governano l'equilibrio senza che questo venga modificato.

1° caso. Viene variata a piacere la temperatura: ad una modifica del valore di questa corrisponde una inevitabile variazione della pressione, che assume un valore ben definito; il sistema non altera però il suo equilibrio perché ambedue le fasi (solida e gassosa) sono ancora presenti ([22]).

2° caso. Si vuol far assumere alla pressione un valore a piacere: ciò può ottenersi (per quanto sopra detto) soltanto portando la temperatura al va-

---

([22]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che la frase « variare a piacere un parametro » va intesa con certe limitazioni: così ad esempio, nel caso dell'NH_4Cl l'equilibrio (15) resta invariato soltanto in un certo campo di temperatura, ed è appunto a questo che va riferita la frase di cui sopra.

Se infatti immaginassimo di poter veramente variare « a piacere » la temperatura del sistema, e pensassimo di far assumere ad essa valori sempre maggiori, illimitatamente, prima scomparirebbe NH_4Cl solido, poi le molecole NH_3 e HCl presenti in fase gassosa si dissocierebbero in molecole N_2, H_2, Cl_2, poi queste in atomi N, H, Cl, poi queste in nuclei ed elettroni, e, al limite, si arriverebbe a processi nucleari!

E' chiaro che nessun equilibrio potrebbe mai conservarsi inalterato se la frase « variare a piacere un parametro » venisse intesa in senso letterale.

D'altra parte, dato un sistema eterogeneo in equilibrio, il punto di importanza concettuale è stabilire se è necessario, perché l'equilibrio resti inalterato, che il valore di un certo parametro debba restare invariato o possa variare di una quantità finita; che tale quantità sia poi piccolissima o grandissima può avere importanza dal punto di vista pratico, ma non ha rilevanza dal punto di vista teorico.

lore cui corrisponde la pressione desiderata, e in questo caso il sistema non altera il suo equilibrio.

3° caso. Non è possibile far variare contemporaneamente, a piacere, i valori della temperatura e della pressione senza alterare l'equilibrio (15). Infatti ad un generico valore di temperatura prefissato, corrisponde, come si è detto, un ben definito valore della pressione; se si prova ad aumentare tale valore, $NH_{3\,(g)}$ ed $HCl_{(g)}$ si combinano per dare $NH_4Cl_{(s)}$ e scompare la fase vapore; se si prova a diminuirlo, $NH_4Cl_{(s)}$ passa allo stato gassoso come NH_3 ed HCl e scompare la fase solida: in ambedue i casi l'equilibrio (15) viene quindi alterato.

Supponiamo ora che nell'equilibrio (15) sia $[NH_3] \neq [HCl]$, ad esempio perché è stata aggiunta NH_3 dall'esterno: in tal caso il numero dei componenti è 2 (caso b) del 3° esempio di [10-3]), la varianza del sistema vale $V = 2 + 2 - 2 = 2$, ed è quindi possibile scegliere a piacere un valore T per la temperatura ed uno P per la pressione senza alterare l'equilibrio (15).

A questo punto vediamo di renderci conto del significato fisico del fatto che, ad un fissato valore di temperatura (T), se è $[NH_3] = [HCl]$ non è possibile variare la pressione senza alterare l'equilibrio, mentre se è $[NH_3] \neq [HCl]$ è invece possibile effettuare tale variazione senza alterare l'equilibrio.

Supponiamo ad esempio, alla temperatura T, di aumentare la pressione fino al valore P: se è $[NH_3] = [HCl]$ si è visto che la fase gassosa scompare perché l'NH_3 e l'HCl che la costituiscono si trasformano totalmente in NH_4Cl solido; se è $[NH_3] \neq [HCl]$ solo una parte dell'NH_3 e dell'HCl passa allo stato solido come NH_4Cl, perché la presenza del componente di eccesso, garantendo l'esistenza di una fase gassosa, consente la presenza in questa di NH_3 e di HCl (e quindi l'esistenza dell'equilibrio (15)) anche per valori della pressione imposta (P) superiori al valore della pressione di vapore dell'NH_4Cl (v. per analogia [5-11]); aggiungiamo ancora che se è noto il valore della costante di equilibrio alla temperatura T $(K_{(T)})$, è possibile anche determinare la composizione della fase gassosa alla pressione P, risolvendo il sistema

$$K_{(T)} = p_{NH_3} \cdot p_{HCl}$$

$$P = p_{NH_3} + p_{HCl}$$

Secondo esempio: disidratazione del solfato di rame pentaidrato. Il $CuSO_4$ può dare 3 idrati (un mono-, un tri-, un penta-idrato) per ciascuno dei quali

esiste un equilibrio di disidratazione cui corrisponde, per un valore fissato della temperatura, un ben definito valore per la pressione del vapor d'acqua. A *50 °C*, ad esempio, si ha ([23]):

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)} \rightleftarrows CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (p_{H_2O} = 47\ mm) \qquad (17)$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O_{(s)} \rightleftarrows CuSO_4 \cdot H_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \qquad (p_{H_2O} = 29\ mm) \qquad (18)$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O_{(s)} \rightleftarrows CuSO_{4\,(s)} + H_2O_{(g)} \qquad (p_{H_2O} = 4{,}4\ mm) \qquad (19)$$

Si immagini ora di effettuare la seguente esperienza: una mole di $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ viene posta in un recipiente (alla temperatura di *50 °C*) nel quale viene fatto lentamente e discontinuamente ([24]) il vuoto con una opportuna pompa; poiché a *50 °C* il $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ha una pressione di vapore di *47 mm*, questo sarà il valore della pressione entro il recipiente anche se si continua per un certo tempo a « fare il vuoto », perché man mano che si sottrae vapor d'acqua ([25]) il $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ne fornisce dell'altro in base all'equilibrio (17). Allorché sono state sottratte due moli d'acqua e quindi tutto il $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ si è trasformato in $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, la pressione del recipiente scende bruscamente (fig. 7) a *29 mm* e si mantiene costante a questo valore (equilibrio (18)) fino a che altre due moli d'acqua siano state sottratte; a questo punto il valore della pressione subisce un'altra brusca diminuzione a *4,4 mm* e si mantiene poi costante a questo valore (equilibrio (19)) fino a che non sia stata sottratta l'ultima mole d'acqua; successivamente la pressione scende praticamente a zero, essendo trascurabile la tensione di vapore del $CuSO_4$ solido.

([23]) Il fatto che il $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ perda le 5 molecole d'acqua non contemporaneamente, ma con le successive reazioni (17), (18), (19), è dovuto alla diversità dei legami con cui le 5 molecole di acqua sono legate nel $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$; per le molecole perse a coppia le energie di legame delle due molecole si considerano uguali.

([24]) Il vuoto viene fatto lentamente e ad intervalli per dar tempo al sistema di reintegrare ogni volta, con il meccanismo degli equilibri (17), (18), (19), le molecole d'acqua aspirate dalla pompa da vuoto e di tornare dopo ogni periodo di aspirazione all'equilibrio; è in questa condizione, infatti, che vanno effettuate le misure di pressione di vapore riportate nel diagramma di fig. 7.

([25]) Il vapor d'acqua sottratto, condensato e pesato, consente di seguire quantitativamente la disidratazione; le coppie di valori « moli H_2O sottratte » / « pressione di vapore » consentono di tracciare il diagramma di fig. 7.

Applicando agli equilibri (17) (18) (19) la regola delle fasi, si ha, per tutti e tre i casi,

Componenti:	$3-1=2$	(3 specie chimiche, ed 1 relazione di equilibrio)
Fasi:	3	(2 fasi solide e vapor d'acqua)
Variabili fisiche:	1	(la temperatura è costante: $t = 50\,°C$)

e pertanto la varianza di ciascuno dei tre equilibri è, a temperatura costante,

$$V = C - f + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

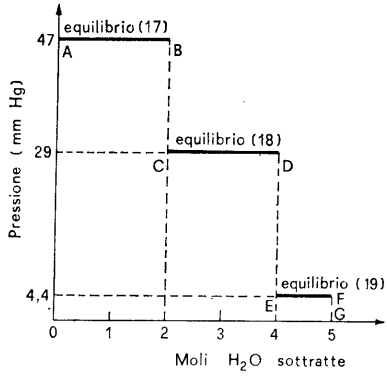


Fig. 7 — Diagramma di disidratazione del $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (a $50\,°C$).

Lungo ciascuno dei tratti AB, CD, EF di fig. 7, rappresentativi rispettivamente degli equilibri (17) (18) (19), si ha soltanto variazione delle quantità relative delle fasi.

Lungo i tratti BC, DE, FG non esiste equilibrio chimico: essi corrispondono all'intervallo fra la scomparsa di una fase (uno degli idrati) di un equilibrio, e lo stabilirsi del nuovo equilibrio.

Concludendo: gli equilibri (17) (18) (19) sono zerovarianti a temperatura costante, e quindi sono monovarianti in assenza di questa limitazione $(v = 2 - 3 + 2 = 1)$; è cioè possibile, in questo secondo caso, variare a piacere la temperatura senza alterare l'equilibrio, ma resta di conseguenza fissato il valore della pressione del vapor d'acqua.

11 - Le soluzioni elettrolitiche

11 - 1 Dissociazione elettrolitica; generalità

Si indicano col nome di *elettroliti* quelle specie chimiche che in soluzione si scindono totalmente o parzialmente in ioni, cioè in particelle (atomi o gruppi di atomi) cariche elettricamente e solvate: gli ioni positivi prendono il nome di *cationi,* quelli negativi di *anioni.*

Allorché un elettrolita passa in soluzione si dice che:

a) si *dissocia,* se già prima di passare in soluzione era costituito da ioni (1);

b) si *ionizza* e si *dissocia,* se prima di passare in soluzione era costituito da molecole con legami prevalentemente covalenti (2).

---

(1) Un cristallo di cloruro di sodio è costituito da ioni Na^+ e ioni Cl^- che nel passaggio in soluzione acquosa si idratano [7-2] secondo la reazione

$$(Na^+Cl^-) + acqua \rightarrow Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

nella quale il subscritto « aq » vuole indicare, qualitativamente, acqua di solvatazione degli ioni, non stechiometricamente definita.

Anche se per abitudine gli ioni in soluzione acquosa non si scrivono con il subscritto « aq », pure va ricordato che *essi sono sempre idratati.*

Le determinazioni sperimentali del numero di molecole d'acqua di idratazione di uno ione in soluzione acquosa sono ancora oggi insoddisfacenti, probabilmente a causa della esistenza in soluzione di equilibri fra forme con diversi numeri di molecole d'acqua di idratazione.

(2) Così la molecola HCl, covalente per circa l'80% (tab. 3a di [2-6]) in soluzione acquosa reagisce col solvente, si ionizza e si dissocia dando ioni H_3O^+ (ioni *idronio*) e ioni Cl^- idratati:

$$HCl + acqua \rightarrow H_3O^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

Lo ione idronio rappresenta il prodotto della reazione dello ione H^+ con una molecola di acqua: $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$; in soluzione acquosa non esistono ioni H^+, ma soltanto ioni H_3O^+. Lo ione H_3O^+ non è soltanto un protone H^+ idratato, ma un vero composto che si ritrova anche nei cristalli di alcuni acidi idrati (ad es. acido perclorico monoidrato $H_3O^+ ClO_4^-$). Ricerche condotte con spettroscopie particolari (infrarossa, Raman) hanno consentito di stabilire che H_3O^+ è a forma di piramide schiacciata, con angoli $H-O-H$ di $\sim 115°$ (v. anche [19-2]).

Frequentemente però si uso il verbo *dissociare,* sia in senso a) che in senso b).

Per un elettrolita in soluzione possono verificarsi due casi:

1) l'elettrolita è totalmente dissociato in ioni;

2) l'elettrolita è parzialmente dissociato in ioni, e una parte di esso è presente sotto forma di molecole indissociate.

Nel primo caso si dice che l'elettrolita è *forte* (3) nel secondo che è *debole.*

Se si considerano, ad esempio, due soluzioni acquose, ambedue 10^{-3} *F,* una di *NaCl* (elettrolita forte, ionico già allo stato solido) ed una di *HCN* (elettrolita debole), nel primo caso l'elettrolita è dissociato totalmente e si scrive

$$Na^+ Cl^- + aq \rightarrow Na^+_{aq} + Cl^-_{aq}$$

nel secondo caso si ha dissociazione parziale, si stabilisce cioè un equilibrio chimico [9-1] fra molecole indissociate e ioni, e si scrive

$$HCN + aq \rightleftarrows H_3O^+_{aq} + CN^-_{aq} \text{ (4)}$$

Il concetto di grado di dissociazione (α) visto per la dissociazione termica dei gas [8-2] conserva la sua validità nel campo delle soluzioni elettrolitiche solo nel caso di soluzioni non concentrate di elettroliti deboli.

Per renderci conto di questa limitazione è necessario premettere alcune considerazioni; il grado di dissociazione è stato definito come la frazione di mole dissociata e per questa definizione ogni composto che sia ionico allo stato solido (che sia cioè un elettrolita forte), dovrebbe avere, in soluzione, $\alpha = 1$ (5);

(3) Sono elettroliti forti, in soluzione acquosa, alcuni acidi (ad es. *HCl*), alcune basi (ad es. *NaOH*), e, praticamente, tutti i sali.

(4) Allorché una reazione di equilibrio è molto *spostata* da una parte è buona norma separare i due membri della reazione con due frecce di lunghezza diversa, delle quali quella più lunga indica la direzione secondo cui la reazione è *spostata.*

(5) Infatti se si scioglie in acqua un solido ionico (ad esempio Na^+Cl^-) gli ioni che lo costituiscono si solvatano e si separano [7-2] restando ioni; pertanto la specie chimica è presente nella soluzione sempre completamente dissociata, e ci si aspetterebbe quindi che qualsiasi metodo sperimentale che consentisse di determinare il valore di α desse per esso sempre valore unitario.

determinazioni sperimentali di α in soluzioni di elettroliti forti mostrano invece che il valore del grado di dissociazione scende progressivamente al di sotto dell'unità con l'aumentare della concentrazione della soluzione.

Le cause di questo comportamento vanno ricercate nel fatto che in soluzione esistono fortissime interazioni fra gli ioni dovute alle loro cariche elettriche, interazioni che possono arrivare a dar luogo, in soluzioni concentrate in cui gli ioni sono ravvicinati, alla formazione di *coppie ioniche*; ciascuna di queste si comporta, in prima approssimazione, come una particella unica globalmente neutra, e può scriversi, ad esempio, l'equilibrio

$$(Na^+ Cl^-)_{aq} \rightleftarrows Na^+_{aq} + Cl^-_{aq} \qquad (1)$$

Diciamo subito, e su ciò torneremo nel seguito del capitolo, che il concetto di grado di dissociazione inteso come frazione dissociata di una mole di elettrolita in soluzione non può essere riferito a soluzioni di elevata concentrazione ionica.

Se si considera invece una soluzione elettrolitica non concentrata $(<0{,}1\ F)$ di un elettrolita debole, quindi poco dissociato $(\alpha \leq 10^{-2}$ per soluzioni $\sim 0{,}1\ F)$, la gran parte del soluto sarà presente allo stato di molecole e il valore della concentrazione degli ioni nella soluzione (concentrazione ionica) sarà sufficientemente piccolo da poter considerare trascurabili le interazioni fra gli ioni stessi; solo in soluzioni di questo tipo potrà parlarsi di grado di dissociazione.

Un equilibrio fra molecole indissociate e ioni provenienti dalla dissociazione di queste è un equilibrio omogeneo, in fase *soluzione,* e ad esso è applicabile la legge delle masse [9-2]; per il generico elettrolita debole AB in soluzione diluita e a temperatura costante può quindi scriversi, analogamente a quanto visto nel caso della dissociazione gassosa [9-7],

$$AB \rightleftarrows A^- + B^+ \qquad (2)$$

$$K = \frac{[A^-]\ [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \qquad (3)$$

La (3) rappresenta un caso di applicazione della legge delle masse ad un equilibrio di dissociazione di un elettrolita debole in soluzione diluita; allorché la legge delle masse viene applicata a tali equilibri, essa prende usualmente il nome di *legge di diluizione di Ostwald* (1887).

Va notato che nella (2) non compare il solvente acqua, ma poiché esso prende parte alla reazione di dissociazione la (2) stessa dovrebbe scriversi, in modo più completo

$$AB_{(sol)} + (m+n)\, H_2O \rightleftarrows A^-{}_{(H_2O)_m} + B^+{}_{(H_2O)_n} \qquad (2')$$

per la quale è

$$K = \frac{[A^-{}_{(H_2O)_m}]\,[B^+{}_{(H_2O)_n}]}{[AB_{sol}]\,[H_2O]^{m+n}} \qquad (3')$$

In soluzione acquosa diluita di un elettrolita debole (cioè poco dissociato) il numero di moli d'acqua consumate per l'idratazione degli ioni (dell'ordine di 10^{-3} *moli* per soluzioni $\sim 0{,}1\ F$) è trascurabile rispetto a quello delle moli di acqua presenti ($1000/18 = 55{,}555$ *moli* per litro), e poiché è trascurabile anche la variazione di volume dovuta alla presenza dell'elettrolita, può ragionevolmente ammettersi che la concentrazione dell'acqua abbia un valore costante.

Tale valore è stato posto convenzionalmente unitario ([6]), e le costanti di equilibrio relative alla dissociazione di elettroliti deboli vengono espresse soltanto in funzione delle formalità degli ioni e delle molecole indissociate di elettrolita; in esse non compare la concentrazione del solvente.

Dall'espressione della *legge di diluizione* per un elettrolita debole, ad es. dalla (3), può dedursi che il grado di dissociazione aumenta con l'aumentare

---

([6]) Nell'espressione rigorosa della legge delle masse nel caso della dissociazione di elettroliti deboli, le concentrazioni dovrebbero essere espresse in frazione molare, e in tale unità di concentrazione è $x_{H_2O} \cong 1$.

Poiché però in soluzioni diluite la frazione molare è proporzionale alla molalità e quest'ultima, in soluzione acquosa diluita, può numericamente identificarsi con la formalità, si è convenuto di esprimere i valori di K in funzione delle formalità (unità queste assai più comode ad usarsi che non le frazioni molari) conservando però per comodità di calcolo la concentrazione dell'acqua espressa in frazione molare, e come tale unitaria.

Questa convenzione non inficia la confrontabilità dei valori delle costanti di dissociazione dei diversi elettroliti deboli.

della diluizione, cioè che grado di dissociazione e concentrazione variano in senso opposto fra loro (7).

E' importante notare che allorché in una soluzione elettrolitica è presente una certa specie ionica, non ha interesse conoscere quale ne sia l'elettrolita di provenienza: così gli ioni Cl^- in soluzione danno sempre un precipitato bianco di $AgCl$ in presenza di ioni Ag^+ $(Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow)$, indipendentemente dal fatto che essi provengano da HCl, da $NaCl$, da $CaCl_2$ o da qualsiasi altro cloruro inorganico od organico.

Un'ultima considerazione preliminare va fatta circa le concentrazioni delle soluzioni elettrolitiche: ogni soluzione elettrolitica possiede *una concentrazione analitica* e più *concentrazioni ioniche*; ad esempio per una soluzione $10^{-3}\,F$ di $CaCl_2$, completamente dissociato secondo la

$$CaCl_2 + aq \rightarrow Ca^{2+}{}_{aq} + 2Cl^-{}_{aq}$$

si hanno le seguenti concentrazioni formali: concentrazione analitica della soluzione: $[CaCl_2] = 10^{-3}\,F$; concentrazioni ioniche: $[Ca^{2+}] = 10^{-3}\,F$; $[Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3}\,F$. Questa distinzione fra le varie concentrazioni ioniche trova la sua ragione d'essere nel fatto che spesso, per un certo scopo chimico, interessa soltanto la concentrazione di un determinato ione presente in una soluzione e non quella degli altri.

In molti fenomeni chimico-fisici interessa invece conoscere soltanto il numero delle particelle in soluzione, a prescindere dalla loro natura; in tal caso se si opera su soluzioni diluite di elettroliti deboli, per le quali è accettabile il

---

(7) Il fatto che la (3) consenta di affermare che il valore di α aumenta all'aumentare della diluizione si può dimostrare come segue: dalla (3) si ottiene, per α, l'espressione $\alpha = \dfrac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c}$; moltiplicando numeratore e denominatore per l'espressione $(-K - \sqrt{K^2 + 4Kc})$, e con successive trasformazioni, si ottiene:

$$\alpha = \frac{(-K + \sqrt{K^2 + 4Kc})\,(-K - \sqrt{K^2 + 4Kc})}{2c\,(-K - \sqrt{K^2 + 4Kc})} =$$

$$= \frac{K^2 - K^2 - 4Kc}{2c\,(-K - \sqrt{K^2(1+4c/K)})} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4c/K}}$$

Questa espressione, essendo il valore di K costante, mostra che α aumenta al diminuire della concentrazione (c).

concetto di grado di dissociazione, il numero di particelle in soluzione, aumentato a causa della dissociazione rispetto a quello prevedibile in base alla concentrazione analitica, è ottenibile mediante il *fattore di dissociazione* [8-2]: n molecole, ciascuna delle quali dissociandosi dà ν ioni, e che si dissociano con un grado di dissociazione α, danno luogo, complessivamente, ad $n\,[1+\alpha(\nu-1)]$ particelle (ioni + molecole indissociate).

Il *fattore di dissociazione* consente di calcolare, nota la concentrazione analitica dell'elettrolita ed il suo grado di dissociazione nella soluzione, e limitatamente a soluzioni non concentrate di elettroliti deboli, il numero di particelle di soluto presenti nella soluzione elettrolitica e quindi anche i valori che misurano quelle proprietà delle soluzioni che sono proporzionali a detto numero di particelle (e non dipendono dalla natura di esse).

11 - 2 Abbassamento della tensione di vapore, abbassamento crioscopico e pressione osmotica di soluzioni elettrolitiche

Ricordiamo le espressioni che consentono di calcolare, per soluzioni di specie chimiche che non si dissociano,

a) l'abbassamento della pressione di vapore

b) l'abbassamento della temperatura di congelamento (o l'innalzamento della temperatura di ebollizione)

c) la pressione osmotica

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cong \frac{n_b}{n_a} \qquad \text{((10) di [7-27])}$$

$$\Delta t = K_{cr}\, m \qquad \text{((18) di [7-28])}$$

$$\pi = cRT \qquad \text{((23) di [7-35])}$$

Nel caso di soluzioni per le quali sia lecito considerare il grado di dissociazione del soluto, queste formule vanno modificate come segue:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cong \frac{n_b\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]}{n_a}$$

$$\Delta t = K_{cr}\, m\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)] \qquad (4)$$

$$\pi = cRT\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]$$

Le (4) consentono il calcolo del grado di dissociazione di un elettrolita debole in soluzione mediante, rispettivamente, misure di tensione di vapore, di crioscopia, di pressione osmotica; reciprocamente, se α è noto, consentono di calcolare i valori di Δp, di Δt, di π nella soluzione del predetto elettrolita.

Ripetiamo che le (4) sono valide soltanto per soluzioni non concentrate $(< 10^{-1}\ F)$ di elettroliti deboli; se la concentrazione degli ioni è elevata si hanno forti interazioni fra essi, e il comportamento delle soluzioni diventa più complesso di quello ora descritto. Le (4) in questi casi perdono validità, ed il comportamento sperimentale è tanto più lontano da quello teorico, prevedibile in base alle relazioni (4), quanto più la soluzione è concentrata.

Alla base dell'interpretazione del comportamento di soluzioni concentrate di elettroliti deboli, o di soluzioni di elettroliti forti (non estremamente diluite) sta la sostituzione della grandezza *concentrazione* con quella *attività,* come si dirà nel seguito del capitolo [11-10].

11 - 3 Conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche; generalità

Una proprietà caratteristica delle soluzioni elettrolitiche ([8]) è di permettere il passaggio della corrente elettrica per mezzo degli ioni in esse presenti. Si dice che tali soluzioni sono *conduttrici,* e ad esse si dà il nome di *conduttori di seconda specie* (a conduzione ionica, con trasporto di materia) per distinguere questi conduttori da quelli di *prima specie* (a conduzione elettronica, senza trasporto di materia) che sono i metalli.

La *resistenza (R)* di un conduttore, ad es. di un filo metallico di sezione costante percorso da corrente continua, è espressa dalla ben nota relazione

$$R = \rho \frac{l}{s} \tag{5}$$

ove R è la resistenza del conduttore in *ohm* (Ω) ([9]), l la sua lunghezza (in *cm*), s la sua sezione (in cm^2), e ρ la sua resistenza specifica.

([8]) Ora e nel seguito ci si riferirà sempre al caso (più comune) delle soluzioni acquose, che indicheremo semplicemente come « soluzioni ».

([9]) L'ohm internazionale è definito come la resistenza a *0 °C* di una colonna di mercurio di sezione costante, lunga *106,300 cm,* avente massa *14,4521 g.*

La (5) per $l = 1\ cm$ ed $s = 1\ cm^2$ diventa $R = \rho$; perciò la *resistenza specifica* (ρ) di un conduttore è la resistenza elettrica di un cubo di quel conduttore di *1 cm* di lato, ed ha *dimensioni* $\Omega \cdot cm$ ([10]).

La *conducibilità* di un conduttore è l'inverso della sua resistenza ed è misurata in Ω^{-1}. L'unità $1\ \Omega^{-1}$ viene indicata con i nomi *siemens* ([11]) e, meno frequentemente, *mho*.

La *conducibilità specifica* di un conduttore è l'inverso della sua resistenza specifica e viene misurata in *siemens* cm^{-1} (cioè in $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

Nel caso di una soluzione elettrolitica, la conducibilità dipende, ovviamente, dalla concentrazione degli ioni, dalla loro carica, dalla loro mobilità, e dalla temperatura ([12]).

([10]) Tali *dimensioni* risultano immediatamente considerando che la resistenza R viene data in ohm, e che quindi, per la (5), è

$$\Omega = \rho \frac{cm}{cm^2} = \frac{\rho}{cm}$$

cioè $\rho = \Omega \cdot cm$.

([11]) L'unità Siemens *(S)* è troppo grande per la misura delle conducibilità di soluzioni elettrolitiche e in pratica si usano sottomultipli: il millisiemens $(1\ mS = 10^{-3}\ S)$ e più frequentemente il microsiemens $(1\ \mu S = 10^{-6}\ S)$. I valori della conducibilità specifica delle soluzioni elettrolitiche sono per lo più compresi fra $\sim 10^{-2}$ e $\sim 10^{-5}\ S$.

([12]) Possiamo renderci conto, da un punto di vista qualitativo, dell'influenza di questi vari parametri sulla conducibilità:

a) se aumenta la concentrazione degli ioni aumenta il numero dei *trasportatori* di elettricità per unità di volume, e quindi aumenta la conducibilità;

b) se uno ione ha una carica maggiore di un altro (ad es. Fe^{3+} rispetto a Fe^{2+}) a parità di concentrazione ionica esso trasporta una maggiore quantità di elettricità e la sua soluzione è quella più conduttrice;

c) se uno ione, ceteris paribus, si muove con velocità maggiore di un altro perché di massa e/o di dimensioni minori, la sua soluzione è più conduttrice.

Agli effetti della previsione della mobilità di uno ione, le dimensioni geometriche non danno valide informazioni: ad es. lo ione Li^+ pur avendo un diametro ionico circa metà di quello dello ione K^+ ha una mobilità notevolmente minore di quest'ultimo; ciò perché, a parità di carica, le piccole dimensioni dello ione Li^+ e quindi l'elevato valore del suo campo elettrico ne favoriscono l'idratazione, e lo ione Li^+ idratato ha dimensioni maggiori e quindi si muove più lentamente dello ione K^+, assai meno idratato.

d) l'aumento di temperatura di una soluzione provoca un aumento della velocità media degli ioni presenti, una diminuzione della viscosità del solvente e della idratazione degli ioni, e quindi un aumento della conducibilità della soluzione stessa ($\sim 2\%$ per $1\ °C$).

Una differenza fondamentale fra i conduttori di prima e di seconda specie è che mentre per i primi è applicabile in ogni caso la legge di Ohm, per i secondi tale legge non è di applicabilità altrettanto generale.

Per renderci conto delle ragioni di questa differenza è necessario anticipare, sia pure assai brevemente, alcune nozioni che saranno esposte con dettaglio nel seguito (cap. 15).

Se si immergono in una soluzione elettrolitica *due elettrodi* ([13]) fra i quali esiste una opportuna differenza di potenziale elettrico, imposta mediante un circuito esterno, si ha passaggio di corrente attraverso la soluzione ed i fenomeni provocati da questo passaggio di corrente sono diversi a seconda che si tratti di corrente continua o di corrente alternata.

a) Passaggio di corrente continua ([14])

Il polo negativo *(catodo)* cede elettroni ai cationi (ioni con carica positiva) presenti nella soluzione (che si riducono), mentre il polo positivo *(anodo)* riceve altrettanti elettroni dagli anioni (ioni con carica negativa) presenti nella soluzione (che si ossidano); se ad es. la soluzione contiene HCl si ha (v. nota 2):

$$\textit{catodo} \quad (\text{polo } -): \quad 2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2 \uparrow \qquad (6)$$

$$\textit{anodo} \quad (\text{polo } +): \quad 2Cl^- \rightarrow Cl_2 \uparrow + 2e \qquad (7)$$

Nel circuito in cui è inserita la cella contenente la soluzione elettrolitica passa così corrente, e le cariche negative circolano nel senso catodo → anodo all'interno della soluzione ([15]), e anodo → catodo nel circuito esterno (fig. 1).

([13]) Si indicano col nome di *elettrodi* conduttori di prima specie (metalli, grafite), per lo più in forma di lastrine, immersi nella soluzione elettrolitica e collegati con una sorgente di elettricità. Noi ammettiamo, per ora, che gli elettrodi siano chimicamente inerti, cioè che non reagiscano con nessuna specie chimica presente nella soluzione in cui sono immersi (ad es. elettrodi di platino).

([14]) Il complesso dei fenomeni che si verificano in una soluzione elettrolitica al passaggio della corrente elettrica continua viene indicato col nome di *elettrolisi*; della elettrolisi si parlerà diffusamente nel capitolo 15.

([15]) All'interno della soluzione le cariche negative vengono, si usa dire, *trasportate dagli ioni*; il meccanismo di tale trasporto richiede però una precisazione.

Allorché uno ione H_3O^+ assume un elettrone dal catodo (6) e, contemporaneamente, uno ione Cl^- cede un elettrone all'anodo (7), complessivamente si è avuto passaggio di un elettrone dal catodo all'anodo: va però considerato che gli elettroni che abbandonano il catodo

(segue)

Una parte della energia elettrica che circola nel circuito globale viene trasformata in energia chimica (elettrolisi (6) (7)), e ciò fa sì che fra intensità della corrente che attraversa la cella elettrolitica e differenza di potenziale fra i suoi elettrodi non sussista la relazione di Ohm ([16]).

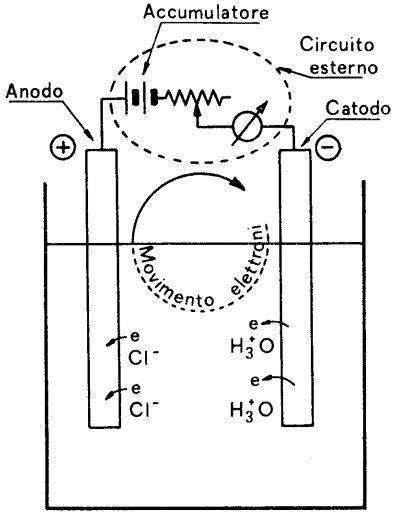


Fig. 1 — Movimento di elettroni durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di acido cloridrico.

b) Passaggio di corrente alternata

Il continuo cambiamento della polarità dei due elettrodi ([17]), e quindi del verso della corrente, fa sì che i fenomeni di elettrolisi avvenuti nel tempuscolo in cui un elettrodo è ad es. positivo si ripetano esattamente invertiti nel tempuscolo successivo in cui l'elettrodo è negativo.

Nel caso che una corrente alternata attraversi una soluzione acquosa di acido cloridrico, ad esempio, si hanno i seguenti fenomeni: durante il tempuscolo in cui uno dei due elettrodi è positivo, lo ione Cl^- cede ad esso un elet-

non sono gli stessi che vengono assunti dall'anodo, perché i primi entrano a far parte delle molecole $H_2\uparrow$ (il segno $\uparrow$ sta ad indicare che il gas abbandona la soluzione) ed i secondi provengono dagli ioni Cl^- presenti nella soluzione che formano così $Cl_2\uparrow$. Quindi la frase « elettroni trasportati dagli ioni » non va intesa nel senso letterale che gli ioni della soluzione cioè assumono elettroni dal catodo e li « trasportano » all'anodo, ma nel senso descritto.

([16]) La legge di Ohm è valida soltanto per *circuiti ohmici* nei quali l'unica dissipazione di energia elettrica è quella per effetto Joule.

([17]) Impiegando ad esempio una corrente alternata di frequenza *1000 Hz,* il segno degli elettrodi si inverte due volte ogni millisecondo.

trone e diventa atomo *Cl* (secondo la (7)), ma nel tempuscolo successivo in cui l'elettrodo è negativo si ha il processo inverso, e l'atomo *Cl* acquista un elettrone dall'elettrodo formando di nuovo ione Cl^-; analogamente lo ione idronio assume un elettrone dall'elettrodo, allorché questo è negativo, formando un atomo *H* (secondo la (6)), e l'atomo *H* cede poi di nuovo un elettrone all'elettrodo diventato positivo, riformando lo ione idronio.

Pertanto non si ha, mediamente, trasformazione di energia elettrica in energia chimica, e per il passaggio di corrente alternata attraverso una soluzione elettrolitica è valida la legge di Ohm.

Le misure di conducibilità di soluzioni elettrolitiche, che sono in realtà delle misure di resistenza ([18]), vengono perciò fatte usando correnti alternate di opportuna frequenza (per lo più *1000 ÷ 2000 Hz*) e di debole intensità, il cui passaggio attraverso la soluzione non ne altera alcuna caratteristica.

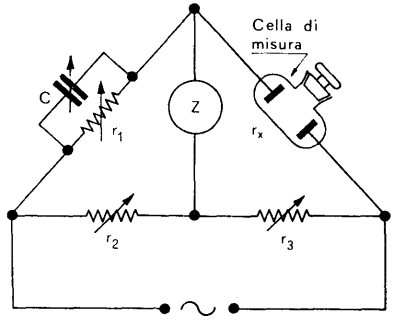


Fig. 2 — Ponte di Kohlrausch per la misura della resistenza di soluzioni elettrolitiche.

Tali misure vengono effettuate mediante il ponte di Kohlrausch, alimentato con corrente alternata ([19]), del tipo del ben noto ponte di Wheatstone, alimen-

([18]) La conducibilità è definita come inverso della resistenza, ed ogni misura di conducibilità di un conduttore di qualsivoglia natura consiste sempre, in realtà, in una misura di resistenza.

([19]) Il *ponte di Kohlrausch* (fig. 2) ha resistori (r_1, r_2, r_3) antiinduttivi, ed ha come strumento di zero *(Z)* non un galvanometro (come lo ha il *ponte di Wheatstone*), ma un oscilloscopio o una cuffia telefonica o altro adatto strumento di zero valido in corrente alternata. Azzerato *Z*, agendo sulle resistenze variabili note r_1, r_2, r_3, si ha, con relazione analoga a quella che si ricava per il ponte di Wheatstone,

$$r_x = \frac{r_1 r_3}{r_2}$$

(segue)

tato invece con corrente continua e usato per la misura della resistenza di conduttori di prima specie. Il liquido di cui si vuol misurare la conducibilità è contenuto in una opportuna *cella,* schematizzata nella fig. 2.

11 - 4 Conducibilità specifica di soluzioni elettrolitiche

Il valore (in siemens) della conducibilità (χ) di una soluzione elettrolitica è dato, per definizione, dall'inverso del valore della resistenza specifica (in ohm) della soluzione stessa; quest'ultimo valore è ottenuto come misura della resistenza di una cella cubica di lato interno $l = 1\ cm$, avente due facce opposte costituite dai due elettrodi e le altre da materiale isolante, e riempita con la soluzione in esame ([20]).

11 - 5 Conducibilità equivalente

E' una grandezza, derivata dalla conducibilità specifica, che consente un agevole confronto delle proprietà conduttrici non soltanto delle soluzioni dei diversi elettroliti, ma anche delle singole specie ioniche in ciascuna di esse presenti.

Si definisce conducibilità equivalente di una soluzione di concentrazione c alla temperatura t, e si indica con Λ_c, la conducibilità che verrebbe misurata a

---

ove r_x è la resistenza incognita della cella contenente la soluzione in esame. Va notato che i due elettrodi della cella, costituiti da due lastrine di platino $(1 \div 2\ cm^2)$ affacciate, introducono una capacità in parallelo sulla resistenza r_x della cella stessa, e questa capacità viene compensata con un opportuno condensatore variabile C, messo in parallelo sulla resistenza di misura r_1.

([20]) In pratica, data la difficoltà di disporre di una tale cella che sia geometricamente perfetta, nelle usuali misure ci si serve di celle, del tipo schematizzato in fig. 2, che vengono *una tantum* tarate. La taratura di una cella consiste nell'effettuare con questa la misura della conducibilità di una soluzione, generalmente di KCl, di cui sia esattamente noto il valore di χ (ad es.: $\chi^{(25\ ^\circ C)}_{KCl\ 0,1\ N} = 0{,}0128862\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$); per confronto fra il valore trovato e quello noto si determina poi la *costante della cella* (cioè il fattore di correzione).

Di norma gli elettrodi delle celle per misure di conducibilità sono di *platino platinato,* cioè di lamina di platino ricoperta da uno strato aderente di platino finemente suddiviso.

Lo scopo della platinatura degli elettrodi sta nel fatto che il conseguente aumento della superficie reale dell'elettrodo (fino ad alcune centinaia di volte quella geometrica), diminuisce fortemente le resistenze (ohmica e capacitiva) dovute al contatto elettrodo/soluzione, rendendo così più esatta la misura della conducibilità di questa.

Il maggiore sviluppo superficiale degli elettrodi non influisce sul valore misurato della conducibilità della soluzione, che dipende soltanto dalla geometria della porzione di soluzione su cui la misura viene effettuata.

quella temperatura ponendo fra due elettrodi paralleli, distanti *1 cm,* un volume della soluzione tale da contenere disciolto un equivalente di elettrolita.

Una tale misura è puramente ideale ([21]), ed in pratica la misura della conducibilità equivalente Λ viene effettuata per mezzo di comode misure della conducibilità specifica χ, approfittando di una relazione quantitativa tra Λ e χ, che ora mostreremo.

Si supponga di voler misurare direttamente la conducibilità equivalente di una soluzione *1 N* di un elettrolita: per la definizione di conducibilità equivalente la cella di misura deve contenere due elettrodi ciascuno di *1000* cm^2

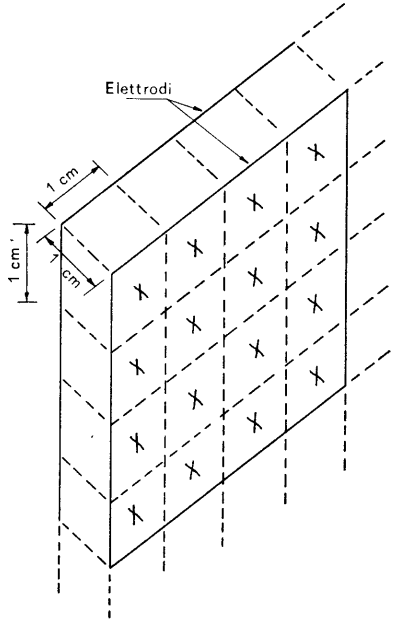


Fig. 3 — La conducibilità equivalente Λ considerata come somma di conducibilità specifiche (χ).

([21]) Un esempio mostra la pratica inattuabilità della misura diretta di Λ: si supponga di voler effettuare tale misura su due soluzioni, una 10^{-2} *N* ed una 10^{-3} *N* di acido acetico. La definizione di conducibilità equivalente implica che nel primo caso ciascun elettrodo della cella di misura abbia una superficie di 10^5 cm^2 (100 litri contenuti fra i due elettrodi) e nel secondo di 10^6 cm^2 (1000 litri contenuti fra gli elettrodi); infatti solo con queste dimensioni degli elettrodi si ha, nei due casi, la presenza di un equivalente di elettrolita fra essi

$$10^{-2} N \times 100 \ l = 1 \ equivalente \ acido \ acetico$$
$$10^{-3} N \times 1000 \ l = 1 \ equivalente \ acido \ acetico$$

E' ovvio che in pratica non è pensabile fare misure con celle i cui elettrodi abbiano superficie di *10* o *100* m^2, e siano, per di più, perfettamente paralleli.

di superficie, posti alla distanza di *1 cm*. Possiamo immaginare l'insieme di questa coppia di elettrodi con la soluzione compresa fra essi, scomposta in 1000 cubetti di *1 cm* di lato (fig. 3), posti in parallelo, ciascuno dei quali ha (per definizione di conducibilità specifica) una conducibilità pari appunto alla conducibilità specifica χ: pertanto la conducibilità Λ nel nostro caso sarà 1000 volte maggiore ([22]) della conducibilità χ, cioè $\Lambda = 1000\,\chi$.

Il numero 1000 rappresenta, in cc, il volume *(V)* di soluzione in cui è disciolto un equivalente, e quindi, generalizzando, si può scrivere

$$\Lambda = \chi V$$

cioè ancora, indicando con N la normalità della soluzione,

$$\Lambda = \chi \cdot \frac{1000}{N} \quad (8)$$

([23])

La (8) consente di calcolare il valore della conducibilità equivalente Λ di una soluzione, nota la conducibilità specifica χ; aggiungiamo che poiché le *dimensioni* di χ sono $ohm^{-1}\,cm^{-1}$, quelle di Λ $(= \chi V)$ saranno ovviamente $ohm^{-1}\,cm^{2}$.

F. Kohlrausch trovò sperimentalmente che, a temperatura costante, la conducibilità equivalente (Λ) di una soluzione di un elettrolita forte aumenta al diminuire della concentrazione e tende ad un valore limite (Λ_0) che si mantiene poi costante nel campo delle bassissime concentrazioni.

Questo comportamento è facilmente comprensibile in base alla definizione stessa di Λ, che implica fra i due ipotetici elettrodi di misura sia sempre contenuto un equivalente di elettrolita: per progressive diluizioni della soluzione

---

([22]) E' noto che le resistenze $r_1\, r_2\, r_3 \ldots r_n$ poste in parallelo danno una resistenza totale R tale che

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \ldots + \frac{1}{r_n} \quad (a)$$

Poiché, per definizione, la conducibilità è l'inverso della resistenza, la (a) mostra che le conducibilità di resistenze in parallelo si sommano.

([23]) Se una soluzione ha normalità N, un equivalente è ovviamente contenuto in *1000/N cc.*

di un elettrolita forte diminuiscono le interazioni fra gli ioni, che si muovono quindi sempre più facilmente, e aumenta il valore di Λ; allorché si è raggiunta una concentrazione sufficientemente bassa perché si abbia assenza di interazioni fra gli ioni, ogni ulteriore diluizione lascerà inalterato il valore della conducibilità equivalente il cui valore rappresenterà così il valore limite Λ_0.

Quanto è stato detto per gli elettroliti forti non può essere esteso *tout court* agli elettroliti deboli, perché un acido o una base debole in soluzione acquosa non possono dissociarsi totalmente nemmeno a concentrazioni prossime allo zero, per la costante presenza degli ioni H_3O^+ ed OH^- provenienti dalla dissociazione del solvente $(2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-)$.

Infatti man mano che diluendo la soluzione diminuisce la concentrazione dell'acido o della base, le concentrazioni degli ioni H_3O^+ ed OH^- vanno avvicinandosi ai valori $[H_3O^+]$ ed $[OH^-]$ dell'acqua pura, e oltre una certa diluizione tali concentrazioni si mantengono praticamente costanti: $[H_3O^+] \cong \cong [OH^-] \cong 10^{-7}$ (vedi [12-8]).

E' la presenza di questi ioni, nelle predette concentrazioni, che impedisce all'equilibrio di dissociazione dell'acido o della base di spostarsi totalmente verso destra ([24]). Di conseguenza mentre è possibile determinare sperimental-

---

([24]) Si consideri ad esempio il caso dell'acido acetico $(K^{(25\,°C)} = 1{,}8\ 10^{-5})$ a concentrazioni prossime allo zero; per l'equilibrio

$$\underset{(1-\alpha)}{CH_3COOH + H_2O} \rightleftarrows \underset{(\alpha)}{CH_3COO^-} + \underset{(\alpha)}{H_3O^+}$$

in soluzioni estremamente diluite, a $25\,°C$, è [11-1]

$$K = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{[CH_3COO^-) \cdot 10^{-7}}{[CH_3COOH]} \qquad \text{(a)}$$

e considerando che $[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = \alpha/1 - \alpha$, la (a) diventa

$$\frac{1{,}8\ 10^{-5}}{10^{-7}} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

da cui $\alpha = 0{,}995$.

Nel caso di un acido assai debole, ad es. HCN $(K^{(25\,°C)} = 7{,}2\ 10^{-10})$ un analogo calcolo porta, a diluizione infinita, ad un valore del grado di dissociazione $\alpha = 0{,}007$.

Benché la legge di Ostwald [11-1] non sia correttemente applicabile in soluzioni di concentrazioni estremamente basse, pure questi esempi danno un'idea quantitativa del fatto che in soluzione acquosa, anche a diluizione infinita, acidi e basi deboli sono tanto meno dissociati quanto minori sono i valori delle loro costanti di dissociazione.

mente il valore di Λ_0 per gli elettrodi forti, tale determinazione è impossibile per gli elettroliti deboli: i valori Λ_0 per questi ultimi vengono calcolati come descritto in [11-8].

Fra Λ, Λ_0 e la normalità della soluzione *(c)*, F. Kohlrausch (1900) trovò empiricamente, per gli elettroliti forti, la relazione

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{c} \qquad (8')$$

ove K è una costante determinabile sperimentalmente.

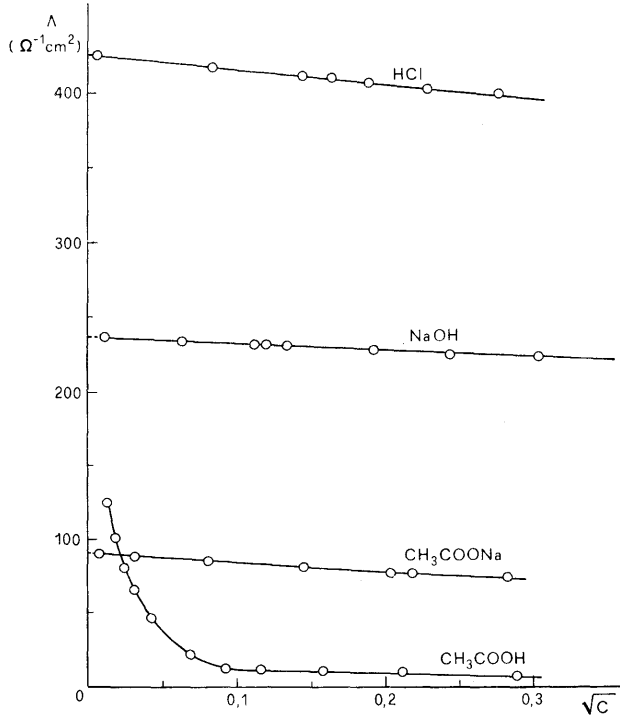


Fig. 4 — Andamento della conducibilità equivalente (Λ) di soluzioni di elettroliti (forti e deboli) in funzione della radice quadrata della normalità *(c)*.

In fig. 4 sono riportate le curve $\Lambda / \sqrt{c}$ per alcuni elettroliti forti e per un elettrolita debole, e da queste risulta che l'estrapolazione al valore Λ_0 è possibile per i primi, ma non per i secondi.

11 - 6 Legge della migrazione indipendente degli ioni

Kohlrausch notò che le differenze fra i valori di Λ_0 relativi a coppie di elettroliti aventi stesso catione e diverso anione (o stesso anione e diverso catione) erano costanti (tab. 1), e da ciò dedusse che la conducibilità a diluizione infinita di uno ione è anch'essa costante; pertanto, indicando con $\lambda_{0(+)}$ e $\lambda_{0(-)}$ le conducibilità equivalenti a diluizione infinita degli ioni che costituiscono l'elettrolita, è

$$\Lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} \qquad (9)$$

Tab. 1 — Differenze fra le conducibilità equivalenti a diluizione infinita di coppie di elettroliti con uguale catione ed anione diverso, e con uguale anione e catione diverso.

Coppie di elettroliti con uguale catione e anioni diversi	Λ_0 $\Omega^{-1}\,cm^2$	$\Delta\,\Lambda_0$	Coppie di elettroliti con uguale anione e cationi diversi	Λ_0 $\Omega^{-1}\,cm^2$	$\Delta\,\Lambda_0$
KNO_3 KCl	144,9 149,8	4,9	KNO_3 $LiNO_3$	144,9 110,1	34,8
$LiNO_3$ $LiCl$	110,1 115,0	4,9	$KClO_3$ $LiClO_3$	138,1 103,3	34,8
$NaNO_3$ $NaCl$	121,5 126,4	4,9	KCl $LiCl$	149,8 115,0	34,8
NH_4NO_3 NH_4Cl	144,8 149,7	4,9	KBr $LiBr$	151,6 116,8	34,8

La (9), nota come *legge della migrazione indipendente degli ioni,* (F. Kohlrausch, 1879) non consente di conoscere i valori $\lambda_{0(+)}$ e $\lambda_{0(-)}$ separatamente; questi possono però essere determinati in base al *numero di trasporto* degli ioni considerati.

11 - 7 Numero di trasporto

Se una certa quantità di elettricità attraversa una soluzione elettrolitica, di norma essa è trasportata in percentuali diverse dalla specie anionica e da quella cationica: si definisce *numero di trasporto* dell'anione $(t_{(-)})$ la frazione di quantità di elettricità trasportata dalla specie anionica, e *numero di trasporto*

del catione $(t_{(+)})$ quella trasportata dalla specie cationica: ovviamente è $t_{(-)} + t_{(+)} = 1$ ([25]).

I valori dei numeri di trasporto in una soluzione elettrolitica sono determinabili sperimentalmente ([26]) e variano con la concentrazione e con la tem-

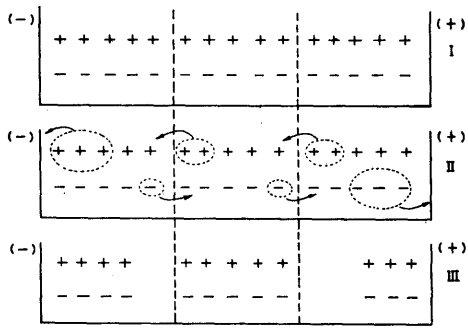
---

([25]) Alla base della diversa capacità dell'anione e del catione di trasportare elettricità c'è il fatto che nel seno della soluzione essi hanno diversa *mobilità* (la *mobilità* di uno ione è definita come la velocità, in cm al secondo, con cui esso si muove in un campo elettrico di 1 volt/cm); se con $u_{(-)}, u_{(+)}$ si indicano le mobilità dell'anione e del catione è

$$t_{(-)} = \frac{u_{(-)}}{u_{(-)} + u_{(+)}} \; ; \qquad t_{(+)} = \frac{u_{(+)}}{u_{(-)} + u_{(+)}} \; ; \qquad \text{e quindi } \frac{t_{(-)}}{t_{(+)}} = \frac{u_{(-)}}{u_{(+)}}$$

Numeri di trasporto e mobilità sono perciò fra loro proporzionali.

([26]) Circa tale determinazione, si consideri lo schema rappresentato nella figura a lato:



I) soluzione prima del passaggio di corrente, separata idealmente in 3 zone uguali, in ciascuna delle quali sono contenuti 5 equivalenti di elettrolita rappresentati da 5 segni $\pm$;

II) durante l'elettrolisi si scaricano cationi al catodo ed anioni all'anodo, le zone catodica ed anodica si impoveriscono, rispettivamente, di cationi e di anioni, e contemporaneamente migrano cationi verso il catodo e anioni verso l'anodo per ristabilire nelle due zone la neutralità elettrica della soluzione (numero cationi = numero anioni). Se il numero di trasporto, cioè la velocità di migrazione, è diverso per l'anione e per il catione, anche il rifornimento di ioni nelle zone catodica ed anionica è diverso;

III) ad elettrolisi terminata si sono scaricati 3 equivalenti di elettrolita, e opportune analisi mostrano che nella zona centrale sono presenti ancora 5 equivalenti, nella zona catodica sono presenti 4 equivalenti e in quella anodica 3, con un impoverimento rispettivamente di 1 e di 2 equivalenti.

Pertanto

$$\frac{t_{(+)}}{t_{(-)}} = \frac{2}{1} \; ; \qquad t_{(+)} = 2\, t_{(-)}$$

e poiché $t_{(+)} + t_{(-)} = 1$ è $t_{(+)} = 0{,}666$, $t_{(-)} = 0{,}333$.

Il metodo sperimentale schematizzato (di J. Hittorf; 1858), ottimo per mostrare l'andamento del fenomeno, è però impreciso e ad esso se ne preferiscono altri più moderni e più complessi che consentono di ottenere valori più attendibili dei numeri di trasporto.

peratura. A temperatura costante è possibile, noti i valori di t a varie concentrazioni, estrapolare il valore del numero di trasporto a diluizione infinita ($t_{0(-)}$ e $t_{0(+)}$).

Si è visto nel paragrafo precedente che $\lambda_{0(+)}$, $\lambda_{0(-)}$ rappresentano i contributi dati dalle specie cationica ed anionica alla conducibilità a diluizione infinita Λ_0 (9); poiché $t_{0(+)}$, $t_{0(-)}$ rappresentano le percentuali secondo cui cationi ed anioni contribuiscono a tale conducibilià, è

$$\begin{aligned} \lambda_{0(+)} &= \Lambda_0\, t_{0(+)} \\ \lambda_{0(-)} &= \Lambda_0\, t_{0(-)} \end{aligned} \qquad (9')$$

I valori Λ_0, $t_{0(\pm)}$ sono determinabili sperimentalmente, e quindi le (9') consentono di calcolare i valori $\lambda_{0(\pm)}$.

11 - 8 Conducibilità equivalente a diluizione infinita di specie ioniche

In tab. 2 sono riportati i valori di λ_0, a *25 °C*, relativi ad alcune specie ioniche fra le più comuni; con essi è possibile calcolare mediante la (9) i valori Λ_0 di elettroliti, deboli o forti, costituiti dall'accoppiamento di uno qualsiasi dei cationi, con uno qualsiasi degli anioni indicati nella predetta tabella.

Questa possibilità ha una importanza diversa nei riguardi degli elettroliti forti e di quelli deboli: nel caso di elettroliti forti per i quali Λ_0 può essere determinato con misure dirette, essa elimina soltanto la necessità di eseguire tali misure, mentre nel caso di elettroliti deboli, per i quali, come si è detto, non è possibile determinare sperimentalmente il valore Λ_0, essa rappresenta l'unico modo per conoscere tale valore; così ad esempio il Λ_0 dell'acido acetico (elettrolita debole), non determinabile sperimentalmente, può essere calcolato in modo immediato introducendo nella (9) i valori $\lambda_{0(H_3O^+)}$ e $\lambda_{0(CH_3COO^-)}$ dati dalla tab. 2:

$$\Lambda_0 \begin{matrix} (25\,°C) \\ (CH_3COOH) \end{matrix} = \lambda_0 \begin{matrix} (25\,°C) \\ (H_3O^+) \end{matrix} + \lambda_0 \begin{matrix} (25\,°C) \\ (CH_3COO^-) \end{matrix} = 349{,}8 + 40{,}9 =$$

$$= 390{,}7\ \Omega^{-1}\, cm^2$$

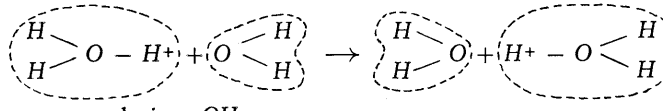
Tab. 2 — Conducibilità equivalente λ_0 *(ohm⁻¹ cm²)* di alcune specie ioniche in soluzione acquosa, a *25 °C*.

Ione	λ_0	Ione	λ_0	Ione	λ_0	Ione	λ_0
Cationi		½ Ba^{2+}	63,6	*Anioni*			
		½ Hg^{2+}	63,6			HCO_3^-	44,5
$H_3O^+(H^+)$	349,85	½ Ca^{2+}	59,5	OH^-	197,60	*acetico*$^-$	40,9
K^+	73,50	½ Co^{2+}	55,0	Br^-	78,17	IO_3^-	40,75
NH_4^+	73,40	½ Mg^{2+}	53,1	Cl^-	76,35	$H_2PO_4^-$	36,0
Ag^+	61,92	½ Fe^{2+}	53,0	NO_3^-	71,44	½ CrO_4^{2-}	83,0
Na^+	50,15	½ Zn^{2+}	52,8	ClO_3^-	64,6	½ SO_4^{2-}	80,0
Li^+	38,64	$^1/_3$ Fe^{3+}	68,0	MnO_4^-	61,0	½ CO_3^{2-}	69,3
½ Pb^{2+}	70,0	$^1/_3$ Cr^{3+}	67,0	F^-	55,4	½ *ossalico*$^{2-}$	24,0

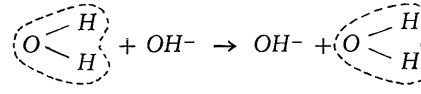
Osservando i valori della tab. 2 si nota che, eccettuati gli ioni H_3O^+ ed OH^- ([27]), tutti gli altri ioni hanno valori λ_0 dello stesso ordine di grandezza, nonostante essi differiscano notevolmente fra loro per carica e per dimensioni; ciò può essere spiegato, qualitativamente, in base alle seguenti considerazioni:

a) poiché a parità di carica (e indipendentemente dal segno di questa) gli ioni di dimensioni minori si idratano più degli ioni di dimensioni maggiori (nota 12), le dimensioni degli ioni idratati di uguale carica, in soluzione, assumono valori simili: ad esempio gli ioni Zn^{2+} e Cd^{2+}, i cui raggi sono rispettivamente *0,74* e *0,97 Å*, idratati, in soluzione, hanno ambedue raggio di *1,70 Å* e conducibilità $\lambda_0^{(25\,°C)}$, nell'ordine, *52,8* e *54,0* $\Omega^{-1}\,cm^2$;

([27]) L'abnorme valore della λ_0 dello ione H_3O^+ è dovuto al fatto che questo non migra come gli altri ioni, trascinandosi dietro molecole di solvente, ma per « salti » dello ione H^+, ha una molecola d'acqua a quella adiacente:



Analogamente, per lo ione OH^-:



(Una conseguenza del particolare meccanismo della conducibilità degli ioni H_3O^+ ed OH^- in soluzione acquosa è che la conducibilità elettrica del ghiaccio è dello stesso ordine di grandezza di quella dell'acqua)

b) all'aumentare della carica e quindi del campo elettrico, gli ioni si idratano con un numero sempre maggiore di molecole H_2O, che ne aumentano le dimensioni e ne diminuiscono il campo elettrico, compensando così l'aumento di mobilità che si sarebbe avuto a causa della loro maggiore carica: ad esempio i raggi degli ioni Mg^{2+} ed F^- valgono, nell'ordine, *0,65* e *1,36 Å*; gli stessi ioni idratati, in soluzione, hanno raggi, rispettivamente, di *1,77* e *1,68 Å*, e valori $\lambda_0^{(25\ ^\circ C)}$ di *54,1* e *55,4* $\Omega^{-1}\ cm^2$;

c) in soluzione gli ioni idratati possono considerarsi come incapsulati da un velo d'acqua dello spessore di una o più molecole; pertanto il movimento dello ione nella soluzione comporta lo scorrimento di due strati adiacenti di acqua, ed è essenzialmente condizionato dal coefficiente di viscosità di questa [5-8], che naturalmente è lo stesso per tutti gli ioni.

Concludendo, l'idratazione attenua fortemente le diversità di dimensioni e di carica dei vari ioni, e di conseguenza i loro valori λ_0 risultano non molto dissimili.

11 - 9 Determinazione conduttometrica del grado di dissociazione di un elettrolita debole ([28])

Si è visto che la conducibilità equivalente a diluizione infinita (Λ_0) corrisponde alla dissociazione totale dell'elettrolita; poiché la conducibilità elettrica di una soluzione è proporzionale, per una stessa specie ionica, al numero di ioni presenti fra gli elettrodi, se si indica con α il grado di dissociazione dell'elettrolita debole in soluzione diluita di concentrazione c, e con Λ_c la conducibilità equivalente di questa soluzione, si potrà scrivere ([29]):

$$\Lambda_c = \alpha\ \Lambda_0$$

o anche

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} \qquad (10)$$

([28]) Ci riferiamo ad elettroliti deboli, e diluiti, perché, come si è visto, solo in questi casi ha senso parlare di grado di dissociazione [11-1].

([29]) Per $\alpha = 1$ sono dissociate tutte le molecole, ed è $\Lambda_c = \Lambda_0$; per $\alpha = 1/2$, ad es., il numero delle molecole dissociate si riduce a metà, quindi si riduce a metà anche il numero degli ioni ed il valore di Λ_c che è proporzionale a tale numero: si ha cioè $\Lambda_c = \alpha\ \Lambda_0$.

Poiché il valore Λ_0 di un elettrolita si calcola in base alle tabelle dei valori di λ_0 dei singoli ioni, le (8) e (10) mostrano che con una sola misura di conducibilità specifica (effettuata a temperatura t su una soluzione diluita di un elettrolita debole di concentrazione c), è possibile calcolare il valore di α dell'elettrolita (a concentrazione c e a temperatura t) ([30]).

11 - 10 Attività e coefficiente di attività

E' stato già detto che nel campo delle soluzioni elettrolitiche solo le soluzioni diluite di elettroliti deboli hanno valori di concentrazione ionica sufficientemente piccoli ([31]) da rendere trascurabili le interazioni fra gli ioni, e solo esse quindi hanno un comportamento ideale ([32]).

Per lo studio di alcune proprietà delle soluzioni di elettroliti forti e delle soluzioni concentrate di elettroliti deboli è necessario introdurre in luogo della concentrazione una nuova grandezza: la *attività* (G. N. Lewis; 1901).

Il significato di questa può essere chiaramente mostrato mediante un esempio: la misura sperimentale dell'abbassamento crioscopico di una soluzione $10^{-2}\,m$ di KCl (elettrolita forte) dà il valore $\Delta t = 0{,}034\,°C$; orbene, se la nostra soluzione avesse comportamento ideale, ad un tale valore di Δt dovrebbe

---

([30]) Ad esempio: a $25\,°C$ la conducibilità specifica di una soluzione $10^{-2}\,N$ di acido acetico (AcH) dà un valore $\chi = 164\,\mu S\,cm^{-1}$ $(1\,\mu S = 10^{-6}$ *siemens*$)$. Per la (8) è:

$$\Lambda_{(c=10^{-2})} = 164 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1000}{10^{-2}} = 16{,}4\,\Omega^{-1}\,cm^2$$

Dalla tabella (2) si ha, a $25\,°C$,

$$\Lambda_{0\,(AcH)} = 349{,}8 + 40{,}9 = 390{,}7\,\Omega^{-1}\,cm^2$$

e per la (10) è

$$\alpha_{(25\,°C)} = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_0} = \frac{16{,}4}{390{,}7} = 0{,}042$$

Pertanto il valore del grado di dissociazione di una soluzione $10^{-2}\,N$ di CH_3COOH a $25\,°C$ è $\alpha = 0{,}042$.

([31]) Anche per gli elettroliti forti si può ovviamente arrivare a concentrazioni tali da poter considerare trascurabili le interazioni fra gli ioni, ma le concentrazioni sono allora tanto piccole ($< 10^{-4} \div 10^{-5}\,F$) da rendere incerte molte misure sperimentali.

([32]) Si è visto, ad esempio, che le soluzioni diluite ($\sim 10^{-2}\,F$) di elettroliti deboli obbediscono soddisfacentemente alle (4).

corrispondere, in base alla seconda equazione delle (4) (e ricordando che $K_{cr\,(H_2O)} = 1{,}86$ e che per KCl è $\nu = 2$), la molalità

$$m = \frac{\Delta t}{K_{cr}\,[1 + \alpha\,(\nu - 1)]} = \frac{0{,}034}{1{,}86\,[1 + 1\,(2 - 1)]} = 0{,}009\,m = 9 \cdot 10^{-3}\,m$$

Perciò nei riguardi del Δt crioscopico la nostra soluzione di concentrazione analitica $c = 10^{-2}\,m$ equivale ad una soluzione ideale con concentrazione $c = 9 \cdot 10^{-3}\,m$; essa cioè si comporta come se fosse « attiva » solo per il 90%. Noi diciamo che la soluzione ha una *concentrazione attiva* o *attività* $a = 9 \cdot 10^{-3}\,m$, e che questo valore è ottenuto moltiplicando la concentrazione analitica per un *coefficiente di attività* $(f = 0{,}9)$; cioè

$$a = 10^{-2} \cdot 0{,}9 = 9 \cdot 10^{-3}\,m$$

e, generalizzando,

$$a = fc \qquad (11)$$

ove a è l'attività del soluto nella soluzione di concentrazione c ([33]) ed f è il coefficiente di attività di quella soluzione alla temperatura a cui si opera.

Per concentrazioni tendenti a zero, le interazioni fra gli ioni tendono a scomparire, f tende al valore 1 e la (11) diventa $a = c$. In pratica per soluzioni $\leq 10^{-2}\,F$ di elettroliti deboli e $\leq 10^{-3}\,F$ di elettroliti forti, si può, con buona approssimazione, porre $a = c$.

Nella (11) il coefficiente di attività è un fattore che ci consente di operare su una soluzione di concentrazione c con comportamento non ideale, come se fosse una soluzione, con comportamento ideale, di concentrazione $a = fc$.

([33]) Nella (11) l'attività del soluto è espressa come molalità, ma essa può anche essere espressa come molarità o come frazione molare; con ovvie notazioni è

$$a_c = f_c\,c$$
$$a_m = f_m\,m$$
$$a_x = f_x\,x$$

I coefficienti di attività nei tre casi (f_c, f_m, f_x) di norma non hanno valori uguali, ma hanno in comune la proprietà di tendere al valore 1 col tendere a zero della concentrazione della soluzione.

11 - 11 Teoria degli elettroliti forti

P. Debye e E. Hückel (1923) diedero per primi basi teoriche a questi ragionamenti empirici, e noi ora accenneremo appunto, brevemente, alla *teoria di Debye-Hückel degli elettroliti forti.*

In una soluzione nella quale sono presenti ioni, diventa sempre meno probabile, al crescere della concentrazione, che questi ioni siano distribuiti perfettamente *a caso*; in realtà attorno a ciascuno ione si stabilisce *una nube ionica* del tipo di fig. 5a nella quale è statisticamente presente un eccesso di ioni di segno opposto a quello dello ione considerato centrale.

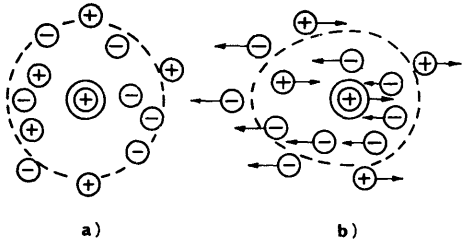


Fig. 5 — a) nube ionica in assenza di campo elettrico - b) idem, in presenza di campo elettrico.

Il sistema ione centrale-nube ionica è un sistema dinamico, perché esiste scambio continuo fra gli ioni di questo sistema e gli ioni degli altri analoghi sistemi presenti nella soluzione, ed è perciò solo statisticamente che si può affermare che *ogni ione è circondato da una nube ionica di segno opposto.* Allorché in una soluzione elettrolitica ad elevata concentrazione ionica si effettua, ad esempio, una misura di conducibilità, il valore di questa risulta minore di quello prevedibile in base alla concentrazione analitica della soluzione perché la presenza della nube ionica rallenta il movimento degli ioni nel campo elettrico generato dagli elettrodi (li rende cioè meno *attivi).* Infatti ogni ione che si muove sotto l'azione del campo verso l'elettrodo eteronimo (fig. 5b) deve sfuggire continuamente alla sua nube ionica (che essendo di segno opposto si muove in direzione opposta) e continuamente formarne una nuova ([34]).

([34]) L'ipotesi della esistenza della nube ionica trova conferma nel fatto che misure di conducibilità di soluzioni concentrate, fatte con correnti ad alta frequenza (dell'ordine di $10^7 \div 10^8$ *Hz*) danno valori di conducibilità più elevati che non a bassa frequenza (effetto Debye-Falkenhagen); ciò perché la rapidità del cambiamento di segno degli elettrodi dà agli ioni la possibilità di *condurre* senza bisogno di uscire dalla nube ionica e di riformarne un'altra.

Un'ulteriore causa di diminuzione della conducibilità, specie in soluzioni molto concentrate, si ha nella formazione delle già ricordate coppie ioniche [11-1]; queste, costituite da ioni di segno opposto fortemente legati da forze coulombiane, si comportano come se fossero particelle praticamente prive di carica, si sottraggono all'azione del campo elettrico generato dagli elettrodi, e sono praticamente inesistenti agli effetti della conducibilità della soluzione.

Da quanto si è accennato si intuisce che lo studio quantitativo del comportamento di soluzioni non diluite di elettroliti forti è materia assai complessa; P. Debye, E. Hückel derivarono una espressione quantitativa (la *legge limite di Debye-Hückel)* per il calcolo del coefficiente di attività di un elettrolita in soluzione, soddisfacentemente valida per concentrazioni $< 0{,}01\ F$; tale espressione, scritta per il *coefficiente di attività medio* ([35]) di un elettrolita in soluzione acquosa a *25 °C,* è

$$\log f_{(\pm)} = -0{,}51\ z_{(+)}\, z_{(-)} \sqrt{\mu} \qquad (12)$$

nella quale:

$f_{(\pm)}$ rappresenta il *coefficiente di attività medio* del generico elettrolita

$z_{(+)}, z_{(-)}$ il numero delle cariche rispettivamente del catione e dell'anione del predetto elettrolita

μ la *forza ionica,* definita come semisomma dei prodotti delle concentrazioni formali di ciascuno ione presente nella soluzione ([36]) per il quadrato della rispettiva carica elettrica: $\mu = \frac{1}{2} \Sigma_i\, c_i\, z_i^2$.

([35]) I metodi sperimentali attuali consentono di determinare soltanto il *coefficiente di attività medio di un elettrolita* (relativo cioè all'insieme dei cationi e degli anioni che lo costituiscono), ma non il coefficiente di attività di ciascuna specie ionica. Così, ad es., si determina $f_{Na^+ Cl^-}$ ma non f_{Na^+} ed f_{Cl^-} separatamente, e si pone $f_{Na^+} = f_{Cl^-} = f_{Na^+ Cl^-}$.

([36]) Si noti che nella (12) $z_{(+)}, z_{(-)}$ si riferiscono alla carica degli ioni provenienti dall'elettrolita di cui si vuol determinare il coefficiente di attività medio, mentre nel calcolo della forza ionica μ il termine $\Sigma_i\, c_i\, z_i^2$ si riferisce a tutti gli ioni presenti nella soluzione, provenienti quindi anche da eventuali altri elettroliti in essa disciolti.

Aggiungiamo che nella trattazione teorica che porta all'espressione per il calcolo della forza ionica, la concentrazione dei singoli ioni compare come molalità; poiché però noi ci riferiamo soltanto a soluzioni acquose diluite, abbiamo posto, nella predetta espressione, $m \cong M$ (v. nota 50 di [7-28]).

0,51 è un fattore numerico nel quale sono comprese varie costanti: temperatura *(25 °C)*, carica dell'elettrone, costante dielettrica dell'acqua, costante di Boltzmann, termine di passaggio da logaritmi naturali a decimali.

La (12), valida, come si è detto, in soluzioni $< 0{,}01\ F$ di elettroliti forti mostra che in queste condizioni i coefficienti di attività sono indipendenti dalla natura chimica degli ioni e dipendono soltanto da parametri fisici. In realtà tale indipendenza non è però assoluta, e di conseguenza i valori dei coefficienti di attività di elettroliti di stessa costituzione ([37]) hanno, ceteris paribus, valori assai vicini fra loro, ma non esattamente uguali.

Tab. 3 — Coefficienti di attività medi di elettroliti forti in soluzione acquosa a *25 °C*.

Elettrolita	Concentrazioni (formalità)									
	0,001	*0,002*	*0,005*	*0,01*	*0,02*	*0,05*	*0,1*	*0,3*	*0,5*	*1*
HCl	0,965	0,952	0,928	0,904	0,874	0,830	0,795	0,756	0,757	0,809
HBr	0,966	0,954	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,777	0,789	0,871
HNO_3	0,965	0,951	0,927	0,902	0,871	0,823	0,791	0,735	0,720	0,724
KCl	0,965	0,952	0,927	0,902	0,869	0,816	0,770	0,688	0,649	0,604
KNO_3	0,965	0,951	0,926	0,898	0,862	0,799	0,739	0,614	0,545	0,443
$LiBr$	0,966	0,954	0,932	0,909	0,882	0,842	0,796	0,756	0,753	0,803
$NaCl$	0,965	0,952	0,928	0,903	0,872	0,822	0,778	0,710	0,681	0,657
$NaNO_3$	0,966	0,953	0,929	0,905	0,873	0,821	0,762	0,666	0,617	0,548
$NaOH$	—	—	—	0,899	0,860	0,805	0,759	0,700	0,681	0,667
$BaCl_2$	0,881	0,840	0,774	0,716	0,651	0,564	0,500	0,419	0,397	0,395
$CaCl_2$	0,889	0,852	0,789	0,731	0,668	0,583	0,518	0,455	0,448	0,500
$CuCl_2$	0,888	0,849	0,783	0,723	0,659	0,577	0,508	0,429	0,411	0,417
$Mg(NO_3)_2$	0,882	0,838	0,771	0,712	0,642	0,554	0,523	0,468	0,470	0,537
$LaCl_3$	0,790	0,729	0,636	0,560	0,483	0,388	0,314	0,263	0,266	0,342
$PrCl_3$	0,788	0,726	0,632	0,553	0,477	0,387	0,311	0,260	0,262	0,338
YCl_3	0,788	0,724	0,633	0,554	0,476	0,386	0,313	0,266	0,274	0,385

([37]) « Elettroliti di stessa costituzione » vuol dire costituiti da ugual numero di ioni di uguale valenza: così hanno *stessa costituzione*

a) $LiCl$, KNO_3, HBr (elettroliti 1 – 1 valenti)

b) $BaCl_2$, $HgCl_2$, $CaBr_2$ (elettroliti 2 – 1 valenti)

c) Li_2SO_4, K_2SO_4, Na_2CrO_4 (elettroliti 1 – 2 valenti) etc.

La (12) consente di calcolare i valori dei coefficienti di attività ([38]) per concentrazioni non superiori a $\sim 0{,}01\ F$; per concentrazioni maggiori l'equazione (12) diventa sempre meno valida, ed i valori dei coefficienti di attività vengono determinati sperimentalmente ([39]).

In tabella 3 sono riportati i valori sperimentali dei coefficienti di attività di alcuni fra i più comuni elettroliti, nel campo di concentrazione $10^{-3}\ F \div 1\ F$. I dati di questa tabella mostrano che realmente, come si è detto, alle concentrazioni più basse il valore del coefficiente di attività non dipende dalla natura chimica degli ioni, ma solo dalla loro carica; ad esempio in soluzioni $10^{-3}\ F$ di elettroliti $1-1$ valenti, il coefficiente di attività ha valore praticamente costante $f \cong 0{,}965$; per elettroliti $2-1$ valenti $f \cong 0{,}885$; per elettroliti $3-1$ valenti $f \cong 0{,}788$; etc.

Nel caso di soluzioni elettrolitiche, le attività medie delle singole specie ioniche sono date dal prodotto della formalità di ciascuna di queste, considerando l'elettrolita completamente dissociato, per il coefficiente di attività medio: così ad es. in una soluzione $10^{-2}\ F$ di H_2SO_4 $(f = 0{,}545)$ è:

$$\begin{cases} [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-2}\ F \\ [SO_4^{2-}] = 10^{-2}\ F \end{cases} ; \quad \begin{cases} a_{H_3O^+} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}545 = 1{,}090 \cdot 10^{-2}\ F \\ a_{SO_4^{2-}} = 0{,}545 \cdot 10^{-2}\ F \end{cases}$$

ed $a_{H_2SO_4 10^{-2}F} = (1{,}090 + 0{,}545) \cdot 10^{-2} = 1{,}635 \cdot 10^{-2}\ F$.

([38]) Vediamo un esempio di applicazione della (12) nel calcolo, mediante la (11), della attività di una soluzione di formalità nota. Si voglia calcolare l'attività di una soluzione $10^{-3}\ F$ di $ZnSO_4$, a $25\ °C$

$$\log f_{(\pm)} = -0{,}51 \cdot 2 \cdot 2 \sqrt{\frac{1}{2}(10^{-3} \cdot 2^2 + 10^{-3} \cdot 2^2)} = -0{,}1291\ ; \quad f_{(\pm)} = 0{,}743$$

da cui $a = 10^{-3} \cdot 0{,}743 = 7{,}43 \cdot 10^{-4}\ F$.

([39]) Metodi sperimentali di cui frequentemente ci si serve per la misura dei coefficienti di attività sono basati su misure di tensione di vapore [7-27] e di abbassamento del punto di gelo [7-28], di forze elettromotrici (Cap. 14), etc. Determinazioni sperimentali del coefficiente di attività di soluzioni concentrate possono dare per esso valori maggiori dell'unità (ad es. per una soluzione acquosa $6\ F$ di HCl a $25\ °C$, si trova $f = 3{,}23$). Le cause di tale comportamento, non chiaramente interpretabile, possono attribuirsi essenzialmente:

a) al fatto che gli ioni sono solvati, e che per elevate concentrazioni le quantità di solvente ad essi legato è così elevata da alterare notevolmente il valore del rapporto moli soluto solvato / moli solvente rispetto al valore della concentrazione analitica (moli soluto / moli solvente); v. anche nota 70 di [7-35];

b) al fatto che la presenza di un gran numero di ioni e delle relative *nubi ioniche* nella soluzione crea tali discontinuità del campo elettrico da alterare notevolmente le proprietà dielettriche del solvente.

Si noti infine che il concetto di *attività* non è limitato alle sole soluzioni elettrolitiche, ma che ad ogni soluzione di qualsiasi natura è applicabile la (11) nella quale a, f, c, conservano gli stessi significati ([40]). Anche nel campo dei gas reali il concetto di *attività* trova ampio impiego ([41]).

11 - 12 Uso dell'attività negli equilibri di elettroliti

Il maggior numero delle reazioni inorganiche sono reazioni fra ioni in soluzione acquosa, e sono reazioni omogenee (fase unica: soluzione) che portano ad uno stato di equilibrio chimico.

La più semplice reazione cui un elettrolita può dare luogo in soluzione è quella di dissociazione, e sappiamo che nel caso di elettroliti deboli si stabilisce un equilibrio fra molecole indissociate e ioni, e nel caso di elettroliti forti fra ioni e coppie ioniche; in ogni caso la generica reazione di dissociazione può schematizzarsi (trascurando l'idratazione degli ioni) nella

$$AC \rightleftarrows A^- + C^+ \qquad (13)$$

([40]) Si voglia calcolare, ad es., il coefficiente di attività dell'acetone contenuto in una soluzione acetone + cloroformio, noto che la determinazione sperimentale della pressione di vapore parziale dell'acetone in una soluzione con frazione molare dell'acetone $x = 0{,}710$, ha dato, a $35\,°C$, il valore $p_{ac} = 230{,}8\ mm$. (E' noto che la pressione di vapore dell'acetone puro, a $35\,°C$ è $p^0_{ac} = 344{,}5\ mm$).

Se la soluzione fosse ideale, la pressione parziale di vapore dell'acetone nella nostra soluzione dovrebbe essere, a $35\,°C$ [7-15],

$$p = x_a\, p^0_{ac} = 0{,}710 \cdot 344{,}5 = 244{,}60\ mm$$

Poiché invece sperimentalmente si trova $p_{ac} = 230{,}8$, il coefficiente di attività sarà dato da

$$f_{ac} = \frac{230{,}8}{244{,}6} = 0{,}943\ .$$

([41]) Il concetto di *attività* viene trasferito nel campo delle specie gassose col nome di *fugacità* (G. N. Lewis, 1901). Come per una soluzione reale è valida la (11), $a = fc$, così per un gas reale che fa parte di una miscela di gas è valida la relazione: *fugacità* = *coefficiente di fugacità* × *pressione parziale*; nelle miscele di gas ideali il *coefficiente di fugacità* è unitario per ciascuno di essi, e *fugacità* e *pressione parziale* hanno uguale valore.

Si è visto che il coefficiente di attività nel caso delle soluzioni è un coefficiente che consente di effettuare calcoli su una soluzione *reale* di concentrazione c (v. nota 33), come se fosse invece *ideale* di concentrazione $f \cdot c$ (= attività); analogamente il coefficiente di fugacità (γ) consente di effettuare calcoli su un gas *reale* di pressione p come se fosse un gas *ideale* di pressione $\gamma \cdot p$ (= fugacità).

ove A^-, C^+ rappresentano un generico anione ed un generico catione monovalenti, ed AC rappresenta la molecola o la coppia ionica [11-1].

Applichiamo la legge delle masse [11-1] all'equilibrio (13) che rappresenta una reazione omogenea, in soluzione, sostituendo ai simboli delle concentrazioni analitiche quelli delle attività, sostituzione questa valida in ogni caso, sia l'elettrolita forte o debole, e sia la soluzione concentrata o diluita; a temperatura costante scriveremo quindi

$$K = \frac{a_{A^-} \cdot a_{C^+}}{a_{AC}} \tag{14}$$

Questa espressione, in base alla relazione $a = fc$ (11) può anche scriversi

$$K = \frac{[A^-]\,[C^+]}{[AC]} \cdot \frac{f_{A^-} \cdot f_{C^+}}{f_{AC}} \tag{15}$$

e se ci si riferisce a soluzioni diluite di elettroliti deboli per le quali può ammettersi [11-10] che il coefficiente di attività abbia valore praticamente unitario, la (15) diventa

$$K = \frac{[A^-]\,[C^+]}{[AC]}$$

od anche, (3) di [11-1],

$$K = \frac{\alpha^2\, c}{1 - \alpha} \tag{16}$$

che è l'espressione della legge di Ostwald [11-1], valida per soluzioni diluite di elettroliti deboli *1 — 1 valenti.*

Poiché il grado di dissociazione può essere determinato conduttometricamente [11-9], la (16) può anche scriversi

$$K = \frac{\Lambda^2\, c}{\Lambda_0\,(\Lambda_0 - \Lambda)} \tag{16'}$$

La (16') mostra che una sola misura di conducibilità specifica (χ), effettuata su una soluzione diluita di concentrazione nota, è sufficiente per determinare la costante di dissociazione di un elettrolita debole (infatti nota la concentrazione e il valore di χ la (8) consente di calcolare Λ, mentre Λ_0 si calcola mediante la (9) in base ai valori di λ_0, reperibili nella letteratura chimica; alcuni di tali valori sono riportati in tab. 2).

12 - Acidi e basi

12-1 Premesse

Prima di iniziare la trattazione dell'argomento vogliamo premettere alcune considerazioni che ne inquadrino l'importanza; i concetti di *acido* e di *base* hanno subìto una notevole evoluzione rispetto alla definizione che di essi diede S. Arrhenius (1887) ([1]), per la quale *acido* era una sostanza che in soluzione acquosa dava ioni idrogeno (H^+) e *base* una sostanza che nelle stesse condizioni dava ioni ossidrile (OH^-). Oggi noi ammettiamo che le proprietà acide di una specie chimica non sono necessariamente legate alla possibilità di dare ioni idrogeno, né quelle basiche alla possibilità di dare ioni ossidrile; infatti manifestano proprietà acide (o basiche) anche sostanze che non danno in soluzione acquosa ioni idrogeno (o ioni ossidrile) o addirittura che nemmeno contengono nella molecola atomi di idrogeno. Aggiungiamo ancora che la separazione fra comportamento acido e comportamento basico è essenzialmente formale, perché una stessa specie chimica può comportarsi da acido o da base a seconda della specie chimica con cui reagisce; si ha cioè anche nel campo acido-base quello stesso quadro di proprietà convenzionalmente antitetiche, ma che in realtà sfumano le une nelle altre, che abbiamo già incontrato e discusso nel caso dei diversi tipi di legami chimici (nota 13 di [2-1]), degli ossidanti e riducenti [2-20], delle deviazioni positive e negative dalla legge di Raoult da parte di soluzioni [7-21]

([1]) I concetti di acido e di base si trovano già accennati negli scritti di A. L. Lavoisier; furono elaborati successivamente, su basi sperimentali sempre più ampie, da O. Davy (1810) e da G. Liebig (1840).

Furono inizialmente indicate col nome di *acidi* certe sostanze di caratteristico sapore aspro (latino: acidus) che provocavano definiti cambiamenti di colore nelle soluzioni di certi coloranti vegetali, che scioglievano certi ossidi, che sviluppavano idrogeno con certi metalli; col nome di *alcali* (oggi *basi*) si indicarono altre sostanze che provocavano il ritorno al colore iniziale delle predette soluzioni il cui colore era cambiato per aggiunta di acidi, che non scioglievano ossidi disciolti invece dagli acidi, che non sviluppavano idrogeno con quei metalli con cui gli acidi davano tale reazione. Soluzioni contenenti quantità opportune di un acido e di un alcali non presentavano più le proprietà caratteristiche delle soluzioni, separate, dell'acido e dell'alcali, e da esse potevano separarsi nuove sostanze dette *sali* (derivanti dalla

etc. Concludiamo questa breve premessa dicendo che il concetto di acido-base, uno dei più significativi e discussi della chimica moderna, ha enormemente esteso il suo campo di applicazione e di validità negli ultimi 40 anni; oggi noi sappiamo che le specie chimiche che rispondono alle definizioni di acido e di base date da Arrhenius rappresentano soltanto casi particolari di una ben più numerosa classe di composti.

12-2 Teoria di S. Arrhenius

Nacque praticamente con la scoperta della dissociazione elettrolitica, e fu appunto in base a questa che Arrhenius (1887) diede la definizione di acido e di base.

Acido (secondo Arrhenius) è una specie chimica che in soluzione acquosa si dissocia dando uno o più ioni idrogeno (protoni) ([2]); se la molecola dell'acido dà un solo protone si dice che esso è *monoprotico* (o *monobasico*), se dà più di un protone si dice che è *poliprotico* (o *polibasico*) ([3]); è monoprotico, ad es., l'acido acetico:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

sono poliprotici l'acido solforoso H_2SO_3 (diprotico) e l'acido fosforico H_3PO_4 (triprotico); un acido poliprotico posto in soluzione acquosa non perde con un unico atto dissociativo tutti i suoi protoni, ma si stabiliscono, come vedremo nel seguito del capitolo, equilibri coesistenti (multipli); nel caso dei due acidi sopra detti si ha:

$$\begin{cases} H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ \\ HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+ \end{cases}$$

$$\begin{cases} H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \\ H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \\ H_2PO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \end{cases}$$

([2]) Si ricordi (nota 2 di [11-1]) che oggi noi sappiamo che in soluzione acquosa lo ione idrogeno (protone) non esiste come H^+, ma come ione idronio H_3O^+.

([3]) Il significato dei sinonimi mono-polibasico e mono-poliprotico è il seguente: mono e poli-basico: una molecola d'acido reagisce con uno o più ossidrili OH^- (base); mono o poli-protico: una molecola di acido dissociandosi dà uno o più protoni; poiché ogni ione ossidrile reagisce con un protone (per formare acqua) la basicità e la proticità di un acido sono rappresentate da uno stesso numero.

Base (secondo Arrhenius) è una specie chimica che in soluzione acquosa dà uno o più ioni ossidrile, e in corrispondenza la base si dice mono o poli-acida: è una base monoacida l'idrato di sodio $(NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-)$, è poliacida l'idrato di bario $(Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-)$. Anche nel caso delle basi poliacide, come in quello degli acidi polibasici, esse perdono i loro ossidrili non con un unico atto dissociativo, ma con più atti successivi; per basi poliacide forti, cioè completamente dissociate in soluzione, gli atti dissociativi sono così vicini energeticamente da avvenire in pratica contemporaneamente; per basi deboli essi sono invece individualmente caratterizzabili, come ad esempio

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2 &\rightleftharpoons Zn(OH)^+ + OH^- \qquad \Delta G_0 = 16{,}2\ Kcal \\ Zn(OH)^+ &\rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^- \qquad \Delta G_0 = 6{,}0\ Kcal \end{aligned} \tag{1}$$

12-3 Teoria di J. N. Brönsted (1923)

Essenziale per questa teoria è il fatto che lo ione idrogeno H^+, che ha un diametro straordinariamente piccolo $(\sim 10^{-14}\ cm)$ rispetto ai diametri degli altri ioni, atomi, molecole, $(> 10^{-8}\ cm)$, genera un campo elettrico straordinariamente elevato cui corrisponde un elevatissimo potere polarizzante; di conseguenza lo ione H^+ in soluzione acquosa o non acquosa non esiste isolato (4), ma soltanto legato ad una qualche specie chimica.

Brönsted definisce *base* una specie chimica in grado di addizionare un protone (cedutogli da un acido), ed *acido* una specie chimica in grado di perdere un protone (accettato da una base).

Poiché il protone non può esistere isolato, un acido si manifesta tale solo se è in presenza di una base che possa accettarne il protone. E' perciò più corretto parlare di *sistemi acido-base* piuttosto che di acidi e di basi (5); ogni equilibrio di dissociazione di un acido è pertanto un *sistema acido-base*. Si consideri come esempio l'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico in acqua

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \tag{2}$$

(4) Lo ione H^+ può esistere isolato soltanto in casi di dissociazione allo stato gassoso e a bassa pressione, ma mai in soluzione.

(5) Questa osservazione è assolutamente analoga a quella fatta a proposito dei sistemi ossidanti e riducenti [2-20]; è più corretto parlare di *sistemi ossidoriduttivi* piuttosto che soltanto di *ossidanti* o di *riducenti*.

Come conseguenza del fatto che l'equilibrio chimico è dinamico, cioè che la reazione si svolge permanentemente e contemporaneamente nei due sensi, e in base alle definizioni di acido e di base date da Brönsted, si ha, dalla (2),

reazione verso destra (→)	CH_3COOH	si comporta da acido perché *cede* un protone (all'H_2O)
	H_2O	si comporta da base perché *accetta* un protone (forma H_3O^+)
reazione verso sinistra (←)	H_3O^+	si comporta da acido perché *cede* un protone (allo ione CH_3COO^-)
	CH_3COO^-	si comporta da base perché *accetta* un protone (forma CH_3COOH)

Pertanto nella reazione verso destra dell'equilibrio (2) CH_3COOH si comporta da acido, e nella reazione verso sinistra lo ione CH_3COO^- si comporta da base; analogamente H_2O si comporta da base nella reazione verso destra, ed H_3O^+ da acido in quella verso sinistra. Questi comportamenti sono sintetizzati nella (3):

$$\overset{\textit{base}}{\downarrow}\qquad\qquad\qquad\qquad\overset{\textit{acido}}{\downarrow}$$
$$\overset{\textit{(coniugati)}}{\overbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}}$$
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (3)$$
$$\underset{\textit{(coniugati)}}{\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}}$$
$$\underset{\textit{acido}}{\uparrow}\qquad\qquad\qquad\qquad\underset{\textit{base}}{\uparrow}$$

Nella (3), come in ogni equilibrio acido-base, si chiamano *coniugate* le coppie di specie chimiche che differiscono soltanto per un protone H^+: così, ad es., lo ione CH_3COO^- è la base coniugata dell'acido acetico CH_3COOH.

La teoria di Brönsted oltre a generalizzare il concetto di base di Arrhenius rende i sistemi acido-base indipendenti dalla presenza del solvente, e mette in evidenza la decisiva importanza del partner sul manifestarsi di proprietà acide o basiche di una specie chimica.

Abbiamo visto nella (3) che l'acido acetico, posto in soluzione acquosa, si comporta da acido, e ciò significa che esso ha proprietà acide più forti [6]

[6] La proprietà acida di una specie chimica risiede nella sua possibilità di cedere protoni ad un'altra specie chimica (base, per definizione); quanto più facilmente i protoni vengono ceduti, tanto più l'acido è forte; della misura quantitativa della *forza* di un acido si tratterà nel seguito del capitolo.

dell'acqua, che pertanto viene necessariamente a comportarsi da base; se invece l'acido acetico viene disciolto in acido perclorico, che è un acido più forte del l'acido acetico, l'acido acetico si comporta da base e accetta il protone proveniente dall'acido perclorico:

$$\underset{\textit{base}}{CH_3COOH} + \overset{\textit{acido}}{HClO_4} \rightleftarrows \underset{\textit{acido}}{CH_3COOH_2^+} + \overset{\textit{base}}{ClO_4^-} \qquad (4)$$

(coniugati)

Se, infine, l'acido acetico viene disciolto in un solvente che non manifesta né proprietà acide né proprietà basiche ([7]) nemmeno l'acido acetico manifesta pro prietà acide o basiche, fino a che nella soluzione non venga aggiunto un adatto partner: ad esempio H_2O (e si ha la reazione (2)) o $HClO_4$ (e si ha la reazione (4)); questo comportamento mostra chiaramente che nelle reazioni fra acido e base non è necessario considerare la presenza dell'eventuale solvente.

12-4 Teoria di G. N. Lewis (1923) ([8])

Accenniamo ancora all'esistenza di un'altra teoria nel campo acido-base: la teoria di Lewis (1923).

Mentre la teoria di Brönsted ha esteso i concetti di acido e di base dati da Arrhenius, lasciandone però essenzialmente invariato il significato, la teoria di Lewis estende ulteriormente tali concetti, ma il significato di essi ne risulta profondamente mutato. Per questo è preferibile parlare più che di acido (o di base) « secondo » Lewis, di acido (o base) « di » Lewis.

Acido di Lewis è una specie chimica in grado di accettare una o più coppie di elettroni (*lone pairs*: nota 28 di [2-7]).

Base di Lewis è una specie chimica in grado di fornire una o più coppie di elettroni (non impegnati nei legami: *lone pairs*).

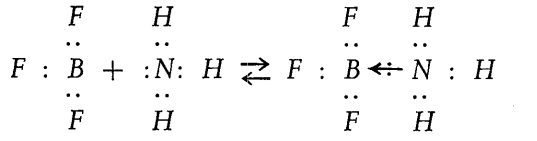
Una reazione *acido di Lewis* + *base di Lewis* consiste essenzialmente nella

---

([7]) Solventi che non sono in grado né di cedere né di acquistare protoni sono ad esempio l'esano (C_6H_{14}), il tetracloruro di carbonio (CCl_4), il benzene (C_6H_6) etc.; essi prendono il nome di *solventi aprotici*.

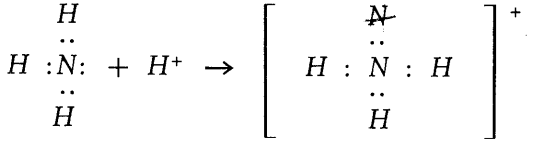
([8]) Benché pubblicata per la prima volta nel 1923 la teoria di Lewis cominciò però ad affermarsi soltanto attorno al 1938.

formazione di un legame *dativo* o *di coordinazione* [2-7]; così ad esempio la reazione tra trifluoruro di boro ed ammoniaca



è una reazione fra un *acido di Lewis*, il BF_3 che accetta un *lone pair,* e una *base di Lewis,* l'NH_3 che fornisce il *lone pair.*

Le basi di Brönsted rientrano per definizione fra le basi di Lewis; infatti la specie chimica che addiziona un protone, e che perciò è una base secondo Brönsted, lo fa appunto legandolo per mezzo di un *lone pair* e quindi è anche una base di Lewis: ciò è mostrato ad esempio dall'ammoniaca che lega un protone coordinandolo e dando lo ione ammonio NH_4^+:



Meno immediatamente si inquadrano gli acidi secondo Brönsted fra gli acidi di Lewis. Infatti HCl, H_2SO_4, CH_3COOH sono molecole sature di elettroni che non hanno la possibilità di accettare lone pairs e quindi non sono acidi di Lewis; essi possono però fornire protoni, e poiché il protone H^+ è un acido di Lewis, perché può accettare un lone pair, così gli acidi secondo Brönsted possono farsi rientrare indirettamente fra gli acidi di Lewis; Lewis stesso chiamò *acidi secondari* gli acidi protonici (di Brönsted), in contrapposto agli *acidi primari* che sono quelli in grado di accettare direttamente una coppia di elettroni, come ad esempio H^+, BF_3, $AlBr_3$, etc., cioè i veri *acidi di Lewis.*

La teoria di Lewis, definendo reazione acido-base ogni reazione nella quale viene a formarsi un legame di coordinazione (dativo), non solo ha generalizzato i concetti di acido e di base ma ne ha ampliato straordinariamente il campo di applicazione. Essa però introduce complicazioni notevoli, sulle quali non possiamo soffermarci, nella valutazione quantitativa della forza degli acidi e delle basi.

Pertanto, nel seguito del nostro corso, quando non sia specificato altrimenti, con le parole « acido » e « base » noi intenderemo sempre riferirci ad acido e base secondo Brönsted.

12-5 Forza degli acidi e delle basi

Abbiamo illustrato il significato dei concetti di acido e di base, e poiché, come abbiamo detto, noi adottiamo la teoria di Brönsted, più adatta, per un corso elementare, di quella di Lewis, possiamo riassumere tali concetti definendo come sistema acido-base un sistema costituito da due specie chimiche, di cui una (acido) fornisce protoni all'altra (base). Questa definizione, soltanto qualitativa, non offre alcuna informazione sull'intuitivo fatto che di due acidi diversi è *più forte* quello che più facilmente dona protoni (alla stessa base) e di due basi diverse è *più forte* quella che più facilmente accetta protoni (dallo stesso acido).

Scopo di questo paragrafo è di stabilire un criterio quantitativo per la misura della forza di acidi e di basi.

Si considerino, separatamente, gli equilibri di dissociazione in acqua, ad esempio a *25 °C*, dei due acidi deboli, cioè parzialmente dissociati,

$$\text{(acido acetico)} \quad CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (5)$$

$$\text{(acido formico)} \quad HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ \qquad (6)$$

Se tali acidi sono diluiti (concentrazioni c_1 e c_2 note, ambedue dell'ordine di $10^{-2}\,F$) possiamo ammettere che il coefficiente di attività [11-10] abbia valore unitario, e scrivere le costanti di equilibrio in funzione delle concentrazioni [11-12]. Inoltre, poiché la concentrazione dell'acqua può considerarsi costante ([9]), e poiché essa si pone, per convenzione, unitaria (nota 6 di [11-1]), le costanti di equilibrio delle (5), (6) possono scriversi

$$K_1 = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad ; \quad K_2 = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} \qquad (7), (8)$$

([9]) Tale ammissione appare giustificata in base al seguente ragionamento: è stato calcolato (nota 30 di [11-9]) che il grado di dissociazione dell'acido acetico in soluzione acquosa $10^{-2}\,N$, a *25 °C*, vale $\alpha = 0{,}042$; ciò significa che solo il 4,2% delle molecole CH_3COOH si dissociano, in queste condizioni, e che in un litro di soluzione $10^{-2}\,N$ di acido acetico vengono quindi consumate, in base alla (5), $4{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 0{,}00042$ *moli* H_2O; pertanto le moli del solvente passano da *55,55555 a 55,55513*, e tale variazione è in prima approssimazione trascurabile. Poiché i valori del grado di dissociazione di acidi deboli sono in media anche inferiori a quello dell'acido acetico, quanto detto per quest'ultimo può essere generalizzato per tutti gli acidi deboli.

Le (7), (8) rappresentano le espressioni delle *costanti di dissociazione* rispettivamente dell'acido acetico e dell'acido formico in acqua, a *25 °C*. Queste possono anche scriversi [11-12]

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 \, c_1}{1 - \alpha_1} \qquad K_2 = \frac{\alpha_2^2 \, c_2}{1 - \alpha_2}$$

e poiché le concentrazioni delle due soluzioni sono note, e il valore del grado di dissociazione per ciascuna delle nostre due soluzioni diluite di elettroliti deboli è misurabile, ad es. per via conduttometrica [11-9], possiamo calcolare i valori di K_1 e di K_2 che, a *25 °C*, risultano essere

$$K_1^{(25\,°C)} = 1{,}76 \; 10^{-5} \; ; \qquad K_2^{(25\,°C)} = 1{,}82 \; 10^{-4}$$

Il fatto che il valore della costante di dissociazione dell'acido formico sia maggiore di quello della costante di dissociazione dell'acido acetico significa che, a parità di concentrazione e di temperatura, la reazione di dissociazione dell'acido formico è più spostata verso destra che non quella dell'acido acetico; ciò significa che l'acido formico è *più forte* dell'acido acetico, perché fornisce alla stessa base H_2O un numero di protoni percentualmente maggiore.

Quanto si è detto per l'acido acetico e formico può essere ripetuto per tutti gli acidi solubili in acqua; si ottiene così una serie di costanti di dissociazione, di cui alcune sono riportate in tab. 1, che rappresenta anche una serie di valori di *forza degli acidi.*

Nella tab. 1 mancano i valori delle costanti di dissociazione per gli acidi forti (ad es. HCl), perché queste perdono di significato se la dissociazione è totale o praticamente totale ([10]).

([10]) Per soluzioni concentrate di acidi forti esistono equilibri di dissociazione tra coppie ioniche e ioni, per i quali possono scriversi le costanti di equilibrio, sostituendo naturalmente le attività alle concentrazioni: ad es.

$$(H^+ Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \; ; \qquad K = \frac{a_{H_3O^+} \, a_{Cl^-}}{a_{(H^+ Cl^-)}}$$

Però questi valori di K non hanno molto significato per le incertezze insite nelle loro determinazioni sperimentali: a titolo indicativo diciamo che per acidi molto forti (HCl, $HClO_4$, HNO_3 etc.) si ottengono valori delle costanti di dissociazione dell'ordine di $10^5 \div 10^8$.

Tab. 1 — Costanti di dissociazione di acidi deboli in soluzione acquosa a *25 °C*

Acidi	K di dissoc.	Acidi	K di dissoc.
Acidi monobasici		*(segue acidi bibasici)*	
a. iodico (HIO_3)	$1{,}9\cdot10^{-1}$	a. solforoso (H_2SO_3)	$K_1=1{,}3\cdot10^{-2}$
a. cloroso $(HClO_2)$	$1{,}1\cdot10^{-2}$		$K_2=5{,}6\cdot10^{-8}$
a. ipofosforoso (11) (H_3PO_2)	$1{,}0\cdot10^{-2}$	a. fosforoso (14) (H_3PO_3)	$K_1=1{,}6\cdot10^{-2}$
a. nitroso (HNO_2)	$4{,}5\cdot10^{-4}$		$K_2=7{,}0\cdot10^{-7}$
a. cianico $(HCNO)$	$1{,}2\cdot10^{-4}$	a. carbonico (H_2CO_3)	$K_1=4{,}3\cdot10^{-7}$
a. benzoico (C_6H_5COOH)	$6{,}3\cdot10^{-5}$		$K_2=4{,}4\cdot10^{-11}$
a. acetico (CH_3COOH)	$1{,}8\cdot10^{-5}$	a. iponitroso $(H_2N_2O_2)$	$K_1=1{,}0\cdot10^{-7}$
a. monocloroacetico $(CH_2ClCOOH)$	$1{,}4\cdot10^{-3}$		$K_2=1{,}0\cdot10^{-11}$
a. dicloroacetico $(CHCl_2-COOH)$	$5{,}0\cdot10^{-2}$	a. solfidrico (H_2S)	$K_1=9{,}1\cdot10^{-8}$
a. tricloroacetico (CCl_3-COOH)	$2{,}0\cdot10^{-1}$		$K_2=1{,}2\cdot10^{-15}$
a. ipocloroso $(HClO)$	$3{,}7\cdot10^{-8}$		
a. cianidrico (HCN)	$7{,}2\cdot10^{-10}$		
a. borico (12) (H_3BO_3)	$6{,}4\cdot10^{-10}$	**Acidi tribasici**	
a. metarsenioso $(HAsO_2)$	$6{,}0\cdot10^{-10}$		
		a. fosforico (H_3PO_4)	$K_1=7{,}5\cdot10^{-3}$
			$K_2=6{,}2\cdot10^{-8}$
Acidi bibasici			$K_3=4{,}8\cdot10^{-13}$
a. solforico (13) (H_2SO_4)	$K_1=$ —	a. arsenico (H_3AsO_4)	$K_1=5{,}0\cdot10^{-3}$
	$K_2=2{,}0\cdot10^{-2}$		$K_2=1{,}8\cdot10^{-7}$
a. ossalico $\begin{pmatrix} COOH \\ \vert \\ COOH \end{pmatrix}$	$K_1=6{,}5\cdot10^{-2}$		$K_3=3{,}0\cdot10^{-12}$
	$K_2=6{,}1\cdot10^{-5}$		

(11) L'acido ipofosforoso è monobasico perché ha un solo ossidrile acido $\begin{matrix} O \\ H-P-OH, \\ H \end{matrix}$ e nella dissociazione può fornire quindi soltanto un protone [25-19].

(12) I valori delle costanti successive dell'H_3BO_3 (tribasico) sono assolutamente trascurabili.

(13) Il valore della prima costante dell'H_2SO_4 è troppo elevato per poter essere determinato con buona esattezza: H_2SO_4 è un acido forte.

(14) L'acido fosforoso è bibasico perché ha soltanto due ossidrili acidi $O\leftarrow P\begin{matrix} OH \\ -OH \\ H \end{matrix}$ [25-20], e nella dissociazione può fornire quindi soltanto 2 protoni.

Ragionamenti assolutamente analoghi a quelli finora visti per gli acidi possono ripetersi nel caso delle basi; così, ad es., l'ammoniaca in acqua forma un idrato di ammoniaca $NH_3 \cdot H_2O$, che è una base debole parzialmente dissociata in ioni NH_4^+ ed OH^- ([15]):

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \; ; \qquad K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} \qquad (9)$$

Il valore della costante di dissociazione K può essere determinato sperimentalmente in modo analogo a quello visto nel caso degli acidi.

In tab. 2 sono riportati alcuni valori di costanti di dissociazione di basi deboli in acqua che costituiscono una serie di *forza delle basi*; nella tabella mancano i valori delle costanti di dissociazione delle basi forti (ad es. $Na^+ OH^-$), per le stesse ragioni viste nell'analogo caso relativo agli acidi forti.

Tab. 2 — Costanti di dissociazione di basi deboli in acqua a *25 °C*

Base	K di dissoc.	Base	K di dissoc.
Dietilamina $(HN(C_2H_5)_2)$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	Ammoniaca (NH_3)	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Dimetilamina $(HN(CH_3)_2)$	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	Piridina C_5H_5N ([16])	$6{,}4 \cdot 10^{-6}$
Idrossido di argento $(AgOH)$	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$	Idrazina (H_2N-NH_2)	$9{,}8 \cdot 10^{-7}$
Trimetilamina $(N(CH_3)_3)$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	Idrossilammina (NH_2OH)	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$

([15]) Assai spesso si afferma che la soluzione acquosa di ammoniaca è costituita da una soluzione della base debole NH_4OH (idrato di ammonio); ciò non è però verosimile in base alle conoscenze sui legami chimici. Infatti, poiché non è possibile scrivere una struttura covalente per NH_4OH, tale specie dovrebbe essere ionica $(NH_4^+OH^-)$, e di conseguenza dovrebbe comportarsi da base forte. Il fatto che invece l'ammoniaca si comporti, in soluzione acquosa, da base debole, è interpretabile con la formazione di un idrato di ammoniaca $(NH_3 \cdot H_2O)$ nel quale le molecole NH_3 ed H_2O sono legate mediante legame idrogeno. Sull'argomento si tornerà nel seguito [25-6].

([16]) La piridina può considerarsi derivata dal benzene [2-10] per sostituzione di un atomo N nell'anello di atomi C; la sua basicità è dovuta al *lone pair* presente nell'atomo N, che consente di legare un protone dando lo ione piridinio: $C_5H_5N + HCl \rightarrow C_5H_5NH^+ + Cl^-$.

E' stato detto [12-2] che gli acidi poliprotici dissociandosi non perdono i protoni tutti insieme in un unico atto dissociativo, ma successivamente; così ad esempio per l'acido arsenico, debole, si ha:

$$\begin{aligned} H_3AsO_4 + H_2O &\rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+ \\ H_2AsO_4^- + H_2O &\rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H_3O^+ \\ HAsO_4^{2-} + H_2O &\rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_3O^+ \end{aligned} \qquad (10)$$

e si possono scrivere tre costanti di dissociazione ([17]), i cui valori, a *25 °C*, sono (tab. 1)

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[H_2AsO_4^-]\,[H_3O^+]}{[H_3AsO_4]} = 5{,}0 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= \frac{[HAsO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[H_2AsO_4^-]} = 1{,}8 \cdot 10^{-7} \\ K_3 &= \frac{[AsO_4^{3-}]\,[H_3O^+]}{[HAsO_4^{2-}]} = 3{,}0 \cdot 10^{-12} \end{aligned} \qquad (11)$$

Osservando le (10) si vede che la forma acida che compare nel membro di sinistra di ciascuno degli stadi di dissociazione successivi al primo, si comporta da base nell'equilibrio precedente; così ad esempio $H_2AsO_4^-$, che si comporta da acido nel secondo equilibrio, si comporta da base nel primo. Ciò si-

---

([17]) L'esistenza di un *equilibrio multiplo* [13-1] in soluzione significa che in questa sono presenti contemporaneamente, e in equilibrio fra loro, tutte le forme che compaiono negli equilibri singoli, ciascuna con concentrazione determinata dai valori delle costanti di dissociazione. Così ad es. ponendo in soluzione, a *25 °C*, H_3AsO_4, si forma nella soluzione una rete di equilibri fra H_2O, H_3O^+ e le successive forme di dissociazione dell'H_3AsO_4 (10):

$$H_3AsO_4 \underset{(H_3O^+)}{\overset{(H_2O)}{\rightleftarrows}} H_2AsO_4^- \underset{(H_3O^+)}{\overset{(H_2O)}{\rightleftarrows}} HAsO_4^{2-} \underset{(H_3O^+)}{\overset{(H_2O)}{\rightleftarrows}} AsO_4^{3-} \qquad (a)$$

Se per una ragione qualsiasi viene alterata la concentrazione di una delle specie che compaiono nella catena di equilibri (a), le concentrazioni di tutte le altre specie si modificano in modo tale che le (11) siano costantemente valide.

gnifica che l'acido $H_2AsO_4^-$ è più debole di H_3AsO_4 (di cui è la base coniugata). I valori delle tre costanti di dissociazione (11) relative ai tre equilibri (10) mostrano infatti che la forza acida diminuisce rapidamente passando da H_3AsO_4 ad $H_2AsO_4^-$ ad $HAsO_4^{2-}$.

Questo andamento è generale per gli acidi poliprotici; aggiungiamo che i valori delle successive costanti per lo più diminuiscono con un fattore $10^4 \div 10^5$, e che per calcoli in cui non si richieda grande esattezza, le costanti successive alla prima possono essere trascurate. In questi casi si assume come valore dell'unica costante di dissociazione dell'acido poliprotico il valore della prima costante di dissociazione (ad esempio per l'H_3AsO_4 $K = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$).

Un'ulteriore considerazione va fatta sulla forza dell'acido e della base che costituiscono una coppia coniugata: consideriamo ad esempio le reazioni di dissociazione in acqua di due acidi in soluzione diluita:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (12)$$

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+ \qquad (13)$$

La reazione (12) si riferisce ad un elettrolita debole, quindi parzialmente dissociato ($\rightleftarrows$), e la reazione (13) ad un elettrolita forte, totalmente dissociato ($\rightarrow$). Ciò significa che nella dissociazione dell'acido acetico esiste una reazione inversa ($\leftarrow$) praticamente assente invece nel caso della dissociazione dell'acido cloridrico; poiché la reazione inversa misura, nella (12), la forza, come base, di CH_3COO^- (base coniugata di CH_3COOH), e nella (13) la forza, come base, di Cl^- (base coniugata di HCl), la base CH_3COO^- risulta più forte della base Cl^-.

Possiamo generalizzare questo risultato e affermare che quanto più un acido è forte tanto più debole è la sua base coniugata (e viceversa).

12-6 Elettroliti anfoteri

Diamo infine la definizione, in base alla (2) e alla (9), di *elettrolita anfotero*: l'acqua reagisce nella (2) con l'acido acetico comportandosi da base e nella (9) con l'ammoniaca comportandosi da acido; orbene, generalizzando, diremo: quando una specie chimica può comportarsi da base assai debole (in presenza di acidi), e da acido assai debole (in presenza di basi), prende il nome di *elettrolita anfotero*.

Il concetto di elettrolita anfotero può essere reso più evidente in base ad alcune considerazioni: a seconda che un generico composto XOH in solu-

zione acquosa si dissoci secondo la $XOH \rightarrow X^+ + OH^-$ oppure secondo la $XOH \rightarrow XO^- + H_3O^+$ viene detto essere una base o un acido, ed il verificarsi dell'un tipo di dissociazione o dell'altro è essenzialmente dipendente dalla azione competitiva della forza e della natura dei due legami $O-X$ ed $O-H$.

Queste diverse possibilità di dissociazione sono essenzialmente condizionate dall'entità della carica negativa sull'atomo O, a sua volta determinata dal valore della elettronegatività dell'atomo X:

a) atomo X poco elettronegativo, e quindi atomo O fortemente carico negativamente: in queste condizioni l'atomo O è legato all'atomo X con legame ad elevata percentuale elettrostatica ((2) di [2-6]) ed ha ridotta possibilità di addensare su di sé la carica dell'atomo H, che risulta così poco protonizzato: il composto, in acqua, si dissocia secondo la $XOH \rightarrow X^+ + OH^-$.

b) atomo X molto elettronegativo, e quindi atomo O debolmente carico negativamente: in queste condizioni l'atomo O è legato con legame prevalentemente covalente all'atomo X, e protonizza fortemente l'atomo H: in soluzione acquosa il composto si dissocia secondo la $XOH \rightarrow XO^- + H_3O^+$.

Se la carica sull'atomo O ha valore intermedio, ambedue le dissociazioni sono possibili, il composto XOH può comportarsi, a seconda del partner, da acido o da base debole, e si dice che esso è anfotero.

In tab. 3 sono riportati i valori della carica sull'atomo O calcolati per alcuni ossidi, ed il comportamento acido-base dei relativi idrossidi.

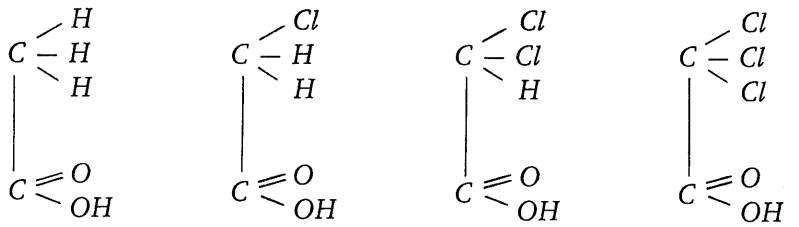
Tab. 3

Ossido	Carica negativa sull'atomo O	Idrossido corrispondente	Comportamento acido - base
Cs_2O	0,96	$CsOH$	base fortissima
BaO	0,67	$Ba(OH)_2$	base forte
Al_2O_3	0,31	$Al(OH)_3$	anfotero
ZnO	0,29	$Zn(OH)_2$	anfotero
CO_2	0,11	$OC(OH)_2$	acido debole (a. carbonico)
SO_3	0,06	$O_2S(OH)_2$	acido forte (a. solforico)
Cl_2O_7	0,01	O_3ClOH	acido fortissimo (a. perclorico)

12 - 7 Forza degli acidi e costituzione chimica

Chiudiamo questo paragrafo sulle caratteristiche principali dei sistemi acido-base mostrando alcune relazioni fra forza di un acido e sua costituzione chimica.

I valori delle costanti di dissociazione degli acidi indicano che il protone si libera più facilmente da un certo acido che da un altro (ed il primo è *più forte* del secondo), ma non danno alcuna informazione sul perché ciò avvenga. Può essere interessante qualche esempio per mostrare come, ragionando sulle formule di struttura di acidi ossigenati ([18]) (di gran lunga i più numerosi) sia possibile far previsioni qualitative sulla forza di essi. Si considerino ad esempio i quattro acidi



(14)

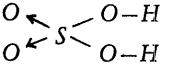
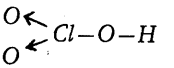
ac. acetico — ac. monocloro-acetico — ac. dicloro-acetico — ac. tricloro-acetico

Il fatto che atomi di idrogeno vengano sostituiti da atomi di cloro più elettronegativi (tab. 2 di [2-6]) fa sì che si crei, attraverso tutta la molecola, uno spostamento di elettroni verso gli atomi di cloro tanto più marcato quanto maggiore è il numero di questi. Conseguenza di ciò è una generale positivizzazione di tutti gli altri atomi della molecola, quindi anche dell'atomo di ossigeno cui è legato l'atomo di idrogeno; poiché quest'ultimo è protonizzato (per la notevole elettronegatività dell'atomo di ossigeno), il fatto che l'atomo di ossigeno diventi meno negativo, indebolisce il legame $O-H$, e di conseguenza l'atomo H può staccarsi più facilmente dalla molecola e l'acido diventa *più forte*. Per-

([18]) Gli acidi più comuni possono dividersi, da un punto di vista della loro costituzione molecolare, in due classi:

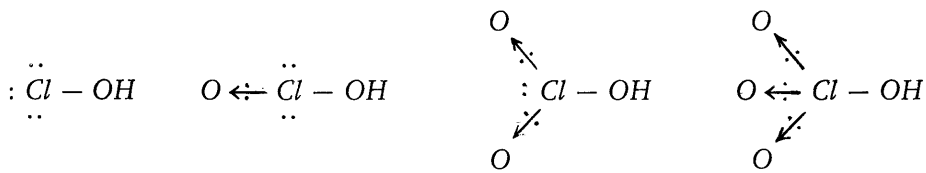
idracidi nei quali il protone acido è legato ad un elemento che non è l'ossigeno, ad es. HCl, H_2S, HCN, etc.

ossiacidi nei quali il protone è legato ad un atomo di ossigeno, a sua volta legato ad altro atomo della molecola di acido:

ad es. H_2SO_4  ; $HClO_3$ 

tanto la introduzione nella molecola dell'acido acetico di 1, 2, 3 atomi di cloro in luogo di 1, 2, 3 atomi di idrogeno, rende successivamente più forte l'acido che ne risulta; ciò è confermato dai valori delle costanti di dissociazione dei quattro acidi (14), riportati in tab. 1, che vanno da $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ per l'acido acetico, a $K = 2 \cdot 10^{-1}$ per l'acido tricloroacetico.

Un ragionamento analogo a quello ora visto può farsi per gli acidi ossigenati del cloro:



ac. ipocloroso ac. cloroso ac. clorico ac. perclorico

La successiva introduzione di atomi O, elettronegativi, rende gli acidi sempre più forti a causa della successiva positivizzazione dell'atomo di ossigeno dell'ossidrile acido $-OH$: così l'acido ipocloroso è un acido debolissimo $(K = 3{,}7 \cdot 10^{-8})$, l'acido cloroso è un acido debole $(K = 1{,}1 \cdot 10^{-2})$, l'acido clorico è un acido forte $(K \cong 10^{3})$ e l'acido perclorico è un acido fortissimo $(K \cong 10^{8})$ ([19]).

12 - 8 Prodotto ionico dell'acqua

L'acqua chimicamente pura presenta una piccolissima conducibilità elettrica: misure della sua conducibilità specifica, a $25\,°C$, danno un valore $\chi = 5{,}49 \cdot 10^{-8} \cdot \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

L'esistenza di una conducibilità nell'acqua indica che in essa esistono ioni,

([19]) Esiste una regola empirica che consente di prevedere, in base alla formula di un acido ossigenato, l'ordine di grandezza del valore della costante di dissociazione di questo: si scrive la formula dell'acido raggruppando, separatamente, gli ossidrili acidi e gli altri eventuali atomi di ossigeno legati all'atomo centrale X:

$$(OH)_n X (O)_p$$

se $p = 0$ (ad es. $HClO$) l'acido è debolissimo ($K < 10^{-6}$); se $p = 1$ (ad es. $HClO_2$) l'acido è debole ($K = 10^{-2} \div 10^{-5}$); se $p = 2$ (ad es. $HClO_3$) l'acido è forte ($K = 10^{-1} \div 10^{4}$); se $p = 3$ (ad es. $HClO_4$) l'acido è fortissimo ($K > 10^{4}$).

e ricordando le sue proprietà anfotere [12-6] possiamo scrivere, per la specie H_2O, l'equilibrio di dissociazione:

$$2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + OH^- \text{ (}^{20}\text{)} \tag{15}$$

la cui costante ha la forma

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}} \tag{15'}$$

cioè, ponendo $a_{H_2O} = cost. = 1$ (nota 6 di [11-1])

$$K = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \tag{16}$$

Il dato conduttometrico sopra riportato ($\chi = 5{,}49 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$) consente di calcolare i valori numerici di $a_{H_3O^+}$ e di a_{OH^-} della (16): partiamo dalla ragionevole ammissione che la conducibilità χ che si misura per l'acqua

---

(20) Equilibri di dissociazione analoghi esistono anche in altri liquidi; ad esempio ammoniaca liquida ed anidride solforosa liquida si dissociano secondo le

$$2NH_3 \leftrightarrows NH_4^+ + NH_2^- \tag{a}$$

$$2SO_2 \leftrightarrows SO^{2+} + SO_3^{2-} \tag{b}$$

A proposito della dissociazione di liquidi puri, vogliamo accennare al fatto che la definizione di Arrhenius di acido e di base in soluzione acquosa può essere estesa, per analogia, anche a sostanze disciolte in solventi diversi dall'acqua. Ciò appare nella definizione di acido e di base secondo E. Franklin (1905): si definisce acido (o base) una sostanza che dissociandosi in un solvente dà luogo alla formazione di cationi (o anioni) uguali a quelli derivanti dalla dissociazione del solvente stesso.

La definizione di Arrhenius rappresenta un caso particolare di quella di Franklin: infatti secondo Arrhenius sono acidi quelle specie chimiche che in soluzione acquosa danno ioni idrogeno e basi quelle che nelle stesse condizioni danno ioni ossidrile, e ioni idrogeno ed ossidrile sono appunto gli ioni derivanti dalla dissociazione dell'acqua (15). Così pure, ad es., in ammoniaca liquida il cloruro di ammonio è un acido perché si dissocia ($NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$) formando cationi uguali a quelli che derivano dalla dissociazione dell'NH_3 (a); in SO_2 liquida il solfito di sodio è una base perché si dissocia ($Na_2SO_3 \rightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$) formando anioni SO_3^{2-}, etc.

Si noti che in questa teoria, antecedente a quella di Brönsted, la presenza di un solvente ionizzabile è ancora necessaria per poter parlare di acido o di base.

abbia il significato di *conducibilità a diluizione infinita,* dato il valore estremamente piccolo della concentrazione ionica dell'acqua pura, e ipotizziamo, per un istante, che in un *cc* di acqua a *25 °C* possa essere contenuto un equivalente H_3O^+ ed un equivalente OH^-; in questo caso la conducibilità dell'acqua sarebbe (tabella 2 di [11-8])

$$\Lambda_0 = \lambda_{0\,H_3O^+} + \lambda_{0\,OH^-} = 349{,}8 + 197{,}6 = 547{,}4\ \Omega^{-1}\ cm^2$$

Poiché noi invece troviamo sperimentalmente $\chi^{(25°C)} = 5{,}49 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, nel *cc* di acqua usato nella misura di χ sono contenuti

$$\frac{5{,}49 \cdot 10^{-8}}{547{,}4} = 1{,}003 \cdot 10^{-10}\ equivalenti$$

e quindi in un litro di acqua *(1000 cc)* saranno contenuti $1{,}003 \cdot 10^{-7}$ equivalenti di ciascuna delle specie ioniche H_3O^+ *ed* OH^-; possiamo perciò scrivere

$$a_{H_3O^+} = a_{OH^-} \cong 1 \cdot 10^{-7}\ F \qquad (17)$$

I valori assai piccoli di queste concentrazioni consentono di sostituire, nella (16), le concentrazioni alle attività, e scrivere

$$K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \qquad (18)$$

Questa espressione è certamente la relazione più importante per tutto quanto concerne fenomeni chimici ed elettrochimici riguardanti elettroliti in soluzione acquosa ([21]); la costante K_w viene indicata col nome di *prodotto ionico dell'acqua.*

K_w varia con la temperatura, ed in tabella 4 sono riportati i valori di essa relativi ad alcune temperature: nel seguito, ove non si dica altrimenti, si adotterà per K_w il valore $K_w = 10^{-14}$, cioè si ammetterà di operare in ogni caso a *24 °C*; usualmente si considera $K_w = 10^{-14}$ anche alla temperatura standard [3-4] di *25 °C.*

([21]) Si consideri infatti che nelle soluzioni acquose, quale che sia il soluto, deve essere sempre valida la (18), e che la presenza degli ioni H_3O^+ ed OH^- è assai spesso essenziale per l'interpretazione quantitativa dei più diversi fenomeni che hanno luogo in dette soluzioni.

La (18), come tutte le costanti di equilibrio ([22]), è valida quale che sia la provenienza degli ioni H_3O^+ ed OH^-, sia cioè che essi derivino dalla disso-

Tab. 4 — Variazione del valore di K_w con la temperatura

Temperatura °C	K_w	Temperatura °C	K_w
0	$1{,}139 \cdot 10^{-15}$	30	$1{,}469 \cdot 10^{-14}$
10	$2{,}920 \cdot 10^{-15}$	40	$2{,}920 \cdot 10^{-14}$
20	$6{,}811 \cdot 10^{-15}$	50	$5.474 \cdot 10^{-14}$
24	$1{,}000 \cdot 10^{-14}$	60	$9{,}615 \cdot 10^{-14}$
25	$1{,}006 \cdot 10^{-14}$		

ciazione dell'acqua che dall'aggiunta all'acqua stessa di acidi o di basi ([23]).

A proposito di aggiunte di acido o di base all'acqua è necessario considerare due possibilità che ora illustreremo riferendoci, ad es., ad aggiunte di acido (nel caso di aggiunte di base le considerazioni sono assolutamente analoghe).

Primo caso. La quantità di acido aggiunta è tale da poter considerare trascurabile rispetto ad essa la quantità di ioni provenienti dalla dissociazione dell'acqua: si assume allora come $[H_3O^+]$ della soluzione acquosa quella che si calcola in base alla sola quantità di acido aggiunta ([24]). Se la soluzione di acido è concentrata, in luogo della concentrazione dello ione H_3O^+ può essere necessario, per determinati scopi, considerarne l'attività.

([22]) Non si dimentichi che la (18) è stata ottenuta dalla (16).

([23]) Se il valore della concentrazione di $[H_3O^+]$ oppure di $[OH^-]$ non è sufficientemente piccolo ($< 10^{-3} F$), per una corretta applicazione della (18) occorre sostituire alle concentrazioni le attività, e scrivere

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14}$$

([24]) Ad esempio: ad un litro di acqua si aggiungono $2 \cdot 10^{-4}$ equivalenti di un acido forte, ad es. di *HCl (7,3 mg* di *HCl)*; tale quantità, anche se piuttosto modesta, è però sufficientemente elevata per poter trascurare la $[H_3O^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acqua; in tal caso per la nostra soluzione acquosa di *HCl* $2 \cdot 10^{-4} N$ potrà considerarsi

$$[H_3O^+] \cong 2 \cdot 10^{-4} F$$

Naturalmente, per la (15), sarà anche

$$[OH^-] \cong \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11} F$$

Secondo caso. La $[H_3O^+]$ dovuta all'aggiunta di acido è dell'ordine di grandezza della $[H_3O^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acqua: in questo caso occorre tener conto anche degli ioni H_3O^+ provenienti da quest'ultima. Indicando con $[H_3O^+]_{ac}$ la concentrazione di ioni idronio dovuta all'acido aggiunto, con $[H_3O^+]_{aq}$ e $[OH^-]_{aq}$ le concentrazioni dovute alla dissociazione dell'acqua, e con x la diminuzione di $[H_3O^+]_{aq}$ e di $[OH^-]_{aq}$ dovuta alla retrocessione della dissociazione dell'acqua secondo la (15), la (18) diventa:

$$K_w = ([H_3O^+]_{ac} + [H_3O^+]_{aq} - x) ([OH^-]_{aq} - x) = 10^{-14} \quad (18')$$

nella quale è $[H_3O^+]_{aq} = [OH^-]_{aq} = 10^{-7}$ (a $25\,°C$) ([25]).

Riassumiamo ora le considerazioni fatte a proposito di aggiunte di acidi all'acqua:

a) se $[H_3O^+]_{ac} \gg [H_3O^+]_{aq}$ (almeno 100 volte) si assume come concentrazione $[H_3O^+]$ della soluzione quella dovuta al solo acido aggiunto;

b) se $[H_3O^+]_{ac}$ non è invece molto maggiore di $[H_3O^+]_{aq}$ ($[H_3O^+]_{ac} < 100\,[H_3O^+]_{aq}$) occorre calcolare la $[H_3O^+]$ della soluzione mediante la (18').

(Tutto analogo, nel caso di aggiunta di base anziché di acido).

Di norma le soluzioni che si usano nella pratica rientrano tutte nel caso a), ed anzi sono tali che per esse è sovente necessario l'uso delle attività in luogo delle concentrazioni ([26]).

([25]) Illustriamo la (18') con un esempio: ad un litro d'acqua si aggiungono 10^{-7} *moli* di HCl, cioè di ioni H_3O^+, e si vuole calcolare $[H_3O^+]$ ed $[OH^-]$ della soluzione così ottenuta: per la (18') è

$$K_w = (10^{-7} + 10^{-7} - x)\ (10^{-7} - x) = 10^{-14}$$

da cui: $x = 0{,}38 \cdot 10^{-7}$. Pertanto sarà:

$$[H_3O^+] = 10^{-7} + 10^{-7} - 0{,}38 \cdot 10^{-7} = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$$

$$[OH^-] = 10^{-7} - 0{,}38 \cdot 10^{-7} = 0{,}62 \cdot 10^{-7}$$

(naturalmente $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1{,}62 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}62 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$).

([26]) Così, ad es., riferendosi ad una soluzione acquosa $0{,}3\,F$ di HCl, l'attività non ha lo stesso valore della concentrazione analitica dell'acido; nella tabella 3 di [11-11] è riportato il valore del coefficiente di attività dell'HCl $0{,}3\,F$ in soluzione acquosa, a $25\,°C$: $f_\pm = 0{,}756$; pertanto per la soluzione $0{,}3\,F$ di HCl, si ha:

$$a_{H_3O^+} = 0{,}756 \cdot 0{,}3 = 0{,}227\,F$$

12-9 Il pH di soluzioni acquose

In base ai valori di $[H_3O^+]$ e di $[OH^-]$ di una soluzione acquosa (determinabili, come vedremo nel seguito, sperimentalmente) si stabilisce un criterio per decidere del carattere acido, neutro o basico della soluzione stessa.

$$\left.\begin{array}{l}\text{se è } [H_3O^+] \text{ (oppure } a_{H_3O^+}) > 10^{-7} \text{ e quindi anche, per la (18),} \\ [OH^-] \text{ (oppure } a_{OH^-}) < 10^{-7} \text{ la soluzione si dice } \textit{acida} \\ \text{se è } [H_3O^+] \text{ (oppure } a_{H_3O^+}) = 10^{-7} \text{ e quindi anche, per la (18),} \\ [OH^-] \text{ (oppure } a_{OH^-}) = 10^{-7} \text{ la soluzione si dice } \textit{neutra} \\ \text{se è } [H_3O^+] \text{ (oppure } a_{H_3O^+}) < 10^{-7} \text{ e quindi anche, per la (18),} \\ [OH^-] \text{ (oppure } a_{OH^-}) > 10^{-7} \text{ la soluzione si dice } \textit{basica (o alcalina)}.\end{array}\right\} \quad (19)$$

Queste attribuzioni di *acidità, neutralità, basicità* date ad una soluzione acquosa esprimono il fatto che nel primo caso nella soluzione, nella quale è sempre $K_w = 10^{-14}$, è presente un eccesso di ioni H_3O^+, nel terzo un eccesso di ioni OH^-, mentre nel secondo, essendo $[H_3O^+] = [OH^-]$ non prevale né il carattere acido né quello basico.

Se si considera che molte reazioni che avvengono in soluzione acquosa si svolgono in modo diverso a seconda che la soluzione sia acida, neutra o basica, si comprende l'importanza che riveste la conoscenza di questo dato.

Il valore della $a_{H_3O^+}$ o della $[H_3O^+]$ di una soluzione acquosa non viene dato direttamente in molarità, ma, per comodità di calcolo che appariranno nel seguito, come cologaritmo (base 10) della attività o molarità, e indicato col simbolo pH ([27]):

$$pH = colog\, a_{H_3O^+} = log \frac{1}{a_{H_3O^+}} \qquad (20)$$

e per basse concentrazioni ioniche

$$pH = colog\, [H_3O^+] = log \frac{1}{[H_3O^+]} \qquad (20')$$

([27]) In chimica si usa di frequente il simbolo p premesso ad una lettera per indicare il cologaritmo del valore della grandezza rappresentata da quella lettera: ad esempio $pK = colog\, K$; $p\, a_{Cl^-} = colog\, a_{Cl^-}$, etc.

Le condizioni di acidità neutralità e basicità di una soluzione acquosa ([28]) in funzione della $[H_3O^+]$ oppure della $a_{H_3O^+}$, date in (19), diventano, se espresse in termini di pH, a $25\,°C$ ([29]),

$$\left.\begin{array}{lll} \textit{condizione di acidità}: & pH < 7 & (\,a_{H_3O^+} > 10^{-7};\ a_{OH^-} < 10^{-7}) \\ \textit{condizione di neutralità}: & pH = 7 & (\,a_{H_3O^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}) \\ \textit{condizionale di basicità}: & pH > 7 & (\,a_{H_3O^+} < 10^{-7};\ a_{OH^-} > 10^{-7}) \end{array}\right\} \quad (21)$$

La (18), introducendo l'operatore p, diventa (a $25\,°C$)

$$pK_w = pH + pOH = 14 \qquad (22)$$

In laboratorio raramente si usano soluzioni più acide che $pH = 0$ (cioè $a_{H_3O^+} = 1\,F$) o più basiche che $pH = 14$ ($a_{OH^-} = 1\,F$); il valore del pH di una soluzione può assumere ovviamente anche valori negativi (in soluzioni fortemente acide, in cui $a_{H_3O^+} > 1\,F$) e valori maggiori di 14 (in soluzioni fortemente alcaline, in cui $a_{OH^-} > 1\,F$).

([28]) Tutto quanto si è detto circa le condizioni di acidità o basicità di una soluzione è valido soltanto se il solvente è l'acqua; se il solvente è diverso dall'acqua le (20), (21), derivate in ultima analisi dalla (15'), cioè dalla costante di dissociazione del solvente acqua, perdono significato; diventa sperimentalmente difficoltoso e teoricamente complesso dare valori della acidità o basicità di una soluzione in solvente non acquoso. Del resto anche con solventi acquosi misti, ad esempio acqua-alcool, acqua-acetone, etc. le (20), (21) diminuiscono o perdono la loro validità; possono essere applicate ragionevolmente ai detti solventi misti se l'acqua rappresenta almeno l'85-90% del solvente misto; al di sotto di tale percentuale le (20), (21) diventano sempre meno valide.

([29]) Per temperature diverse da $25\,°C$, le condizioni di neutralità, di acidità e di basicità, in soluzione acquosa, sono diverse da quelle date in (19) e (21) perché con la temperatura cambia il valore di K_w (tab. 4).

Con i moderni apparecchi di misura del pH *(piaccametri)*, di cui si accennerà nel seguito [14-22], è possibile misurare esattamente e agevolmente il pH in un ampio campo di temperatura (anche fra $0\,°C$ e $100\,°C$), perché opportune compensazioni sul circuito elettronico di misura consentono di tener conto del valore della temperatura a cui si opera.

Le variazioni del pH con la temperatura non sono trascurabili, come può dedursi dai seguenti valori del pH di neutralità (pH_n) a varie temperature: $0\,°C$, $pH_n = 7{,}47$; $25\,°C$, $pH_n = 7$; $50\,°C$, $pH_n = 6{,}63$; $100\,°C$, $pH_n = 6{,}1$. (I primi tre valori sono ricavabili dai dati della tab. 4).

Il pH in una soluzione acquosa, che viene determinato sperimentalmente nei modi che saranno descritti in seguito, può anche essere calcolato in base alla conoscenza di opportuni dati riguardanti la soluzione stessa.

Cominciamo col considerare il calcolo del pH nei casi in cui nella soluzione acquosa sia presente un acido (o una base) forte, oppure un acido (o una base) debole.

12 - 10 Calcolo del pH di una soluzione acquosa di acido (o di base) forte

a) Caso di soluzioni diluitissime.

In queste soluzioni ($\leq 10^{-5} F$), il valore di $[H_3O^+]$ si calcola mediante la formula (18'):

$$K_w^{(25°C)} = ([H_3O^+]_{acido} + [H_3O^+]_{acqua} - X) ([OH^-] - X) = 10^{-14}$$

Mediante tale formula si trova, per una soluzione $10^{-7} F$ di HCl, ad es., $[H_3O^+] = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$ (v. nota 25), e quindi $pH = 6{,}79$.

b) Caso di soluzioni diluite.

In queste soluzioni ($\sim 10^{-2} \div 10^{-4} F$) il valore della concentrazione analitica dell'acido può considerarsi, in prima approssimazione, uguale al valore della concentrazione degli ioni H_3O^+ e quindi il calcolo del pH è immediato. Ad es. il valore del pH di una soluzione 10^{-3} F di HCl è:

$$pH \cong colog\ 10^{-3} = 3$$

e quello, ad es., di una soluzione 10^{-3} F di $NaOH$

$$pH = colog \frac{K_w}{[OH^-]} \cong colog \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 11$$

c) Caso di soluzioni concentrate.

Per il calcolo del pH di queste soluzioni è necessario conoscere, oltre al valore della concentrazione analitica dell'acido, anche quello del coefficiente di attività: ad es. il pH di una soluzione $0{,}1$ F di HCl $(f = 0{,}795)$ vale

$$pH = colog\ (0{,}1 \cdot 0{,}795) = 1{,}10$$

12 - 11 Calcolo del pH di una soluzione acquosa di acido (o di base) debole

a) Caso di soluzioni diluitissime.

Anche in questo caso occorre servirsi della (18'), già ricordata nel precedente paragrafo [12-10], ma il calcolo risulta assai meno semplice perché, trattandosi di un acido debole, la concentrazione $[H_3O^+]$ dovuta all'acido non è uguale alla concentrazione analitica di questo, ma risulta espressa in funzione della costante di dissociazione.

Ciò introduce una seconda incognita nella (18'), e per la soluzione del problema occorre impiantare una seconda equazione basata sul fatto che in una soluzione elettrolitica il numero di cariche positive (nel caso in esame ioni H_3O^+) deve essere uguale a quello della cariche negative (nel caso in esame somma degli ioni OH^- e degli anioni dell'acido).

Calcoli di questo tipo non si considerano in un corso elementare, e su essi non ci soffermiamo ([30]).

([30]) Diamo un esempio di come possa essere calcolato il pH di una soluzione assai diluita di un acido debole, ad es. di una soluzione $10^{-7} F$ di acido acetico a $25\,°C$ ($K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

La concentrazione $[H_3O^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acido è uguale alla concentrazione $[CH_3COO^-]$, e quindi, per la (18'), è

$$(10^{-7} + CH_3COO^- - x)\ (10^{-7} - x) = 10^{-14} \qquad \text{(a)}$$

e la concentrazione totale $[H_3O^+]$ della soluzione è data, in base alla espressione della costante di dissociazione dell'acido, dalla relazione

$$[H_3O^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-7} - [CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{(b)}$$

Poiché nella soluzione il numero delle cariche positive (espresso dalla (b)) deve essere uguale al numero delle cariche negative (dovute agli ioni OH^- e CH_3COO^-), può scriversi la relazione

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{10^{-7} - [CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-]} = 10^{-7} - x + CH_3COO^- \qquad \text{(c)}$$

(ottenibile del resto anche uguagliando il secondo membro della (b) al primo fattore del prodotto che costituisce il primo membro della (a)).

Risolvendo il sistema costituito dalle (a), (c) (problema di 3° grado) si ottiene: $[CH_3COO^-] = 0{,}9911 \cdot 10^{-7}$, $x = 0{,}38 \cdot 10^{-7}$; sostituendo il valore ottenuto per $[CH_3COO^-]$ in (b) si ottiene $[H_3O^+] = 1{,}616 \cdot 10^{-7}$ e quindi $pH = 6{,}792$.

(segue)

b) Caso di soluzioni diluite.

E' necessario conoscere la concentrazione e la costante di dissociazione dell'acido (o della base); eseguiamo, come esempio, il calcolo del pH di una soluzione $10^{-2}\,F$ di acido acetico; questo acido, in soluzione acquosa, è dissociato secondo la reazione

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (22')$$

cui corrisponde ((7) di [12-5]) la costante di equilibrio (tab. 1 di [12-5])

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (22'')$$

Gli ioni H_3O^+ provenienti dalla dissociazione dell'acqua sono, nella nostra soluzione $10^{-2}\,F$ di acido acetico, in quantità trascurabile rispetto a quelli provenienti dalla dissociazione dell'acido, e quindi saranno questi ultimi a determinare, in pratica, il valore della $[H_3O^+]$ della soluzione; d'altra parte per la (22') è $[H_3O^+] = [CH_3COO^-]$, e quindi la (22'') diventa

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{[CH_3COOH]}$$

Poiché l'acido acetico è un acido debole, e quindi poco dissociato, la concentrazione di molecole CH_3COOH nella soluzione potrà considerarsi praticamente uguale a quella analitica dell'acido (nel nostro caso $10^{-2}\,F$), e la (22'') può scriversi

$$1{,}8 \cdot 10^{-5} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2}} \quad ; \qquad \text{da cui} \qquad pH \cong colog\ 4{,}25 \cdot 10^{-4} = 3{,}37$$

Si noti che tale valore è praticamente coincidente con quello calcolato in [12-10] per una soluzione $10^{-7}\,F$ di un acido forte $(pH = 6{,}79)$; ciò in accordo con quanto detto in [11-5] circa il fatto che per soluzioni acquose estremamente diluite $(< 10^{-7}\,F)$ di acidi o di basi, deboli o forti, è la concentrazione $[H_3O^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acqua quella che determina essenzialmente il pH della soluzione che, in ogni caso, sarà vicino alla neutralità.

Generalizzando: il *pH* della soluzione di un acido debole non eccessivamente diluito, cioè di concentrazione *C* tale che sia lecito trascurare la $[H_3O^+]$ dovuta alla dissociazione dell'acqua, si calcola in base alla relazione

$$K_{ac} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{C} \quad ; \quad \text{cioè} \quad pH \cong colog \sqrt{K_{ac} C} \qquad (22''')$$

ove K_{ac} indica il valore della costante di dissociazione dell'acido, se monoprotico, ovvero, se poliprotico, il valore della prima costante di dissociazione; sappiamo infatti che per questo secondo caso i valori delle costanti di dissociazione successive sono tanto minori del valore della prima da poter essere, in prima approssimazione, trascurati (v. ad es. (11) di [12-5]).

c) Caso di soluzioni concentrate.

Vale per questo caso quanto detto in b), salvo che ai valori delle concentrazioni vanno sostituiti i valori delle attività (analogamente al caso c) di [12-10]).

12 - 12 Gli indicatori di pH: meccanismo di funzionamento

E' stato detto che in molti casi è importante conoscere il valore del *pH* di una soluzione, e che per determinarlo è necessario disporre di opportuni mezzi sperimentali. Oggi per l'esatta determinazione del *pH* ($\pm$ *0,002* unità di *pH*) ci si serve di vari tipi di apparati elettronici ed elettrometrici (*piaccametri*) ai quali si accennerà nel seguito [14-22]; per ora descriviamo un metodo di misura del *pH*, piuttosto grossolano, ma assai usato per la sua semplicità in tutte quelle numerosissime operazioni chimiche nelle quali è sufficiente conoscere soltanto il valore approssimato del *pH* di una soluzione acquosa incolore: il metodo degli indicatori.

Gli *indicatori di pH* sono coloranti organici che disciolti in quantità piccolissima nella soluzione (che deve essere incolore) di cui si vuol conoscere il *pH* « indicano » il valore di questo mediante ben definite colorazioni che essi fanno assumere alla soluzione; essi sono acidi o basi deboli ([31]), e debbono essere

([31]) La ragione di questa limitazione *(deboli)* è dovuta al fatto che il funzionamento di un indicatore è basato, come viene illustrato subito appresso, su spostamenti del suo equilibrio di dissociazione, e un tale equilibrio esiste soltanto per elettroliti deboli [11-1].

solubili nella soluzione in esame ed avere il colore della molecola diverso da quello dello ione ([32]).

Si indichi un generico indicatore con RH, attribuendogli la natura di acido debole ed attribuendo alla molecola indissociata il colore rosso, ed allo ione il colore giallo: in soluzione acquosa esso dà luogo all'equilibrio

$$\underset{\text{(rosso)}}{RH} + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{(giallo)}}{R^-} + H_3O^+ \qquad (23)$$

Per l'equilibrio (23) si può scrivere la costante di equilibrio ([33])

$$K = \frac{[R^-]\,[H_3O^+]}{[RH]} \qquad (24)$$

Nell'equilibrio (23) compare lo ione H_3O^+, e perciò il valore della costante K è *agganciato* al valore del prodotto ionico dell'acqua, sempre valido in ogni soluzione acquosa,

$$K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14} \qquad (25)$$

e quindi al pH della soluzione.

Infatti poiché ovviamente in una soluzione acquosa esiste un unico valore per la concentrazione $[H_3O^+]$, la concentrazione $[H_3O^+]$ che compare nell'equilibrio di dissociazione dell'indicatore (24) è quella stessa che si ritrova nell'espressione del prodotto ionico dell'acqua (nella quale l'indicatore è in soluzione); i due equilibri quindi sono interdipendenti e ad ogni variazione del

---

([32]) In realtà i cambiamenti di colore degli indicatori vanno interpretati in modo meno semplice di quello che noi descriveremo; gli *indicatori* sono specie chimiche che hanno la proprietà di esistere in più forme con struttura molecolare di colorazione diversa, ciascuna delle quali è stabile a certi definiti valori di pH. La semplificazione da noi introdotta nel meccanismo di funzionamento degli indicatori, con l'ammissione del diverso colore dello ione e della molecola, è giustificata dal carattere elementare del corso.

([33]) Nella (24), riferita alla (23), non compare la concentrazione $[H_2O]$ perché il suo valore può essere considerato unitario (nota 6 di [11-1]); infatti la concentrazione media di un indicatore nella soluzione di cui si vuol misurare il pH è $\sim 10^{-6}\,F$ e pertanto la variazione della concentrazione dell'acqua $(55{,}55\,F)$ conseguente al consumo di acqua da parte dell'indicatore nella sua dissociazione, secondo la (23), è trascurabile.

pH della soluzione corrisponde una variazione nella dissociazione e quindi nel colore dell'indicatore ([34]).

Il meccanismo che lega il valore del *pH* di una soluzione al colore che essa assume per aggiunta di un indicatore, è chiaramente illustrato dai tre esempi a), b), c), che seguono:

a) si supponga di aggiungere una piccola quantità dell'indicatore *RH* ad una soluzione acquosa incolore nella quale il valore di $[H_3O^+]$ sia tale che nell'equilibrio (23) risulti $[RH] = [R^-]$: in tal caso la soluzione assume colorazione arancione (colore intermedio fra il rosso ed il giallo), e si dice che l'indicatore è al suo *punto di viraggio.*

Al *punto di viraggio* (per il quale, come si è detto, è $[RH] = [R^-]$) sarà, per la (24),

$$K = [H_3O^+]$$

ed anche ([35])

$$pK = pH \tag{26}$$

Pertanto il fatto che un indicatore aggiunto ad una soluzione impartisca a questa la colorazione corrispondente al suo *punto di viraggio* consente di conoscere il valore del *pH* della soluzione ([36]) se, beninteso, è noto il valore della costante di dissociazione dell'indicatore.

In tab. 5 sono riportati i valori del *pK* e del campo di viraggio ([37]) di alcuni indicatori fra quelli più comunemente usati.

([34]) Quanto è stato ora detto è valido anche nel caso che l'indicatore sia una base debole; in tal caso, infatti, nell'espressione della sua costante di equilibrio compare la concentrazione $[OH^-]$, anch'essa *agganciata* al prodotto ionico dell'acqua, come la $[H_3O^+]$.

([35]) $-\log K = -\log [H_3O^+]$, cioè appunto, per definizione dell'operatore *p* (nota 27), la (26).

([36]) L'aggiunta di quantità piccolissime di indicatore (vedi nota 33), che è un acido o una base debole, non altera praticamente il *pH* della soluzione in esame, ed il *pH indicato* dall'indicatore è quindi realmente il *pH* della soluzione.

([37]) In pratica più che il *punto di viraggio,* difficilmente apprezzabile ad occhio nudo, si considera il *campo di viraggio* di un indicatore, indicando con questa dizione l'intervallo di *pH* che separa, per quel certo indicatore, le due colorazioni estreme nettamente distinguibili fra loro da ogni sperimentatore. Dalla (24) si ricava

$$[H_3O^+] = K \frac{[RH]}{[R^-]} \tag{a}$$

(segue)

b) si supponga ora che l'indicatore RH venga aggiunto ad un'altra soluzione anch'essa incolore, nella quale il valore di $[H_3O^+]$ sia tale da spostare verso sinistra l'equilibrio (23) (sia cioè maggiore che nell'esempio a)); in tal caso la soluzione assume colorazione rossa, e ciò indica, in base alla (24), che il valore del pH della soluzione è minore del valore del pK dell'indicatore.

Infatti per la (24) è

$$pH = pK + log \frac{[R^-]}{[RH]} \qquad (27)$$

e se nella soluzione prevalgono le molecole RH (colorazione rossa) il valore del rapporto $[R^-]/[RH]$ è < 1, il valore del suo logaritmo è negativo, e quindi $pH < pK$.

Un tale risultato non consente quindi di conoscere il pH della soluzione, ma soltanto di affermare che la soluzione è *acida rispetto all'indicatore usato* ([38]).

c) si supponga infine che l'indicatore RH sia aggiunto ad una terza soluzione, incolore, nella quale il valore $[H_3O^+]$ sia tale da spostare verso destra l'equilibrio (23) (sia cioè minore che nell'esempio a)); in tal caso la soluzione assume colorazione gialla, e in base alla (27) risulta che il pH della soluzione è maggiore del pK dell'indicatore.

Analogamente al caso b), anche in questo caso c) non è possibile conoscere il pH della soluzione, ma si può soltanto affermare che essa è *alcalina rispetto all'indicatore usato* ([38]).

---

orbene, se $[RH] \cong 10\,[R^-]$, la soluzione assumerà decisamente il colore di RH, e se $[R^-] \cong 10\,[RH]$, quello di R^-; a queste due possibilità corrispondono, per la (a), rispettivamente, le due relazioni

$$[H_3O^+]_{(1)} = K \cdot 10\,; \qquad [H_3O^+]_{(2)} = K \cdot 10^{-1}$$

che individuano il campo di viraggio

$$\Delta pH_{\text{(viraggio)}} = pK \pm 1$$

Una così grossolana approssimazione, che si riferisce a casi particolarmente sfavorevoli, è però in pratica notevolmente ridotta dall'uso di indicatori che abbiano colorazioni assai diverse per le due forme (ad es.: incoloro-rosso; giallo-blu; etc.), e dalla abilità dello sperimentatore.

([38]) Talvolta si parla di soluzione acida o basica rispetto ad un certo indicatore; ciò non significa che la soluzione ha pH minore o maggiore di 7, ma che ha pH minore o maggiore del valore del pK dell'indicatore; così ad es. una soluzione colorata in giallo dal *giallo alizarina* (tab. 5) si dice che è acida rispetto al giallo alizarina, pur potendo avere, ad es., un $pH \cong 10$.

12 - 13 Misura del pH per mezzo di indicatori

Generalizzando quanto esposto negli esempi a), b), c) del paragrafo precedente, si conclude che un indicatore misura il *pH* di una soluzione soltanto al *punto di viraggio,* cioè al colore intermedio, cui corrisponde la validità della relazione $pK = pH$.

Di conseguenza, per determinare il *pH* di una soluzione con il metodo degli indicatori, è necessario disporre di una serie di indicatori con valori del *pK* tali da coprire un ampio intervallo di *pH* ($\sim 1 \div \sim 12$), e procedere come segue: si tratta un piccolo volume della soluzione in esame *(0,5 ÷ 1 cc)* con una goccia di soluzione di un indicatore e si osserva la colorazione; eventualmente si ripete la prova con nuova porzione di soluzione e indicatore diverso finché non si verifichi che l'indicatore aggiunto assume il suo colore intermedio (è cioè al suo *punto di viraggio*): il *pK* di questo indicatore misura allora il *pH* della soluzione.

Tab. 5 — *pK* e campo di viraggio di alcuni fra gli indicatori più usati *(t = 25 °C)*

Indicatore	*pK*	Campo di viraggio *(pH)* e colorazioni
Violetto di metile	—	0,2 (giallo) - 3,2 (blu-viola)
Blu timolo	1,5	1,2 (rosso) - 2,8 (giallo)
Metilarancio	3,7	3,1 (rosso) - 4,4 (giallo)
Blu di bromofenolo	4,0	3,0 (giallo) - 4,5 (blu)
Verde bromocresolo	4,7	3,8 (giallo) - 5,4 (blu)
Rosso di metile	5,1	4,2 (rosso) - 6,3 (giallo)
Rosso clorofenolo	6,0	4,8 (giallo) - 6,4 (rosso)
Rosso bromofenolo	6,2	5,3 (giallo) - 6,9 (rosso)
Bromocresolporpora	6,3	5,2 (giallo) - 6,8 (porpora)
Blu di bromotimolo	7,0	6,1 (giallo) - 7,5 (blu)
Para-nitrofenolo	7,1	5,7 (incolore) - 7,7 (giallo)
Rosso fenolo	7,9	6,9 (giallo) - 8,4 (rosso)
Rosso cresolo	8,4	7,3 (giallo) - 8,9 (rosso)
Metacresolporpora	8,4	7,4 (giallo) - 9,0 (porpora)
Blu timolo	8,9	8,1 (giallo) - 9,5 (blu)
Cresolftaleina	9,4	8,3 (incolore) - 9,9 (rosso)
Fenolftaleina	9,4	8,3 (incolore) - 10,0 (rosso)
Timolftaleina	9,5	9,3 (incolore) - 10,6 (blu)
Giallo alizarina	10,0	10,0 (giallo) - 12,0 (viola)
Nitramina	—	11,0 (incolore) - 13,0 (aranciato)

La descritta determinazione del *pH* con il metodo degli indicatori è notevolmente imprecisa ($\pm 0,5 \div 1$ unità di *pH*) e serve soltanto a dare un'indicazione approssimata del *pH* della soluzione. In pratica anziché usare tanti diversi indicatori si usano *indicatori universali,* costituiti da opportune miscele di indicatori, che assumono $10 \div 12$ tonalità di colore diverse a seconda del *pH* della soluzione, e che evitano di ripetere più volte il trattamento di piccole porzioni della soluzione con i diversi indicatori. Il valore del *pH* viene determinato per confronto della colorazione assunta dalla soluzione, con una scala cromatica che viene fornita insieme all'indicatore universale.

Con *comparatori ottici,* strumenti che per confronto con colori standard permettono di apprezzare con buona esattezza le tonalità di colore della soluzione addizionata dell'indicatore, si effettuano determinazioni del *pH* con un errore di $\pm 0,1$ unità di *pH (determinazione colorimetrica del pH).*

Un metodo assai frequente per la determinazione del *pH* col metodo degli indicatori è di usare striscioline di carta porosa *(cartine)* prima imbevute di soluzione di indicatore universale e poi fatte asciugare; basta deporre su tale carta una goccia di soluzione e osservare il colore che assume, per conoscere, approssimativamente, il valore del *pH* della soluzione; anche in questo caso il valore del *pH* viene determinato per confronto della colorazione assunta dalla *cartina* con una scala cromatica fornita assieme alle *cartine* stesse.

13 - Equilibri multipli in soluzione di elettroliti

13-1 Generalità

Esamineremo in questo capitolo alcuni casi semplici ed importanti di equilibri multipli, cioè di equilibri nei quali più elettroliti con uno o più ioni a comune sono presenti in una stessa soluzione.

Abbiamo già incontrato qualche caso di equilibrio multiplo:

a) nelle soluzioni di indicatori di *pH* ((24) e (25) di [12-12]) nelle quali esistono due equilibri interdipendenti con ione a comune H_3O^+ (oppure OH^-):

$$\begin{cases} 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \\ RH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R^- \end{cases}$$

b) nelle soluzioni di acidi polibasici nelle quali esistono due o più equilibri interdipendenti con due o più ioni a comune ((11) di [12-5])

$$\begin{cases} H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2AsO_4^- \\ H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HAsO_4^{2-} \\ HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AsO_4^{3-} \\ 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \end{cases}$$

Il punto più significativo nella trattazione di equilibri multipli, cioè di equilibri aventi ioni a comune, è che la variazione della concentrazione di una specie *A* che fa parte di uno di essi, si ripercuote sulla composizione di tutti gli altri equilibri, anche di quelli nei quali la specie *A* non compare.

Ad esempio se alla soluzione in cui esiste l'equilibrio multiplo (relativo alla dissociazione dell'acido solforoso)

$$\begin{cases} H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3^- \\ HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_3^{2-} \end{cases}$$

si aggiunge solfito di sodio, cioè ioni SO_3^{2-} ($Na_2SO_3 \rightarrow 2Na^+ + SO_3^{2-}$), il secondo equilibrio si sposta verso sinistra, aumenta il valore della concentrazione $[HSO_3^-]$ e di conseguenza si sposta verso sinistra anche il primo equilibrio; pertanto gli ioni SO_3^{2-} aggiunti alla soluzione hanno provocato la variazione della composizione del primo equilibrio, pur non facendone parte.

Gli equilibri multipli che verranno studiati in questo capitolo sono: *idrolisi salina, soluzioni tampone, prodotto di solubilità.*

13-2 Idrolisi salina

Il fenomeno consiste nella reazione fra ioni provenienti dalla dissociazione di certi sali in soluzione acquosa e molecole d'acqua, con formazione di acidi o basi deboli indissociate. Mostreremo prima con alcuni esempi il meccanismo qualitativo del fenomeno, e successivamente ne ricaveremo le leggi quantitative.

Agli effetti dell'idrolisi salina, i sali vanno distinti in quattro categorie:

1) *Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base debole*: ad esempio NH_4Cl ($NH_3 \cdot H_2O$ base debole, HCl acido forte: $NH_3 \cdot H_2O + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$);

2) *Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base forte*: ad esempio CH_3COONa (CH_3COOH acido debole, $NaOH$ base forte: $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$);

3) *Sali provenienti dalla reazione di un acido debole con una base debole*: ad esempio CH_3COONH_4 ($NH_3 \cdot H_2O$ e CH_3COOH ambedue deboli: $CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow CH_3COONH_4 + H_2O$);

---

(1) Il fenomeno della *idrolisi* è un caso particolare del fenomeno generale della *solvolisi*, nome col quale si indica la reazione di un soluto col solvente in cui è disciolto; se il solvente è l'acqua si parla di *idrolisi*.

L'*idrolisi salina* è a sua volta il caso particolare di *idrolisi* in cui col solvente *acqua* reagisce un sale in essa disciolto (incontreremo nel seguito [17-2] altri tipi di idrolisi).

4) *Sali provenienti dalla reazione di un acido forte con una base forte*: ad esempio $NaCl$ ($NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$).

Consideriamo da un punto di vista essenzialmente qualitativo, per ora, gli equilibri esistenti nella soluzione acquosa (ad es., per fissare le idee, *0,1 F* e a *25 °C*) di ciascuno dei 4 sali (NH_4Cl, CH_3COONa, CH_3COONH_4, $NaCl$) presi come esempi delle sopra descritte 4 categorie di sali.

1° caso. - *Sale proveniente da acido forte e base debole: soluzione acquosa di* NH_4Cl.

In questa soluzione sono presenti molecole H_2O e gli ioni

$$NH_4^+ \,,\; Cl^- \,,\; H_3O^+ \,,\; OH^-$$

provenienti i primi due dalla dissociazione del sale ed i restanti da quella dell'acqua.

Fra gli ioni H_3O^+, Cl^- non c'è possibilità di reazione per dare molecole indissociate HCl, perché questo è un acido forte, e in soluzione esiste quindi soltanto in forma ionica.

Possibilità di reazione esiste invece fra gli ioni NH_4^+ ed OH^-: l'ammoniaca infatti è una base debole che in soluzione acquosa si idrata e dà luogo all'equilibrio ((9) di [12-5])

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (1)$$

La (1) significa che nella soluzione acquosa di un sale di ammonio non possono coesistere ioni NH_4^+ ed OH^- con valori qualsiasi di concentrazione, perché una parte di essi reagisce formando la base debole, indissociata, $NH_3 \cdot H_2O$ [9-5], sì che nella soluzione sia soddisfatta la relazione

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

nella quale $K^{(25\,°C)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

La reazione fra NH_4^+ ed OH^- per formare $NH_3 \cdot H_2O$ consuma ioni OH^-, e poiché in soluzione acquosa, a *25 °C*, deve essere [12-8] $[H_3O^+]\,[OH^-] =$

$= 10^{-14}$, un opportuno numero di molecole H_2O si dissoceranno ([2]) per dare ioni H_3O^+ ed OH^- fino a riportare il valore del prodotto ionico dell'acqua al valore $K_w = 10^{-14}$.

La presenza nella soluzione degli ioni NH_4^+ dà perciò luogo a due reazioni di equilibrio fra loro collegate (equilibrio multiplo)

$$\begin{cases} NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \\ 2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \end{cases}$$

cioè, globalmente, alla reazione (somma delle due precedenti):

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+ \qquad (2)$$

che è la *reazione di idrolisi* dello ione NH_4^+, e che mostra che il valore del pH di una soluzione acquosa di NH_4Cl è minore di $pH = 7$ (eccesso di ioni H_3O^+ rispetto agli ioni OH^-).

Generalizzando: un sale proveniente dalla reazione di una base debole con un acido forte, sciolto in acqua si *idrolizza* e dà reazione ([3]) acida.

2° caso. - *Sale proveniente da acido debole e base forte: soluzione acquosa di CH_3COONa.*

In questa soluzione sono presenti, oltre alle molecole H_2O, gli ioni

$$Na^+,\ CH_3COO^-,\ H_3O^+,\ OH^-$$

Fra gli ioni Na^+ ed OH^- non c'è possibilità di reazione perché $NaOH$ è una base forte, cioè totalmente dissociata in soluzione. Poiché invece l'acido acetico è un acido debole per il quale esiste, in soluzione acquosa, l'equilibrio

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (3)$$

([2]) Si consideri che poiché la dissociazione di molecole H_2O dà luogo ad un ugual numero di ioni H_3O^+ ed OH^-, tale dissociazione non elimina la eventuale disparità fra $[H_3O^+]$ ed $[OH^-]$ preesistente nella soluzione; essa mantiene soltanto costante il valore di K_w a $K_w = 10^{-14}$.

([3]) E' linguaggio usuale esprimere il fatto che una soluzione sia acida con le parole « ha reazione acida » (se basica: « ha reazione basica » o « ha reazioni alcalina »; se neutra: « ha reazione neutra »).

un certo numero di ioni CH_3COO^- ed H_3O^+ reagiscono per formare CH_3COOH indissociato, sì da soddisfare la relazione

$$K = \frac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

L'esistenza dell'equilibrio (3) in soluzione fa diminuire il valore della $[H_3O^+]$, e perché K_w resti costante si dissoceranno molecole H_2O; analogamente a quanto visto nel precedente 1° caso, si stabilisce nella soluzione l'equilibrio multiplo

$$\begin{cases} CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O \\ 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \end{cases}$$

cui corrisponde la reazione di equilibrio globale

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad (4)$$

che è la *reazione di idrolisi* dello ione CH_3COO^-, e dalla quale risulta che il valore del pH di una soluzione acquosa di CH_3COONa è maggiore di $pH = 7$ (eccesso di ioni OH^- rispetto agli ioni H_3O^+).

Generalizzando: un sale proveniente dalla reazione di una base forte con un acido debole, in soluzione acquosa si idrolizza e dà reazione basica.

3° caso. - *Sale proveniente da acido debole e base debole: soluzione acquosa di* CH_3COONH_4.

Oltre alle molecole H_2O sono presenti nella soluzione gli ioni

$$CH_3COO^-,\ NH_4^+,\ H_3O^+,\ OH^-$$

Abbiamo già visto, nei due casi precedenti di idrolisi ((2) (4)), che sia gli ioni CH_3COO^- che quelli NH_4^+ reagiscono con molecole H_2O; è quindi chiaro che anche l'acetato di ammonio in soluzione acquosa subisce idrolisi. Circa l'idrolisi di sali provenienti, come l'acetato di ammonio, da acido e da base ambedue deboli, occorre distinguere tre eventualità:

a) se è più debole l'acido che la base, si formano più molecole indissociate di acido (con reazione del tipo (4)) che molecole indissociate di base

(con reazione del tipo (2)), e di conseguenza, poiché vengono consumati più ioni H_3O^+ che OH^-, la soluzione reagisce basica;

b) se è più debole la base che l'acido, con analogo ragionamento risulta che la soluzione reagisce acida;

c) se acido e base sono ugualmente deboli, cioè sono uguali i valori delle relative costanti di dissociazione, la soluzione reagisce neutra ([4]).

Generalizzando: un sale proveniente dalla reazione di un acido debole con una base debole, in soluzione acquosa si idrolizza e la soluzione reagisce acida, neutra o basica a seconda che l'acido sia meno debole, ugualmente debole, o più debole della base.

4° caso. - *Sale proveniente da acido forte e base forte: soluzione acquosa di NaCl.*

Nella soluzione, oltre alle molecole H_2O, sono presenti gli ioni

$$Na^+, \ Cl^-, \ H_3O^+, \ OH^-$$

Poiché idrato di sodio ed acido cloridrico sono ambedue elettroliti forti, e quindi esistono in soluzione solo allo stato ionico, fra i quattro ioni non interviene alcuna reazione, ed il sale non subisce idrolisi.

Generalizzando: un sale proveniente dalla reazione di un acido forte con una base forte, sciolto in acqua non si idrolizza, e la soluzione di esso, in acqua distillata pura, reagisce neutra ([5]).

Dai risultati dei 4 esempi visti si può affermare: un sale proveniente da almeno un costituente « debole » in soluzione acquosa si idrolizza e la soluzione assume la « reazione » del costituente più forte (meno debole).

([4]) Un caso di questo tipo è rappresentato appunto dall'acetato di ammonio, per il quale, a *25 °C*, è

$$K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \ ; \qquad K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

Perciò la soluzione di acetato di ammonio è idrolizzata (nella soluzione sono presenti molecole $NH_3 \cdot H_2O$ e CH_3COOH) ma il suo pH è neutro.

([5]) Si è specificato « acqua distillata pura », perché nell'acqua distillata si trova normalmente disciolta anidride carbonica (presente nell'atmosfera) che impartisce all'acqua stessa reazione leggermente acida per formazione di acido carbonico, debole:

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$$

13 - 3 Costante di idrolisi

Veniamo ora alla parte quantitativa del fenomeno della idrolisi, e cominciamo col riferirci ad un caso specifico per poi generalizzare i risultati (si ammette $t = 25\ ^{\circ}C$).

Il cianuro di sodio, sale proveniente da un acido debole ($K_{HCN}^{25^{\circ}C} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$) e da una base forte $(NaOH)$, in soluzione acquosa si idrolizza:

$$Na^{+}\,CN^{-} + H_2O \rightleftarrows HCN + Na^{+} + OH^{-} \qquad (5)$$

Nella (5) lo ione Na^{+} non prende parte alla reazione e pertanto questa può scriversi [17-1], più correttamente,

$$CN^{-} + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^{-} \qquad (6)$$

La (6) è la reazione di idrolisi dello ione CN^{-} (6).

Poiché la variazione della concentrazione dell'acqua dovuta alla reazione di idrolisi è trascurabile (7), e per quanto detto in nota 6 di [11-1] circa la convenzione di porre unitario il valore di tale concentrazione in ambiente acquoso, la costante di equilibrio della reazione di idrolisi (6) è espressa dalla relazione

$$K_i = \frac{[HCN]\ [OH^{-}]}{[CN^{-}]} \qquad (7)$$

La costante K_i prende il nome di *costante di idrolisi* del sale considerato (8).

---

(6) Dicendo che la (6) è la reazione di idrolisi dello ione CN^{-} (non si è detto « del cianuro di sodio ») si vuol richiamare l'attenzione sul fatto che essa è valida per tutti i cianuri.

(7) Tale affermazione è lecita: considerando infatti che una soluzione di concentrazione media è dell'ordine di $10^{-1}\,F$, e che la frazione di mole che si idrolizza è dell'ordine del $10^{-2} \div 10^{-3}$, la variazione della concentrazione dell'acqua $(55{,}55\,F)$ dovuta all'idrolisi è dell'ordine di $10^{-3} \div 10^{-4}\,F$, e perciò trascurabile.

(8) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che una reazione di idrolisi è essenzialmente una reazione acido-base; così la reazione

$$CH_3COO^{-} + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^{-}$$

è la reazione di idrolisi di un acetato, ma è anche la reazione secondo cui la base (di media

(segue)

Fra gli ioni presenti nella soluzione acquosa di $NaCN$ (Na^+, CN^-, H_3O^+, OH^-), oltre la (7) esiste anche la relazione

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w \tag{8}$$

e dalle (7) e (8) si ha, con ovvia sostituzione,

$$K_i = \frac{[HCN]\,K_w}{[H_3O^+]\,[CN^-]}$$

od anche [9]

$$K_i = \frac{K_w}{K_a} \tag{9}$$

ove con K_a è indicata la costante di dissociazione dell'acido debole HCN.

Analogamente, per un sale proveniente da acido forte e base debole si ottiene:

$$K_i = \frac{K_w}{K_b}$$

ove K_b rappresenta la costante di dissociazione della base debole.

In generale: per un sale « debole-forte » la costante di idrolisi in soluzione acquosa è data dall'espressione

$$K_i = \frac{K_w}{K_{debole}} \tag{9'}$$

---

forza) CH_3COO^- acquista un protone dall'acido (assai debole) H_2O, dando luogo alla formazione dell'acido coniugato (debole) CH_3COOH, e della base (forte) OH^-, coniugata dell'acido H_2O:

acido e base coniugati

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

base ed acido coniugati

(9) Infatti

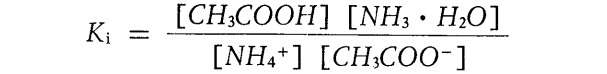
$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^-$$

quindi

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[CN^-]}{[HCN]} \quad \text{e} \quad \frac{1}{K_a} = \frac{[HCN]}{[H_3O^+]\,[CN^-]}$$

ove K_w è il prodotto ionico dell'acqua e K_{debole} la costante di dissociazione del costituente debole (acido o base) alla temperatura considerata.

Se ambedue i costituenti del sale sono deboli, caso ad es. dell'acetato di ammonio, si ha:



$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O$$

$$K_i = \frac{[CH_3COOH]\ [NH_3 \cdot H_2O]}{[NH_4^+]\ [CH_3COO^-]} \qquad (10)$$

Moltiplicando l'espressione (10) per $\frac{K_w}{[H_3O^+]\,[OH^-]} = 1$, si ottiene:

$$K_i = \frac{K_w\,[CH_3COOH]\ [NH_3 \cdot H_2O]}{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]\,[OH^-]\,[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_a\,K_b} \qquad (11)$$

La (11) è l'espressione generale della costante di idrolisi per un sale « debole-debole ».

13-4 pH di idrolisi

Consideriamo come al solito un caso particolare, che successivamente verrà generalizzato, e riferiamoci alla soluzione di $NaCN$ di concentrazione C_s (dell'ordine di $0{,}1\ F$) alla temperatura $t = 25\ °C$.

Abbiamo visto che per l'idrolisi di un cianuro si può scrivere:

$$K_i = \frac{[HCN]\ [OH^-]}{[CN^-]} \qquad (7)$$

Poiché dalla reazione (6) risulta che in tale idrolisi è $[HCN] = [OH^-]$ (perché ogni ione CN^- che si idrolizza dà luogo alla formazione di una molecola HCN e di uno ione OH^-) la (7) può scriversi

$$K_i \cong \frac{[OH^-]^2}{[CN^-]} \qquad (12)$$

da cui

$$[OH^-] \cong \sqrt{K_i\,[CN^-]} \qquad (13)$$

Nel passaggio dalla (7) alla (12) si è tacitamente ammesso che la concentrazione degli ioni OH^- nella soluzione sia dovuta soltanto alla reazione di idrolisi (6), e non si è tenuto conto del fatto che esistono anche ioni OH^- provenienti dalla dissociazione dell'acqua; il piccolissimo valore della concentrazione di questi ([10]) giustifica però questa approssimazione.

Poiché la reazione (6) è spostata verso sinistra (di norma una specie che si idrolizza lo fa per poche unità %), al valore $[CN^-]$ che compare in (12), (13) può essere sostituito in prima approssimazione il valore della concentrazione analitica ([11]) dell'$NaCN$ (C_s), e può scriversi

$$K_i \cong \frac{[OH^-]^2}{C_s} \quad ; \qquad [OH^-] \cong \sqrt{K_i C_s} \tag{14}$$

Questa ultima espressione consente di calcolare il valore del pH ((22) di [12-9]) della soluzione idrolizzata, nota la costante di idrolisi e la concentrazione del sale nella soluzione.

Analogamente a come sono state ottenute le (14), valide nel caso di idrolisi di sali provenienti da acido debole e base forte, per l'idrolisi di sali provenienti da acido forte e base debole si ottiene:

$$K_i \cong \frac{[H_3O^+]^2}{C_s} \quad ; \qquad [H_3O^+] \cong \sqrt{K_i C_s} \tag{15}$$

Le (14), (15) consentono di calcolare il pH della soluzione di un sale che subisce idrolisi, nota la concentrazione del sale stesso (C_s) e noto il valore della costante di dissociazione del suo costituente debole (K_a, K_b); infatti esse possono anche scriversi, ricordando le (9'),

---

([10]) Nell'acqua pura è $[OH^-] = 10^{-7} F$; nella soluzione di $NaCN$, in cui per la idrolisi (6) si formano altri ioni OH^-, la dissociazione dell'H_2O retrocede e quindi la concentrazione degli ioni OH^- provenienti dalla dissociazione dell'H_2O diventa $\ll 10^{-7}$; la $[OH^-]$ dovuta all'idrolisi è invece (nota 7) dell'ordine di $10^{-4} F$.

([11]) Con la dizione « concentrazione analitica », di uso corrente, si indica la concentrazione calcolata in base alla quantità di specie chimica disciolta, indipendentemente dal fatto che tale specie in soluzione possa dissociarsi, idrolizzarsi, o subire altre trasformazioni.

a) sale proveniente da acido forte e base debole

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_i C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} C_s} \quad (16)$$ [12]

b) sale proveniente da acido debole e base forte

$$[OH^-] = \sqrt{K_i C_s} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} C_s} \quad (16')$$

Non viene fatta la trattazione quantitativa dell'idrolisi di un sale proveniente da acido e base ambedue deboli, perché questo caso è meno frequente, e perché richiede una trattazione meno semplice di quella vista per i casi di sali provenienti da un costituente debole e da uno forte.

13 - 5 Grado di idrolisi

Oltre alla costante di idrolisi (K_i) ed al pH della soluzione idrolizzata, va considerata un'altra grandezza legata al fenomeno dell'idrolisi: il *grado di idrolisi* (β).

Il suo significato è analogo, nei riguardi dell'idrolisi, a quello del grado di dissociazione nei riguardi della dissociazione: β esprime il valore della frazione

---

(12) Diamo un esempio di applicazione numerica della (16). Si voglia calcolare, a $25\,°C$, il valore della costante di idrolisi e del pH di una soluzione $10^{-1}\,F$ di NH_4Cl, noto che $K_{NH_3 \cdot H_2O}^{(25°C)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ e $K_W^{(25°C)} = 10^{-14}$.
Per la (9') è

$$K_i = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5}} = 5{,}56 \cdot 10^{-10}$$

e poiché per la (15)

$$K_i = \frac{[H_3O^+]^2}{C_s}$$

si ottiene

$$[H_3O^+] = \sqrt{5{,}56 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 7{,}46 \cdot 10^{-6}$$

e

$$pH^{(25°C)} = colog\ 7{,}46 \cdot 10^{-6} = 5{,}13$$

di mole idrolizzata all'equilibrio ed è calcolabile dai valori della costante di idrolisi e della concentrazione della soluzione (è dell'ordine di $10^{-2} \div 10^{-3}$).

Si consideri di nuovo la reazione di idrolisi

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^- \tag{6}$$

Indicando con β il grado di idrolisi, potrà scriversi ((3) di [11-1]):

$$K_i = \frac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{\beta^2 C_s}{1 - \beta} \tag{17}$$

e trascurando il valore di β rispetto all'unità (nota 7)

$$\beta \cong \sqrt{\frac{K_i}{C_s}} \tag{18}$$

La (18) mostra che il grado di idrolisi di un sale diminuisce con l'aumentare del valore della concentrazione di esso nella soluzione; nel caso della reazione (6) β diminuisce anche con l'aumento del pH (cioè della $[OH^-]$), perché a tale aumento corrisponde lo spostamento dell'equilibrio verso sinistra.

In generale:

per ridurre il grado di idrolisi di un sale in soluzione è necessario aumentare la concentrazione del sale, ed aumentare o diminuire il valore del pH (mediante aggiunta di una base o di un acido forte) a seconda chè il sale abbia idrolisi basica o acida.

13 - 6 Soluzioni tampone

Molte reazioni che si svolgono in soluzione acquosa consumano o producono ioni H_3O^+ od OH^- alterando il pH del mezzo ed autoarrestandosi ([13]); molte

([13]) Ad esempio l'ossigeno ossida, in soluzione acquosa acida, lo ione ioduro a iodio consumando ioni H_3O^+

$$O_2 + 4I^- + 4H_3O^+ \rightleftarrows 2I_2 + 6H_2O$$

Man mano che la reazione procede diminuiscono gli ioni H_3O^+ nel mezzo (con la parola « mezzo » si indica l'ambiente in cui avviene la reazione; nel caso esaminato è la soluzione acquosa), e la reazione tende ad arrestarsi.

reazioni, e fra queste un gran numero di reazioni biologiche, avvengono soltanto per certi valori del pH ([14]); è anche frequente il caso di reazioni che avvengono con meccanismi (e prodotti di reazione) diversi a seconda del pH del mezzo ([15]).

In un gran numero di casi è pertanto estremamente importante per lo studio di processi chimici in soluzione che questi avvengano in un mezzo il cui pH si mantenga praticamente costante anche se nel procedere della reazione si producono o vengono consumati ioni H_3O^+ o ioni OH^-. La realizzazione di questa condizione è ottenuta mediante le *soluzioni tampone.*

Queste sono soluzioni acquose di opportune specie chimiche, che, per aggiunta di acidi o di basi entro limiti che verranno nel seguito definiti, mantengono il loro pH praticamente invariato.

Come al solito esamineremo prima il meccanismo di funzionamento di soluzioni tampone particolari, e poi generalizzeremo le conclusioni.

In una soluzione acquosa di acido acetico (debole) esiste l'equilibrio di dissociazione

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (19)$$

la cui costante può scriversi

$$K_{Ac}{}^{(25°C)} = \frac{[CH_3COO^-]\ [H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad (19')$$

In una soluzione acquosa di acetato di sodio esiste l'equilibrio, di idrolisi (2° caso di [13-2]),

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad (20)$$

([14]) Si consideri che una variazione di $\sim 0{,}15$ unità del valore del pH fisiologico del sangue umano ($pH = 7{,}4$ per il sangue arterioso; $pH = 7{,}5$ per il sangue venoso) altera a tal punto i processi biochimici da essere letale per l'organismo.

([15]) Il meccanismo di ossidazione del permanganato cambia con l'acidità del mezzo (le ragioni saranno esposte [28-28] trattando della chimica del manganese):

molto acido $MnO_4^- + 8H_3O + 5e \leftrightarrows Mn^{2+} + 12H_2O$

circa neutro $MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e \leftrightarrows MnO_2 + 6H_2O$

molto alcalino $MnO_4^- + e \leftrightarrows MnO_4^{2-}$

la cui costante può scriversi:

$$K_i^{(25°C)} = \frac{[CH_3COOH]\ [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad (20')$$

Se le due soluzioni di acido acetico e di acetato sodico vengono mescolate, si ottiene una nuova soluzione nella quale sono presenti tutti gli ioni e le molecole che compaiono negli equilibri (19) e (20), per i quali dovranno essere contemporaneamente valide le relative costanti (19') e (20').

Notiamo ora:

a) il valore della concentrazione $[CH_3COO^-]$ è ovviamente lo stesso nelle 2 costanti (19') (20'), perché in una soluzione può esistere un solo valore per la concentrazione di una specie in essa disciolta, anche se questa proviene da specie chimiche diverse;

b) stessa considerazione per quanto riguarda la concentrazione $[CH_3COOH]$;

c) i valori $[OH^-]$ ed $[H_3O^+]$ che compaiono in (19') (20') non sono fra loro indipendenti, perché è

$$[OH^-]\ [H_3O^+] = K_w\ (= 10^{-14} \text{ a } 25\ °C)$$

In base ai punti a) b) c) le (19') (20') risultano equivalenti ([16]) e possono essere ambedue scritte nella forma

$$[H_3O^+] = K_{Ac}\ \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad (21)$$

([16]) Che la (19') possa scriversi sotto la forma (21) è ovvio; per quanto riguarda la (20') ricordando che [13-3]

$$K_i = \frac{K_w}{K_{Ac}} \quad \text{e} \quad K_w = [H_3O^+]\ [OH^-]$$

si ha

$$K_i = \frac{[H_3O^+]\ [OH^-]}{K_{Ac}} = \frac{[CH_3COOH]\ [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

da cui appunto, eliminando le due concentrazioni $[OH^-]$ dai due ultimi membri,

$$[H_3O^+] = K_{Ac}\ \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Nella (21), in prima approssimazione,

1) la concentrazione $[CH_3COOH]$ può identificarsi con la concentrazione analitica dell'acido (C_A), trascurando la piccola frazione di mole dissociata; ciò perché l'acido è debole, e perché la presenza degli ioni CH_3COO^- del sale fa retrocedere ulteriormente la dissociazione (19);

2) la concentrazione $[CH_3COO^-]$ può identificarsi con la concentrazione analitica del sale (C_S) trascurando la piccola frazione di mole idrolizzata, ulteriormente diminuita dalla presenza delle molecole CH_3COOH dell'acido presente come tale nella soluzione che causa la retrocessione dell'idrolisi (20).

13 - 7 Equazioni di Henderson e Hasselbach

Nella soluzione contenente acido acetico ed acetato sodico, le cui concentrazioni possono assumersi uguali alle concentrazioni analitiche, per quanto detto in 1), 2), esiste praticamente l'unico equilibrio (21) che costituisce l'*equilibrio della soluzione tampone,* e che può essere scritto

$$[H_3O^+] = K_{Ac} \frac{C_A}{C_S}$$

ed anche (22)

$$pH = pK_{Ac} + log \frac{C_S}{C_A}$$

Con trattazione assolutamente analoga a quella che ha portato alle (22), per il caso di una soluzione costituita da un acido debole e da un suo sale con base forte, si sarebbero ottenute, per il caso di una soluzione costituita da una base debole e da un suo sale con acido forte (ad es. $NH_3 \cdot H_2O$ ed NH_4Cl), le relazioni

$$[OH^-] = K_{Base} \frac{C_{Base}}{C_{Sale}} \quad ; \quad pOH = pK_B + log \frac{C_S}{C_B} \qquad (22')$$

assolutamente analoghe alle (22). Le (22) e (22') sono le equazioni fondamentali che governano il meccanismo tamponante di una soluzione, e vanno sotto il nome di equazioni di Henderson e Hasselbach.

13 - 8 Meccanismo di funzionamento delle soluzioni tampone

Riportiamo ora un esempio che mostri chiaramente il meccanismo mediante il quale una soluzione tampone tende a mantenere costante il valore del suo *pH* per aggiunta di acidi e di basi.

Si voglia calcolare, ad es., la variazione del *pH* dovuta ad 1 milliequivalente di *HCl* aggiunto

a) a *1000 ml* di H_2O

b) a *1000 ml* di *soluzione tampone 0,1 M* in CH_3COOH e *0,1 M* in CH_3COONa.

Caso a

Nell'acqua pura è $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ quindi $pH = 7$; dopo aggiunta di 10^{-3} equivalenti di *HCl*, si ha [12-10]

$$[H_3O^+] \cong 10^{-3}\,F \quad \text{e} \quad pH \cong 3\,; \quad \text{perciò} \quad \Delta pH \cong 7-3 = 4$$

Caso b

Nella soluzione tampone l'aggiunta di *HCl* sposta verso destra la (20) e provoca la formazione di CH_3COOH dagli ioni CH_3COO^-; di conseguenza all'aggiunta del milliequivalente di *HCl* corrisponde, praticamente, la formazione di 1 milliequivalente di CH_3COOH e la scomparsa di 1 milliequivalente di CH_3COO^-.

Pertanto prima dell'aggiunta di *HCl* alla soluzione tampone era, in base alla (22),

$$[H_3O^+] = 1{,}80 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}1}{0{,}1} = 1{,}80 \cdot 10^{-5}\,; \qquad pH = 4{,}74_5$$

dopo l'aggiunta, sempre in base alla (22), è

$$[H_3O^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{0{,}1 + 0{,}001}{0{,}1 - 0{,}001} = 1{,}84 \cdot 10^{-5}\,; \qquad pH = 4{,}73_6$$

e pertanto $\Delta pH \cong 0{,}01$

Concludendo: l'aggiunta di 1 milliequivalente di *HCl* ha provocato una

diminuzione di 4 unità di pH in *1000 ml* di acqua, e di $\sim$ *0,01* unità di pH in un ugual volume della soluzione tampone considerata ([17]).

Dall'esempio precedente risulta che perché una soluzione sia tamponante è necessario che il rapporto C_A/C_S della (22) possa essere considerato praticamente costante prima e dopo aggiunta di acido o di base; a tal fine è necessario, in pratica, che la quantità massima di acido o di base aggiunta sia dell'ordine di $1/50 \div 1/100$ delle quantità delle specie tamponanti (acido e sale oppure base e sale) contenute nella soluzione. Aggiungiamo che il massimo del *potere tamponante* si ha per $C_A/C_s = 1$ ([18]), perché in tal caso, a parità di aggiunte di acido o di base, è minima la variazione del valore di detto rapporto; il miglior potere tamponante di una soluzione tampone si avrà quindi, per le (22) (22'),

---

([17]) Analogamente, se si fosse aggiunto invece di 1 milliequivalente di HCl 1 milliequivalente di $NaOH$:

a) in acqua: $[OH^-] \cong 10^{-3}$; $[H_3O^+] \cong 10^{-11}$

$pH \cong 11$; $\Delta pH \cong 11 - 7 = 4$

b) nella soluzione tampone: gli ioni OH^- reagendo con gli ioni H_3O^+ della (19) per dare H_2O, avrebbero spostato la (19) stessa verso destra, e si sarebbe avuta la scomparsa di un milliequivalente di CH_3COOH, e la formazione di un milliequivalente di CH_3COO^-; cioè

$$[H_3O^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}1 - 0{,}001}{0{,}1 + 0{,}001} = 1{,}764 \cdot 10^{-5}$$

e quindi $pH = 4{,}75_4$; ricordando che il pH della nostra soluzione tampone è $pH = 4{,}74_5$, si ha $\Delta pH \cong 0{,}01$.

([18]) E' utile fare una osservazione sul significato delle equazioni (22) (22'); per un tampone acetico, ad esempio, in base alla (22) si ha:

$$[H_3O^+] = K_{Ac} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{(a)}$$

e questa relazione non è altro che l'espressione della costante di dissociazione dell'acido acetico, risolta rispetto ad $[H_3O^+]$:

$$K_{Ac} = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}; \quad [H_3O^+] = K_{Ac} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{(b)}$$

Benché le (a), (b) siano formalmente uguali, fra esse esiste una differenza essenziale: nella

(segue)

ad un pH tale che sia $pH \cong pK_{Ac}$ (oppure $pOH \cong pK_{Base}$, a seconda del tipo di tampone usato).

Generalizzando i risultati ottenuti nel caso del tampone acetico, si dirà:

Una soluzione costituita da un acido debole e da un suo sale con una base forte è un *tampone,* le cui condizioni optimum di tamponamento si hanno ad un pH pari al pK dell'acido debole ([19]); tale pH resterà praticamente invariato per aggiunta o per sottrazione di ioni H_3O^+ o OH^-, in quantità non superiore a $\sim 1/50$ delle quantità delle specie chimiche che costituiscono la soluzione tampone stessa ([20]) (tutto è valido, naturalmente, anche nel caso di tampone costituito da base debole e suo sale con acido forte: ad es. $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$).

Quanto sopra significa che occorre scegliere le specie tamponanti in base

---

(b), che si riferisce alla dissociazione dell'acido acetico contenuto da solo in una soluzione, la concentrazione $[CH_3COO^-]$ è quella relativa allo ione CH_3COO^- prodotto nella dissociazione dell'acido acetico, e quindi è assai piccola (dell'ordine di $1/100$ della concentrazione dell'acido acetico, essendo il valore di α dell'ordine di 10^{-2}), mentre nella (a), riferita alla dissociazione dell'acido acetico in presenza di acetato sodico, tale concentrazione $[CH_3COO^-]$, dovuta essenzialmente al sale aggiunto, può essere resa circa uguale a quella dell'acido acetico presente nella soluzione. Pertanto in (a) il rapporto $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ vale circa 1, mentre in (b) vale circa 10^{-2}, e un tale valore indica che il potere tamponante dell'acido acetico da solo è del tutto trascurabile, perché piccole aggiunte di acido o di base alterano notevolmente tale valore, e quindi anche il valore $[H_3O^+]$ della soluzione.

([19]) Infatti nella (22) per $\frac{C_A}{C_S} = 1$ si ha $[H_3O^+] = K$ e $pH = pK$. In pratica un sistema tampone risponde bene in un campo di pH pari a $pH = pK \pm 1$. Così il tampone acido acetico/acetato sodico ($pK_{CH_3COOH} = 4{,}74$) può essere usato con buon risultato in un campo di $pH \sim 3{,}7 \div \sim 5{,}7$.

([20]) Dagli esempi che sono stati dati in precedenza per spiegare il funzionamento di una soluzione tampone, e dalla frase, cui si riferisce la presente nota, « per aggiunta o per sottrazione di ioni H_3O^+ o OH^- » si potrebbe trarre l'erronea conclusione che i sistemi tampone vengano usati soltanto per mantenere costante il pH di una soluzione alla quale, dall'esterno, vengano aggiunti acidi o basi. Una tale utilizzazione delle soluzioni tampone è invece rara; l'importanza di tali soluzioni risiede nel fatto che esse vengono usate come « mezzo solvente » in cui far avvenire a pH costante certe reazioni che, procedendo, producono o consumano ioni H_3O^+ od OH^- (v. nota 13); mantenere costante il pH della soluzione è essenziale per queste reazioni, perché esse al variare del pH variano la velocità con cui avvengono e spesso anche i prodotti cui danno luogo.

al valore del pH a cui si vuol tamponare la soluzione, col criterio che il valore del pK dell'acido debole sia il più possibile vicino al detto valore del pH ([21]).

13-9 Soluzioni tampone basate su equilibri di dissociazione di acidi poliprotici

La definizione di soluzione tampone che è stata data nel paragrafo precedente si riferisce a sistemi tampone costituiti da un acido debole e da un suo sale con una base forte (o da una base debole e da un suo sale con un acido forte). Sono sistemi tampone, però, anche quelli costituiti da due sali di un acido debole poliprotico: ad es. bicarbonato di sodio e carbonato di sodio ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$), fosfato monosodico e fosfato disodico ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$) etc; il meccanismo di funzionamento di questi sistemi tampone non differisce da quello già illustrato nel caso del tampone acetico ($CH_3COOH + CH_3COONa$).

Si ricordi infatti che per definizione di acido-base coniugati [12-3], nell'equilibrio

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (19)$$

che è alla base del meccanismo tampone (21), CH_3COOH è l'acido e CH_3COO^- è la sua base coniugata; pertanto la (22) può anche scriversi

$$[H_3O^+] = K_{Ac} \frac{C_{acido}}{C_{base\ coniug.}} = K_{Ac} \frac{C_A}{C_B} \qquad (23)$$

Si consideri ora una soluzione acquosa costituita da fosfato monosodico (NaH_2PO_4) e da fosfato disodico (Na_2HPO_4); in soluzione i sali sono totalmente dissociati, e fra gli ioni $H_2PO_4^-$ ed HPO_4^{2-} esiste l'equilibrio [12-2]

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad (24)$$

nel quale HPO_4^{2-} è la base, ed $H_2PO_4^-$ l'acido.

([21]) Pertanto occorre scegliere un opportuno sistema tampone per ogni valore di pH a cui si desidera tamponare una soluzione, tenendo anche conto del fatto che le specie tamponanti non debbono dar luogo ad indesiderate reazioni con le altre specie presenti nella soluzione. Il tampone acetico, ad esempio, è utilizzabile in un campo di pH attorno a $pH = 5$, perché la costante di dissociazione dell'acido acetico vale (tab. 1 di [12-5]) $K_{Ac} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Sull'argomento si tornerà nel seguito del capitolo.

L'equilibrio (24) è assolutamente analogo, concettualmente, all'equilibrio (19) di dissociazione dell'acido acetico, nel quale CH_3COOH è l'acido debole (corrispondente ad $H_2PO_4^-$) e CH_3COO^- è la sua base coniugata (corrispondente ad HPO_4^{2-}); pertanto anche l'equilibrio (24), come l'equilibrio (19), è utilizzabile come equilibrio tamponante.

La costante relativa all'equilibrio (24) ($K_2^{(25°C)} = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$: tab. 1 di [12-5]) può scriversi

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]\,[H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

da cui

$$[H_3O^+] = K_2 \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$$

ed anche

$$[H_3O^+] = K_2 \frac{C_A}{C_B} \qquad (25)$$

coincidente con la (23).

Il sistema NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 è pertanto un sistema tampone (che tampona attorno a $pH = pK \cong 8$) ([22]) e per esso valgono tutte le considerazioni fatte sull'analogo sistema CH_3COOH/CH_3COONa (pH optimum di tamponamento $\cong pK$ dell'acido debole; potere tamponante massimo per $C_A/C_B \cong 1$; quantità minima dei sali tamponanti ~ 50 volte maggiore della variazione delle quantità degli ioni H_3O^+ od OH^-).

Pertanto una soluzione costituita da due sali provenienti dalla reazione di

---

([22]) L'acido fosforico, in soluzione, dà luogo [12-2] agli equilibri successivi

$$\left.\begin{array}{lll} H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ & & K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3} \\ H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ & & K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8} \\ HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ & & K_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-12} \end{array}\right\} \qquad (a)$$

In base alla esistenza degli equilibri (a) è possibile, disponendo di H_3PO_4 e dei suoi diversi sali con base forte (che forniscano gli ioni $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} nella quantità necessaria al funzionamento dei tamponi), preparare tre diverse soluzioni tampone, i cui pH di tamponamento optimum sono dati dai pK corrispondenti ai valori delle costanti K_1, K_2, K_3:

H_3PO_4 / NaH_2PO_4	tampona a	$pH \cong pK_1 \cong 2$
NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4	tampona a	$pH \cong pK_2 \cong 7$
Na_2HPO_4 / Na_3PO_4	tampona a	$pH \cong pK_3 \cong 11$

uno stesso acido debole poliprotico con un base forte, è un sistema tampone del tutto analogo a quello costituito da un acido debole e da un suo sale con base forte.

In base a quanto visto negli ultimi tre paragrafi, possiamo definire e caratterizzare una soluzione tampone come segue: una soluzione tampone è una soluzione contenente un acido debole e la sua base coniugata (o una base debole ed il suo acido coniugato) in concentrazioni circa uguali o comunque tali che sia $1/10 < c_A/c_B < 10$.

I dati essenziali che caratterizzano una soluzione tampone sono i seguenti:

1°) il campo di pH in cui essa esercita azione tamponante rispetto ad aggiunte alla soluzione stessa di acidi o basi, che è dato dalla reazione

$$pH_{\text{tamponamento}} = pK_{\text{coppia coniugata}} \pm 1 \ .$$

2°) la capacità tamponante, che, per volumi uguali di soluzioni tampone diverse con uguale concentrazione delle specie tamponanti (acido + base coniugata), è misurata dalla quantità di acido o base forte che occorre aggiungere alla soluzione stessa per variarne di una unità il valore del pH; il massimo del potere tamponante si ha per $c_A/c_B = 1$ (nelle usuali soluzioni tampone il pH varia nella seconda, terza cifra decimale per aggiunte di un numero di equivalenti di ioni H_3O^+ oppure OH^- pari a circa $1/50$ degli equivalenti di acido e base coniugata che costituiscono il tampone).

13 - 10 Tamponi universali

Da quanto detto in [13-8] e in [13-9] appare chiaro che ogni sistema tampone esercita il suo potere tamponante in un ristretto campo di pH ($pH \cong \cong pK \pm 1$).

Talvolta però è necessario studiare l'andamento di un fenomeno su un ampio campo di pH, mantenendo costante la composizione qualitativa della soluzione tampone ([23]); in tal caso si usano *tamponi universali,* che sono opportune miscele di acidi deboli con una base forte ([24]).

([23]) Il fatto che ioni e molecole che costituiscono il tampone si mantengano gli stessi in tutto il campo di pH nel quale si studia una certa reazione, elimina le eventuali diversità di interazioni con i costituenti di detta reazione che si avrebbero se per variare il valore del pH si dovesse variare la natura delle specie tamponanti.

([24]) L'aggiunta di una base forte ad uno o più acidi deboli, nelle opportune proporzioni,

(segue)

Un tampone universale assai usato, ad esempio, è costituito dagli acidi fosforico, acetico, borico, addizionati di una opportuna quantità di $NaOH$; a seconda della quantità di $NaOH$ aggiunta alla soluzione degli acidi, si può variare il pH del tampone fra ~ 2 e ~ 12. Questo tampone universale è praticamente costituito da 5 sistemi tampone, ciascuno dei quali esplica il proprio potere tamponante in un definito campo di pH (dato da $pH \cong pK \pm 1$), in modo che, nell'insieme, l'azione tamponante si esplica su un ampio campo di pH:

1°	Equilibrio	$(H_3PO_4/H_2PO_4^-)$;	$pK_1 \cong 2,1$;	tamponamento	$pH \sim 2 \div 3$
2°	»	(CH_3COOH/CH_3COO^-);	$pK \cong 4,75$;	»	$pH \sim 3,5 \div 5,5$
3°	»	$(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-})$;	$pK_2 \cong 7,2$;	»	$pH \sim 6 \div 8$
4°	»	$(H_3BO_3/H_2BO_3^-)$;	$pK \cong 9,2$;	»	$pH \sim 8 \div 10$
5°	»	(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-});	$pK_3 \cong 11,3$;	»	$pH \sim 10 \div 12$

13 - 11 Potere tamponante di soluzioni concentrate di solo acido forte o di sola base forte

Soluzioni concentrate di solo acido forte $(> 10^{-1} F)$ o di sola base forte $(> 10^{-1} F)$ posseggono proprietà tamponanti per l'elevato valore delle concentrazioni $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$ presenti nelle soluzioni, che consentono di aggiungere ad esse ragionevoli quantità di acido o di base senza sensibili alterazioni percentuali delle preesistenti concentrazioni $[H_3O^+]$ ed $[OH^-]$ ([25]).

---

genera una soluzione tampone; così ad es. se a *1000 ml* di soluzione *1 F* di acido acetico si aggiungono 0,5 moli di $NaOH$, si ha un tampone costituito da acido acetico *0,5 F* e acetato sodico *0,5 F*.

Nel caso di soluzioni tampone costituite da più acidi, monoprotici e poliprotici, sarebbe ben difficile calcolare la quantità di base forte da aggiungere alla miscela degli acidi per ottenere il pH desiderato; in questi casi la base forte viene gradualmente aggiunta alla soluzione degli acidi seguendo il valore del pH (con un *pHmetro*) fino ad ottenere quello desiderato. In pratica, per la preparazione dei più comuni tamponi universali ci si serve di tabelle che danno le quantità di acidi e di base da mescolare per ottenere i vari pH di tamponamento.

([25]) Ad esempio:

a) si aggiunga a *1000 ml* di H_2O ($pH = 7$), 1 milliequivalente di $NaOH$:

$$[OH^-] = 10^{-3}\,; \quad \text{quindi} \quad [H_3O^+] = 10^{-11}\,; \quad pH = 11$$

si ha una variazione di 4 unità di pH;

(segue)

13 - 12 Tamponi costituiti da un'unica specie chimica in soluzione

Esistono alcuni sistemi tampone, organici, costituiti da una unica specie chimica (amminoacidi, proteine, etc.), di estremo interesse biologico: la più semplice sostanza che presenta questo comportamento è la glicocolla (acido aminoacetico NH_2-CH_2-COOH) che può esistere in forma ionica dipolare *(Zwitter Ion)*:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} NH_3^+ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^- \end{array}$$

Questa forma si comporta da acido e da base e blocca sia ioni H_3O^+ che ioni OH^-, manifestando così azione tamponante:

$$\text{a)} \quad \begin{array}{c} NH_3^+ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^- \end{array} + H_3O^+ \rightleftarrows \begin{array}{c} NH_3^+ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O \quad \text{(azione tamponante verso acidi)}$$

$$\text{b)} \quad \begin{array}{c} NH_3^+ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^- \end{array} + OH^- \rightleftarrows \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO^- \end{array} + H_2O \quad \text{(azione tamponante verso basi)}$$

13 - 13 Titolazioni acido-base (o titolazioni di neutralizzazione)

Possedendo ora le necessarie conoscenze per quanto riguarda gli indicatori di *pH* [12-12], il fenomeno dell'idrolisi salina [13-2] ed il meccanismo di fun-

---

b) si aggiunga a *1000 ml* di *HCl 0,1 F* 1 milliequivalente di *NaOH* (coefficiente di attività *HCl 0,1 F*, a *25 °C*, $f \cong 0{,}8$).

Prima della aggiunta è

$$a_{H_3O^+} = fc = 0{,}8 \cdot 0{,}1 = 0{,}08\,; \qquad pH \cong 1{,}10$$

Dopo l'aggiunta è $[HCl] = 0{,}099\ F$, e quindi

$$a_{H_3O^+} = fc = 0{,}8 \cdot 0{,}099 = 0{,}079; \qquad pH \cong 1{,}10$$

La soluzione di *HCl 0,1 F* manifesta perciò capacità tamponante.

zionamento delle soluzioni tampone [13-8], possiamo dare alcune notizie sulle *titolazioni acido-base.*

Una titolazione acido-base ha come scopo la determinazione del *titolo* (cioè della concentrazione) di una soluzione di acido (o di base); tale scopo viene raggiunto misurando il volume di soluzione di una base (o di un acido), a concentrazione nota, che reagisce in modo completo con un volume anch'esso noto della soluzione da titolare. Il raggiungimento della equivalenza stechiometrica fra acido e base viene messo in evidenza, come si dirà nel seguito, dal viraggio di un indicatore di *pH* opportunamente scelto.

Ogni reazione acido-base in soluzione acquosa può essere scritta, in forma concisa,

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O \qquad (26)$$

come risulta ad es. dalle reazioni fra idrato sodico ed acido cloridrico e fra idrato di calcio ed acido nitrico:

$$Na^+ OH^- + H_3O^+ Cl^- \rightleftarrows Na^+ + Cl^- + 2H_2O$$
$$(OH^- + H_3O^+ \rightleftarrows 2H_2O)$$

$$Ca^{2+} (OH^-)_2 + 2(H_3O^+ NO_3^-) \rightleftarrows Ca^{2+} + 2NO_3^- + 4H_2O$$
$$(2OH^- + 2H_3O^+ \rightleftarrows 4H_2O)$$

Sappiamo che la (26) è fortemente spostata verso destra, e ciò garantisce che la reazione è *quantitativa,* cioè che l'acido e la base reagiscono fra loro in modo praticamente totale ([26]).

Poiché l'andamento di una titolazione acido-base è diverso a seconda che l'acido e la base usati siano ambedue forti, oppure uno dei due debole e l'altro forte, oppure ambedue deboli, tratteremo separatamente i tre casi.

([26]) Il valore della costante di equilibrio della (26) vale, con la convenzione di nota 6 di [11-1],

$$K^{(25oC)} = \frac{[H_2O]^2}{[H_3O^+]\,[OH^-]} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

13 - 14 Titolazione di acido (o base) forte con base (o acido) forte

Procedendo nella neutralizzazione, ad es. di un acido, con successive e note aggiunte di base, il *pH* della soluzione va naturalmente aumentando; in tab. 1 sono riportati i valori del *pH* calcolati per successive aggiunte di *NaOH* ad un litro di acido cloridrico 10^{-2} *N* ([27]). Questi dati mostrano:

a) che le aggiunte di ioni OH^- fanno aumentare progressivamente il *pH* della soluzione: prima del punto di equivalenza perché neutralizzano gli ioni H_3O^+ dell'acido, e dopo perché creano eccessi sempre crescenti di ioni OH^-;

b) che per aggiunta di un numero di equivalenti di ioni OH^- uguale a quello degli ioni H_3O^+ contenuti inizialmente nella soluzione acida da titolare, la soluzione è neutra $(pH = 7)$.

Tab. 1 — Titolazione di *1000 ml* di acido cloridrico 10^{-2} *N* con idrato di sodio ([27]) (a *25 °C*).

Milliequivalenti *NaOH* aggiunti	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	K_w	*pH*
0	10^{-2}	10^{-12}	10^{-14}	2,0
4	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	10^{-14}	2,2
9	10^{-3}	10^{-11}	10^{-14}	3,0
10	10^{-7}	10^{-7}	10^{-14}	7,0
11	10^{-11}	10^{-3}	10^{-14}	11,0
16	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-14}	11,8
20	10^{-12}	10^{-2}	10^{-14}	12,0

In fig. 1 è riportato un diagramma, tracciato in base ai dati della tab. 1, nel quale è rappresentata la variazione del *pH* della soluzione per le successive aggiunte di ioni OH^-; caratteristica saliente di questa *curva di titolazione* è che

([27]) Per semplicità di ammette:

a) che il valore della attività dell'acido sia uguale a quello della concentrazione analitica $(a = c\,;\ f = 1)$;

b) che il volume della soluzione non vari sensibilmente per le aggiunte di *NaOH* (si ipotizzi ad es. che *NaOH* venga aggiunto allo stato solido).

nell'intorno dell'equivalenza stechiometrica fra l'acido e la base aggiunta si ha un brusco salto nel valore del *pH* ([28]).

Possiamo generalizzare quanto detto circa la titolazione di una soluzione di *HCl* con *NaOH* affermando che se alla soluzione di un acido forte a titolo incognito si aggiunge lentamente una soluzione titolata di base forte, e si segue in qualche modo la variazione del *pH*, il « salto » del valore di questo individua il punto di equivalenza stechiometrica fra acido e base, e consente così la determinazione del titolo, non noto, della soluzione acida.

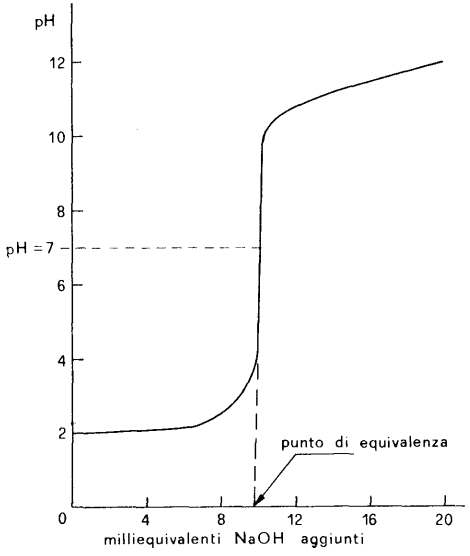


Fig. 1 — Titolazione di *1000 ml* di *HCl* 10^{-2} *N* con *NaOH*.

Tutto quanto detto per la titolazione di un acido forte con una base forte è ovviamente valido anche per la titolazione di una base forte con un acido forte.

In pratica il mezzo più semplice per determinare detto punto di equivalenza è di aggiungere alla soluzione da titolare un adatto indicatore di *pH*, che *indichi*, col suo viraggio, l'istante in cui si ha il predetto « salto » di *pH*.

([28]) La ragione di ciò appare chiara se si considera che nei dintorni della neutralità, ove è $[OH^-] \cong [H_3O^+] \cong 10^{-7}\,F$, anche una piccolissima aggiunta di acido o di base provoca forti variazioni del bassissimo valore di $[H_3O^+]$ (e di $[OH^-]$), e quindi del *pH*; una uguale aggiunta di acido o di base ha ovviamente effetti tanto meno sensibili sul *pH* quanto maggiore è il valore di $[H_3O^+]$ o di $[OH^-]$ nella soluzione, cioè quanto più si è lontani dalla neutralità (cfr. nota 25).

Ad es. nel caso della descritta titolazione di un acido forte con base forte, si aggiunge alla soluzione acida iniziale una piccolissima quantità di un indicatore che viri (cioè cambi di colore) ad un *pH* compreso fra ~ 4 e ~ 10, nel campo di *pH*, cioè, corrispondente al « salto » di *pH* mostrato in fig. 1; dalla tab. 5 di [12-13] si vede che è adatto a tale scopo, ad esempio, il blu di bromotimolo ($pK \cong 7$). Questo impartisce alla soluzione acida che dovrà essere titolata ([29]) una colorazione giallina che al viraggio diventa poi azzurra, fornendo con questo cambiamento di colore l'indicazione dell'equivalenza stechiometrica fra l'acido inizialmente contenuto nella soluzione e la base aggiunta.

La fig. 1 ed i dati della tab 1 rappresentano l'andamento generale di ogni titolazione di un acido forte con una base forte. Assolutamente analogo è l'andamento della titolazione di una base forte con un acido forte.

13 - 15 Titolazione di acido (o base) debole con base (o acido) forte

Seguendo lo stesso schema impiegato nella illustrazione del caso precedente, relativo alla neutralizzazione di una soluzione di *HCl* mediante successive aggiunte di *NaOH*, e con le stesse convenzioni semplificatrici riportate nella nota 27, cominciamo col riportare (tab. 2) i valori del *pH* che un litro di soluzione *0,1 N* di acido ipocloroso ($HClO$: $K_{ac} = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$) assume per successive aggiunte di quantità note della base forte *NaOH*.

([29]) Le usuali titolazioni vengono effettuate operando su soluzioni con concentrazioni dell'ordine di *0,1 N*; se ad una prima titolazione di prova la soluzione da titolare risulta eccessivamente concentrata, viene diluita in pallone tarato (in modo da conoscere esattamente il rapporto di diluizione) portando la sua concentrazione attorno a *0,1 N*; successivamente si ripete, su questa soluzione opportunamente diluita, la titolazione esatta.

In pratica si procede come segue:

a) si preleva un volume esattamente noto (V) della soluzione da titolare (concentrazione x), per lo più compreso fra *50* e *100 ml*, al quale si aggiungono 5-6 gocce della soluzione di un adatto indicatore.

b) la titolazione si compie facendo gocciolare da una buretta [7-12] la soluzione titolata (concentrazione C_0) nella soluzione da titolare (di volume V noto e di concentrazione x incognita) mantenuta agitata; all'istante del viraggio si cessa di far gocciolare soluzione titolata dalla buretta, e si legge su questa il volume (V_0) di soluzione usata: il valore della concentrazione incognita x si ottiene dalla relazione

$$V \cdot x = V_0 \cdot C_0 \; ; \quad x = \frac{V_0 \cdot C_0}{V}$$

Tab. 2 — Valori del *pH* relativi all'aggiunta di *NaOH* ([27]) ad *1 litro* di soluzione *0,1 N* di *HClO* *(25 °C)*

Equivalenti *NaOH* aggiunti	*pH* (calcolato)	Specie presenti nella soluzione
0	*4,22*	acido debole
0,02 *0,04* *0,06* *0,08*	*6,83* *7,26* *7,61* *8,03*	acido debole + suo sale con base forte (tampone)
0,10	*10,21*	punto di equivalenza: sale proveniente da acido debole e base forte (idrolisi)
0,12 *0,14* *0,16* *0,18* *0,20* *0,30* *0,40*	*12,35* *12,60* *12,78* *12,90* *13,00* *13,30* *13,50*	sale idrolizzato + base forte

Nel caso della neutralizzazione di un acido debole con una base forte, il calcolo dei valori di *pH* relativi alle successive aggiunte di base, che compaiono in tab. 2, è meno semplice di quello dei valori di *pH* di tab. 1, relativi al caso della neutralizzazione di un acido forte con una base forte.

Richiamiamo perciò alcune nozioni riguardanti il calcolo del *pH*

a) di soluzioni non concentrate di acidi deboli

b) di soluzioni tampone

c) di soluzioni di sali idrolizzati

d) di soluzioni non concentrate di basi forti

che ci consentano di calcolare i diversi valori di *pH* (riportati in tab. 2) che la soluzione inizialmente *0,1 N* in *HClO* assume durante la titolazione, corrispondentemente alle successive aggiunte di *NaOH*.

a) il *pH* della soluzione di partenza è calcolato mediante la formula generale relativa a soluzioni non concentrate di acidi deboli [12-11]

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_{ac}\, C} \quad (30)$$

b) le aggiunte di *NaOH* alla soluzione di *HClO* danno luogo a formazione di *NaClO* ($Na^+ + OH^- + HClO \rightarrow H_2O + Na^+ ClO^-$) e pertanto prima che sia raggiunto il punto di equivalenza la soluzione risulta costituita da un acido debole (*HClO* che non ha ancora reagito) e da un suo sale con una base forte (*NaClO* formato); per il calcolo del *pH* di una tale soluzione ci si serve della formula generale [13-7]

$$[H_3O^+] = K_{ac} \frac{C_{ac}}{C_{sale}} \quad (31)$$

c) al punto di equivalenza la soluzione contiene soltanto *NaClO*, sale che per la sua costituzione subisce idrolisi ($ClO^- + H_2O \leftrightarrows HClO + OH^-$); il *pH* di tale soluzione si calcola mediante la formula generale [13-4]

$$[OH^-] \cong \sqrt{K_{\text{idrolisi}} \cdot C_s} \quad (32)$$

---

(30) Per la soluzione *0,1 N* di *HClO* ($K_{ac} = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$) è (*25 °C*):

$$[H_3O^+] = \sqrt{3{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1}} = 6{,}08 \cdot 10^{-5} \quad ; \quad pH = 4{,}22$$

(vedi tab. 2)

(31) Calcoliamo, come esempio, il *pH* della soluzione dopo aggiunta di *0,06* equivalenti di *NaOH* ad *1 litro* di soluzione *0,1 N* di *HClO* (tab. 2). Gli equivalenti di acido contenuti nel litro di *HClO 0,1 N*, sono *0,1*; dopo aggiunta di *0,06* equivalenti di *NaOH*, nella soluzione sono presenti *0,04* equivalenti di *HClO* e *0,06* equivalenti di *NaClO*; pertanto

$$[H_3O^+] = 3{,}7 \cdot 10^{-8} \frac{0{,}04}{0{,}06} = 2{,}48 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = 7{,}61$$

(32) All'equivalenza (tab. 2) gli *0,1* equivalenti di *HClO* contenuti nel litro di soluzione iniziale eddizionati di *0,1* equivalenti di *NaOH* (si trascura la variazione di volume dovuta all'aggiunta di *NaOH* solida), hanno dato luogo ad una soluzione *0,1 N* di *NaClO*; il *pH* di tale soluzione si calcola, ricordando che $K_i = K_w/K_{Ac}$, mediante la relazione

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{3{,}7 \cdot 10^{-8}} \cdot 10^{-1}} = 1{,}64 \cdot 10^{-4}$$

da cui

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1{,}64 \cdot 10^{-4}} = 0{,}61 \cdot 10^{-10} \quad ; \quad pH = 10{,}21$$

d) oltre il punto di equivalenza le successive aggiunte della base forte *NaOH* causano variazioni della concentrazione $[OH^-]$ tali da poter trascurare la $[OH^-]$ dovuta all'idrolisi di *NaClO*; la soluzione può perciò considerarsi come soluzione non concentrata della sola base forte *NaOH*, il cui *pH* si calcola in base alla relazione generale [12-10]

$$[OH^-] \cong C_{base} \quad (33)$$

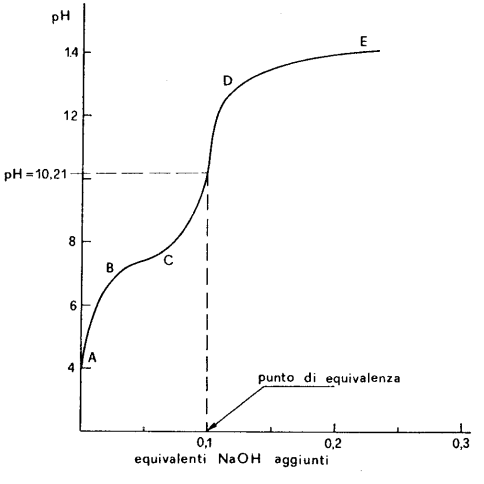


Fig. 2 — Titolazione di *1000 ml* di *HClO* 10^{-1} *N* con *NaOH*.

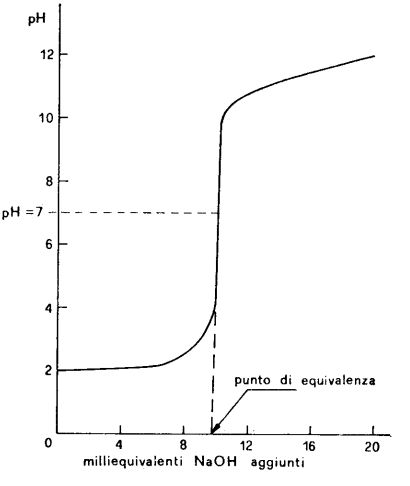


Fig. 1 (ripetuta) — Titolazione di *1000 ml* di *HCl* 10^{-2} *N* con *NaOH*.

In fig. 2 è riportato un diagramma (tracciato in base ai dati della tab. 2) che mostra come varia il *pH* della soluzione inizialmente *0,1 N* in *HClO* per

(33) Ad esempio dopo l'aggiunta di *0,2* equivalenti di *NaOH* al litro di soluzione *0,1 N* di *HClO* (tab. 2), la soluzione è diventata *0,1 N* in *NaOH*, e, quindi, ammesso quasi unitario il coefficiente di attività

$$[OH^-] \cong 0{,}1 \quad ; \qquad pH \cong 13$$

(Se si fosse tenuto conto del coefficiente di attività di *NaOH 0,1 N*, $f = 0{,}759$ (tab. 3 di [11-11]), si sarebbe ottenuto $pH \cong 12{,}9$).

le successive aggiunte di *NaOH*; su tale diagramma, e sul suo confronto con quello di fig. 1, possono farsi alcune considerazioni:

1) nel tratto iniziale della curva di neutralizzazione, *AB* di fig. 2, si ha un rapido aumento del *pH* della soluzione acida di partenza al contrario di quanto visto nel caso della neutralizzazione di un acido forte con una base forte (fig. 1); ciò perché una soluzione non diluita di acido forte manifesta proprietà tamponanti [13-11] che mancano nelle analoghe soluzioni di acido debole;

2) dopo la parte iniziale piuttosto ripida *AB*, la curva di titolazione (fig. 2) diminuisce la sua pendenza nel tratto *BC*, perché la soluzione, che è qui costituita da *HClO* e da *NaClO*, acquista proprietà tamponanti;

3) all'equivalenza il *pH* della soluzione è maggiore di 7 perché nella neutralizzazione di un acido debole con una base forte si forma un sale che subisce idrolisi alcalina; nella neutralizzazione acido forte - base forte, invece, il sale formato non subisce idrolisi e all'equivalenza la soluzione è neutra (fig. 1);

4) per ulteriori aggiunte di *NaOH*, il *pH* della soluzione aumenta sempre più lentamente (tratto *DE* di fig. 2) analogamente a quanto visto nella curva di titolazione acido forte - base forte (fig. 1); questa analogia si spiega considerando che per sensibili aggiunte di base forte alla soluzione ha poca importanza che il sale formatosi nella neutralizzazione si idrolizzi o meno.

Concludiamo osservando che nella titolazione di un acido debole con una base forte (o viceversa) manca il brusco « salto » di *pH* in corrispondenza della equivalenza, che si ha invece nella titolazione di un acido forte con una base forte; conseguenza di ciò è che mentre nella titolazione « forte - forte » è usabile ogni indicatore con *pH* di viraggio compreso fra ~ 4 e ~ 10 (cioè ognuno dei 13 indicatori che nella tab. 5 di [12-13] vanno da *verde di bromocresolo* a *fenolftaleina*), nella titolazione « debole - forte » diminuisce notevolmente il numero di indicatori che possono essere usati: nel caso nostro soltanto (predetta tabella) *giallo alizarina.*

Pertanto nella titolazione « debole - forte » occorre porre particolare cura nella scelta dell'indicatore, il cui *pK* deve avere un valore assai prossimo a quello del *pH* di equivalenza.

13 - 16 Titolazione di acido (o base) debole con base (o acido) debole

E' piuttosto difficile individuare con esattezza in questo caso il punto di equivalenza, per mancanza di una corrispondente sensibile variazione di *pH*;

titolazioni di questo tipo sono incerte o addirittura praticamente impossibili usando indicatori ([34]), se l'acido e la base sono ambedue molto deboli.

13 - 17 Prodotto di solubilità; premessa

Per definire questo nuovo concetto occorre premettere alcuni richiami di termodinamica e qualche nuova nozione.

Si è visto [9-2] che se α moli della specie gassosa A passano, a temperatura costante, dallo stato standard ([35]) ad uno stato che differisce da questo solo per il valore della pressione $(p = p_A)$, il valore dell'energia libera delle α moli di A varia secondo la relazione

$$\alpha \overline{G}_A = \alpha \overline{G}_A{}^0 + \alpha RT \ln p_A \qquad (27)$$

ove $\overline{G}_A{}^0$ è l'energia libera molare di A nello stato standard e $\overline{G}_A$ l'energia libera molare di A alla nuova pressione p_A.

Aggiungiamo che è possibile dimostrare che a temperatura e pressione costanti la variazione del potenziale chimico [10-5] dovuta al passaggio di α moli di una specie pura A dallo stato standard ad uno stato che differisce da questo solo per il valore dell'attività $(a = a_A)$, è data dalla relazione

$$\alpha \mu_A = \alpha \mu^0{}_A + \alpha RT \ln a_A \qquad (27')$$

analoga alla (27) ([36]).

([34]) Tali titolazioni possono essere effettuate se si dispone di un metodo di misura del pH assai più sensibile di quello basato sull'uso degli indicatori (v. nota 47 di [14-22]).

([35]) Ricordiamo [3-4] che si è assunto come stato standard di un sistema quello per il quale è $t = 25\,°C$, $p = 1\,atm$, e tutte le specie che lo costituiscono sono nel loro stato di aggregazione e molecolare stabile alle predette condizioni di temperatura e di pressione.

([36]) L'attività di una specie chimica pura è costante a temperatura e pressione costanti, e se tale specie si trova nelle condizioni standard, il valore della sua attività viene posto convenzionalmente unitario: hanno attività unitaria, ad esempio, un cristallo di cloruro di sodio, una quantità di acqua, un pezzo di rame..., nelle loro condizioni standard.

Se a condizioni standard l'attività (a_0) di una specie A, varia (ad es. per passaggio in soluzione) da $a_0 = 1$ a $a = a_A$, il potenziale chimico della specie varia da $\mu^0{}_A$ a μ_A, e si dimostra che esiste la relazione

$$\mu_A = \mu^0{}_A + RT \ln \frac{a_A}{1} \qquad (a)$$

Nel caso che la variazione di attività interessi α moli della specie A, la (a) diventa la (27').

Nella (27') μ^0_A è il valore del potenziale chimico standard, ed è una costante della specie A; μ_A è il valore del potenziale chimico della specie A in uno stato che differisce da quello standard per il valore dell'attività $(a = a_A \neq 1)$.

13 - 18 Il prodotto di solubilità

Consideriamo l'equilibrio esistente nella soluzione satura di un elettrolita in presenza del corpo di fondo a temperatura e a pressione costante:

$$A_\alpha C_{\gamma\,(\text{solido})} + (n + m)\, H_2O \rightleftarrows \alpha A^{-\gamma}{}_{(H_2O)_n} + \gamma C^{+\alpha}{}_{(H_2O)_m} \quad (37) \qquad (28)$$

nel quale $A_\alpha C_\gamma$ è un generico elettrolita che in soluzione dà α anioni $A^{-\gamma}$ e γ cationi $C^{+\alpha}$, idratati.

All'equilibrio nella (28) dovrà essere $\Sigma\mu_{(1^\circ\,\text{membro})} = \Sigma\mu_{(2^\circ\,\text{membro})}$ [10-5] e poiché nel 1° membro compaiono solo il solido puro $A_\alpha C_\gamma$ ed il liquido puro H_2O, il valore di $\Sigma\mu_{(1^\circ\,\text{membro})}$ è costante; deve perciò essere tale anche $\Sigma\mu_{(2^\circ\,\text{membro})}$ e in base alla (27') possiamo quindi scrivere, tralasciando l'indicazione della idratazione degli ioni $A^{-\gamma}$, $C^{+\alpha}$:

$$\alpha\mu_{A^-\gamma} + \gamma\mu_{C^+\alpha} = \alpha\mu^0_{A^-\gamma} + \alpha RT\, ln\, a_{A^-\gamma} + \gamma\mu^0_{C^+\alpha} + \gamma RT\, ln\, a_{C^+\alpha} = costante \quad (29)$$

Poiché α e γ sono coefficienti numerici, ed i valori dei potenziali chimici standard $\mu^0_{A^-\gamma}$, $\mu^0_{C^+\alpha}$ sono costanti, la (29) può scriversi

$$RT\, ln\, (a^\alpha_{A^-\gamma} \cdot a^\gamma_{C^+\alpha}) = cost \qquad (29')$$

La (29') mostra che a temperatura costante è $a^\alpha_{A^-\gamma} \cdot a^\gamma_{C^+\alpha} = cost$; ricordando poi [11-10] che è $a = cf$, si può scrivere

$$a^\alpha_{A^-\gamma} \cdot a^\gamma_{C^+\alpha} = [A^{-\gamma}]^\alpha\, [C^{+\alpha}]^\gamma \cdot f^\alpha_{A^-\gamma} \cdot f^\gamma_{C^+\alpha} = cost \qquad (29'')$$

Per soluzioni estremamente diluite può porsi $f = 1$ e si può scrivere

$$[A^{-\gamma}]^\alpha\, [C^{+\alpha}]^\gamma = K_s \qquad (30)$$

---

(37) Così, ad es., per una soluzione satura di $AgCl$ (in presenza del corpo di fondo) è

$$AgCl_{(\text{solido})} + aq \rightleftarrows Ag^+{}_{aq} + Cl^-{}_{aq}$$

In base alla (30) può darsi la seguente definizione di *prodotto di solubilità* (K_s) :

a temperatura costante e all'equilibrio, nella soluzione satura in presenza di corpo di fondo di un elettrolita assai poco solubile ([38]), il prodotto delle concentrazioni formali degli ioni ([39]) provenienti dalla dissociazione dell'elettrolita, ciascuna concentrazione essendo elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico col quale lo ione compare nella reazione di dissociazione di una formula del sale ([40]), è costante e prende il nome di *prodotto di solubilità* (W. Nernst, 1889).

([38]) La precisazione « assai poco solubile » è concettualmente assai importante. Essa deriva dalle seguenti considerazioni:

a) la (28) richiede che nella soluzione sia presente corpo di fondo, cioè che la soluzione stessa sia satura;

b) la (30) richiede che nella (29") sia $f_{\pm} = 1$, cioè che la soluzione sia assai diluita;

c) perché la soluzione satura di un sale sia assai diluita è ovviamente necessario che il sale sia assai poco solubile (i valori dei *prodotti di solubilità* saranno perciò (tab. 3) sempre assai piccoli).

Per soluzioni sature di sali solubili non può parlarsi quindi di *prodotto di solubilità,* ma in base alla (29"), solo di *prodotto di attività.*

([39]) La determinazione sperimentale dei valori (piccolissimi) delle concentrazioni ioniche in soluzione, necessari per calcolare mediante la (30) il K_s, può farsi con metodi conduttometrici o meglio, come vedremo, con metodi potenziometrici (Cap. 14).

([40]) Si richiama l'attenzione sul fatto che gli esponenti delle concentrazioni degli ioni che compaiono nella espressione del prodotto di solubilità, debbono essere posti uguali ai coefficienti degli ioni stessi nella reazione di dissociazione, e non agli indici con cui essi compaiono nella formula del sale.

Infatti benché nella grandissima maggioranza dei casi i valori degli indici e dei coefficienti stechiometrici dei singoli ioni coincidano, pure possono darsi casi in cui ciò non avviene. Così ad esempio il cloruro mercuroso (calomelano) si dissocia secondo la reazione

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

e pertanto l'espressione del suo prodotto di solubilità è

$$K_s = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2$$

Se venissero assunti come esponenti delle concentrazioni ioniche gli indici secondo cui essi compaiono nel sale (Hg_2Cl_2), si otterrebbe, erroneamente,

$$K_s = [Hg^+]^2\,[Cl^-]^2$$

Così, ad es., i prodotti di solubilità del cloruro d'argento, del fluoruro di piombo, del solfuro di zinco, si indicano:

$$K_{s(AgCl)}^{(t\,°C)} = [Ag^+]\,[Cl^-]\,; \quad K_{s(PbF_2)}^{(t\,°C)} = [Pb^{2+}]\,[F^-]^2\,;$$

$$K_{s(ZnS)}^{(t\,°C)} = [Zn^{2+}]\,[S^{2-}]$$

In tabella 3 sono riportati i valori dei prodotti di solubilità di alcuni elettroliti: tali valori esprimono i limiti di concentrazioni ioniche oltre i quali il sale precipita, ed al di sotto dei quali si mantiene in soluzione.

Tab. 3 — Valore del prodotto di solubilità di alcuni elettroliti a *25 °C*

Elettrolita	K_s	Elettrolita	K_s
HgS	$\sim 10^{-54}$	Ag_2CO_3	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$
Ag_2S	$\sim 2 \cdot 10^{-49}$	Ag_2CrO_4	$9{,}0 \cdot 10^{-12}$
CuS	$\sim 10^{-40}$	$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$
$Fe(OH)_3$	$\sim 1 \cdot 10^{-37}$	$AgCl$	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$
CdS	$\sim 10^{-28}$	$Ba(IO_3)_2$	$6{,}5 \cdot 10^{-10}$
ZnS	$1{,}9 \cdot 10^{-23}$	$CaCrO_4$	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$
Hg_2Cl_2	$2{,}0 \cdot 10^{-18}$	$BaCO_3$	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$CaCO_3$	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$
$Al(OH)_3$	$3{,}7 \cdot 10^{-15}$	PbI_2	$1{,}39 \cdot 10^{-8}$
$Pb(IO_3)_2$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	$CuCrO_4$	$2{,}87 \cdot 10^{-8}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$	$Cu(IO_3)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$AgBr$	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	$AgBrO_3$	$5{,}77 \cdot 10^{-5}$

13 - 19 Applicazioni del prodotto di solubilità

Va richiamata l'attenzione su alcune importanti conseguenze della costanza del valore del prodotto di solubilità:

1) se nella soluzione satura di un sale con prodotto di solubilità K_s (a temperatura t) vengono aggiunti ioni *a comune* con quelli derivanti dalla dis-

sociazione del sale, precipita una certa quantità di questo, che è calcolabile in base all'espressione analitica del K_s ([41])

2) se $A_\alpha C_\gamma$ è un sale poco solubile che si dissocia formando ioni $A^{-\gamma}$ e $C^{+\alpha}$, questi ioni, quale che ne sia la provenienza, non possono coesistere in soluzione in concentrazioni tale che sia

$$[A^{-\gamma}]^\alpha [C^{+\alpha}]^\gamma > K_{s\,(A_\alpha C_\gamma)}$$

Gli ioni $A^{-\gamma}$ e $C^{+\alpha}$ in eccesso rispetto alle concentrazioni consentite dal valore del prodotto di solubilità, precipitano come sale solido $A_\alpha C_\gamma$ ([42])

([41]) Ad esempio: a $25\,°C$ il prodotto di solubilità del cloruro d'argento vale $K_s = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; ciò significa che in una soluzione satura di $AgCl$ in acqua $(AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-)$, a $25\,°C$, è

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$$

e poiché $[Ag^+] = [Cl^-]$ sarà

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \qquad \text{(a)}$$

Se si aggiunge alla soluzione satura di $AgCl$ tanto $NaCl$ da rendere la soluzione ad es. $10^{-2}\,F$ in ioni Cl^-, poiché il valore di K_s si mantiene costante, sarà

$$K_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = [Ag^+] \cdot 10^{-2} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$$

e quindi

$$[Ag^+] = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1{,}56 \cdot 10^{-8}$$

Il significato dell'esempio è il seguente: la solubilità di $AgCl$ in acqua pura è, in base alla (a), $s = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$ *moli/litro*; dopo aggiunta degli ioni Cl^- $([Cl^-] = 10^{-2}\,F)$ l'$AgCl$ rimasto in soluzione è $1{,}56 \cdot 10^{-8}$ *moli/litro*, e quindi l'aggiunta di quella quantità di ioni Cl^- ha fatto precipitare circa il 99,9% dell'$AgCl$ che era in soluzione.

([42]) Se ad esempio (operando a $25\,°C$) ad un litro di soluzione $10^{-4}\,F$ in $AgNO_3$ (sale solubile) si aggiungono 10^{-5} *moli* di $NaCl$ (sale solubile), si forma un precipitato di $AgCl$ perché in una soluzione acquosa non possono coesistere ioni Ag^+ e ioni Cl^- in quantità tale che sia $[Ag^+] \cdot [Cl^-] > 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ (tab. 3).

Nel caso considerato, indicando con x le moli di $AgCl$ che precipita, dovrà essere, nella soluzione,

$$([Ag^+] - x) \cdot ([Cl^-] - x) = 1{,}56 \cdot 10^{-10} \qquad \text{(a)}$$

Dalla (a), per $[Ag^+] = 10^{-4}$ e $[Cl^-] = 10^{-5}$ si ricava: $x = 0{,}83 \cdot 10^{-5}$

Naturalmente è:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = (9{,}17 \cdot 10^{-5}) \cdot (0{,}17 \cdot 10^{-5}) = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$$

3) la conoscenza del valore del K_s di un sale consente di calcolare, in base alla espressione analitica di esso, il valore della solubilità [7-13] del sale stesso ([43]).

13 - 20 Limitazioni nella validità del prodotto di solubilità

L'applicazione a casi pratici del prodotto di solubilità è materia assai meno semplice di quanto non possa essere apparso nella nostra trattazione elementare, principalmente a causa di fenomeni collaterali di complessazione, di idrolisi, di variazione di forza ionica, dei quali diamo ora un brevissimo cenno.

a) *Complessazione*

La presenza di ioni a comune può dar luogo, talvolta, ad effetti del tutto opposti a quelli precedentemente illustrati; ad es. se si aumenta lentamente la concentrazione degli ioni Cl^- in una soluzione di $AgCl$ satura in presenza di corpo di fondo, inizialmente precipita $AgCl$ in accordo con la costanza del valore del K_s, ma continuando ad aumentare la concentrazione degli ioni Cl^- fino a valori assai elevati ($\sim 10\ F$), passa in soluzione non soltanto l'$AgCl$ precipitato per l'iniziale aumento della concentrazione degli ioni Cl^-, ma anche quello che era presente come corpo di fondo, perché si formano ioni complessi (Cap. 28) $AgCl_2^-$, solubili:

$$AgCl_{(s)} + Cl^- \rightleftarrows Ag\,Cl_2^-$$

b) *Idrolisi*

Una frequente complicazione nei calcoli di solubilità di sali poco solubili si ha allorché il sale considerato subisce idrolisi; in tal caso, di norma, la solubilità diventa funzione del pH della soluzione.

([43]) Si voglia ad esempio determinare la solubilità molare a $25\ °C$ dell'Ag_2CO_3, noto che il suo prodotto di solubilità, a $25\ °C$, vale $K = 6{,}15 \cdot 10^{-12}$. Nella soluzione satura di Ag_2CO_3 in presenza di corpo di fondo esiste l'equilibrio

$$Ag_2CO_{3\,(s)} \rightleftarrows 2Ag^+ + CO_3^{2-} \qquad \text{(a)}$$

e quindi

$$[Ag^+]^2\,[CO_3^{2-}] = 6{,}15 \cdot 10^{-12}$$

In base alla dissociazione (a), e indicando con x la solubilità molare del sale, è:

$$(2x)^2 \cdot x = 4x^3 = 6{,}15 \cdot 10^{-12}\,; \qquad x \cong 1{,}16 \cdot 10^{-4}$$

Analoghi procedimenti possono essere seguiti per ogni altro caso.

Ad es. il valore della solubilità (s) del nitrito di argento $(AgNO_2)$ ricavato dalla espressione del suo prodotto di solubilità (K_s)

$$s = \sqrt{K_s} \qquad (K_s = [Ag^+]\,[NO_2^-])$$

sembrerebbe non dipendente dal pH del mezzo. In realtà invece poiché l'acido nitroso è un acido debole $(K_a^{(25°C)} = 4{,}5 \cdot 10^{-4})$ lo ione NO_2^- si idrolizza secondo la

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$$

e la concentrazione dello ione Ag^+ in soluzione (cioè la solubilità dell'$AgNO_2$) non è

$$s = [Ag^+] = [NO_2^-] = \sqrt{K_s}$$

ma

$$s = [Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2] = [NO_2^-]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)^{(44)} \qquad (31)$$

---

(44) Infatti la reazione di idrolisi dello ione NO_2^- è

$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$$

da cui

$$K_i = \frac{[HNO_2]\,[OH^-]}{[NO_2^-]}$$

ed anche

$$[HNO_2] = \frac{K_i\,[NO_2^-]}{[OH^-]} = \frac{\dfrac{K_w}{K_a}\,[NO_2^-]}{\dfrac{K_w}{[H_3O^+]}} = \frac{[H_3O^+]\,[NO_2^-]}{K_a}$$

Pertanto nella soluzione di $AgNO_2$ sarà

$$[Ag^+] = [NO_2^-] + [HNO_2] = [NO_2^-] + [NO_2^-]\,\frac{[H_3O^+]}{K_a} =$$

$$= [NO_2^-]\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)$$

Poiché K_s si mantiene costante, la concentrazione dello ione Ag^+ nella soluzione aumenta con l'aumentare di $[H_3O^+]$, cioè col diminuire del pH.

c) *Variazione della forza ionica*

Aggiungendo alla soluzione satura (in presenza di corpo di fondo) di un sale S poco solubile altri sali, senza ioni a comune con quelli di S, aumenta la *forza ionica* [11-11], il coefficiente di attività di S non può più essere considerato unitario, ed il prodotto di solubilità perde significato ([45]).

([45]) Si noti che l'aggiunta di tali sali agisce in modo assai complesso sulla solubilità del sale S, sulla quale ha due effetti ai quali ora accenneremo: uno che tende a diminuirla e l'altro che tende ad aumentarla.

I sali aggiunti, specie se in elevata quantità, impegnando molte molecole d'acqua per l'idratazione degli ioni, e sottraendo quindi solvente alla soluzione, fanno precipitare una certa quantità del sale S inizialmente presente (questo effetto va sotto il nome di *effetto sale*); d'altra parte però detti sali fanno anche diminuire, come è detto nel testo, il valore del coefficiente di attività del sale S, e poiché per la (29'') deve restare costante il *prodotto di attività* (nota 38), dovranno aumentare i valori delle concentrazioni degli ioni provenienti dal sale S, e quindi la solubilità.

Se le aggiunte di sali sono assai elevate prevale il primo effetto, negli altri casi prevale il secondo: in generale è praticamente impossibile seguire quantitativamente i fenomeni descritti.

14 - Potenziali elettrodici; pile

14-1 Premessa ai capitoli 14 e 15

Ogni reazione di ossidoriduzione spontanea $(\Delta G < 0)$ costituisce, potenzialmente, una sorgente di energia elettrica. E' noto, ad esempio, che il ferro reagisce con ioni rameici secondo la reazione redox

$$Fe + Cu^{2+}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}{}_{(aq)} + Cu \qquad (1)$$

La (1) significa che allorché ioni $Cu^{2+}{}_{(aq)}$ vengono a contatto con ferro, questo cede loro elettroni, neutralizzandoli ed ossidandosi: un tale atto reattivo può essere immaginato come un passaggio di elettroni fra due punti a potenziale diverso: Fe e Cu^{2+}

$$\begin{tikzcd} Fe \arrow[r, bend left, "e"] \arrow[r, bend right, "e"'] & Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu \end{tikzcd} \qquad (1')$$

Durante la reazione redox (1), questi trasferimenti di elettroni avvengono in numero straordinariamente grande, un trasferimento per ogni atto reattivo elementare (1'), ma in modo disordinato, e non sono utilizzabili per produrre energia elettrica ([1]). E' possibile però costruire, e vedremo nel seguito come, un opportuno circuito mediante il quale Fe e ioni Cu^{2+} sono tenuti separati, ed il passaggio di elettroni dal primo ai secondi ha luogo attraverso un conduttore che li collega; in tal caso è possibile ottenere lavoro elettrico dalla reazione ([2]), e quello che abbiamo chiamato « opportuno circuito » costituisce una *pila elettrica* o *pila chimica*, che è quindi un sistema che consente di trasformare energia chimica in energia elettrica ([3]).

([1]) Producono invece calore (calore di reazione).

([2]) Lavoro elettrico può ottenersi inserendo un motore elettrico nel conduttore percorso dagli elettroni che passano dal ferro agli ioni rame, secondo la (1').

([3]) Molti miliardi nel mondo vengono spesi annualmente per ricerche tendenti a realizzare la trasformazione di energia chimica di combustibili convenzionali direttamente in

(segue)

Non esiste soltanto la possibilità di trasformare energia chimica in energia elettrica, ma anche la possibilità inversa. Infatti mediante un campo elettrico applicato dall'esterno si può far percorrere agli elettroni il cammino inverso di quello indicato in (1'): toglierli cioè al *Cu* formato nella (1') e ricondurli agli ioni Fe^{2+} neutralizzandoli, riportando il sistema allo stato iniziale e trasformando così energia elettrica (fornita dall'esterno) in energia chimica ([4]). Questo tipo di operazione prende il nome di *elettrolisi.*

E' appunto su queste trasformazioni energia chimica $\rightleftarrows$ energia elettrica che vertono i due prossimi capitoli sui potenziali elettrodici (Cap. 14) e sull'elettrolisi (Cap. 15).

14-2 Potenziali elettrodici: generalità

Prima di iniziare la trattazione sistematica dell'argomento diamo uno sguardo generale, qualitativo, ai principali fenomeni con esso collegati.

Parlando del legame metallico [2-14] fu detto che gli elettroni di valenza degli atomi del metallo costituiscono un gas (degenere) di elettroni, e che il metallo può considerarsi costituito da un reticolo di ioni statisticamente neutralizzati da questo gas di elettroni in cui sono immersi; orbene, se un metallo, ad esempio una barretta di zinco, viene immerso in acqua, alcuni ioni del metallo abbandonano il reticolo metallico e passano in soluzione idratandosi:

$$Zn + aq \rightarrow Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2e \qquad (2)$$

Di conseguenza lo zinco assume carica negativa per la presenza degli elettroni non più neutralizzati dagli ioni Zn^{2+} che sono passati in soluzione, i quali, a loro volta, impartiscono a questa carica positiva.

---

energia elettrica *(pile a combustione)* saltando il passaggio attraverso l'energia termica ed evitando quindi le relative pesanti limitazioni di resa legate al ciclo di Carnot [3-8]. Una macchina a combustione interna (ogni combustione è una ossidoriduzione) nel caso più favorevole (motore Diesel) raggiunge rese energetiche del 35%: una pila a combustione può sfiorare il 90%. Esistono già oggi pile a combustione fabbricate in piccola serie, ma il loro attuale alto costo ne limita per ora le applicazioni soltanto ad usi particolari, per lo più militari e spaziali.

([4]) La (1) avviene spontaneamente $(\Delta G < 0)$ nel senso $\rightarrow$, e pertanto se essa vuol farsi avvenire in senso contrario $\leftarrow$ $(\Delta G > 0)$, sarà necessario spendere energia (nota 48 di [3-13]).

Si crea così un *doppio strato elettrico* alla interfase acqua-metallo (fig. 1), cioè una differenza di potenziale fra metallo (negativo) e soluzione (positiva). A tal proposito notiamo ancora:

a) la quantità di metallo che passa in soluzione sotto forma di ioni è straordinariamente piccola ([5]), perché il metallo, che diventa progressivamente più negativo, manda in soluzione ioni positivi con sempre maggiore difficoltà;

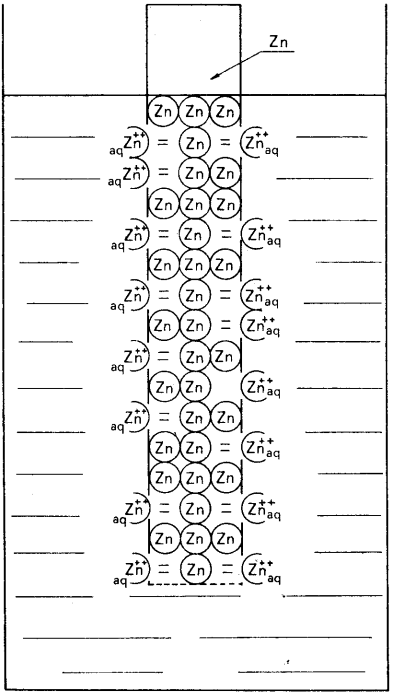


Fig. 1 — Atomi di zinco passano in soluzione come ioni Zn^{2+}, creando un doppio strato elettrico fra elettrodo (−) e soluzione (+).

([5]) La quantità di metallo che passa in soluzione come ione non è dosabile con i metodi analitici convenzionali, anche se dà luogo a sensibili differenze di potenziale. Il *doppio strato elettrico,* infatti, è assimilabile, sia pure con grossolana approssimazione, alle armature di un condensatore la cui capacità *(C)*, misurata sperimentalmente, è dell'ordine di qualche $\mu F/cm^2$ $(1\ \mu F = 10^{-6}\ Farad)$. Poiché le differenze di potenziale *(V)* elettrodo/soluzione sono dell'ordine del volt, la carica del condensatore *(Q)* è dell'ordine di 10^{-6} *coulomb* $(Q = Cv)$ per cm^2. Dato che ad un equivalente di ioni è associata, come si vedrà nel seguito del paragrafo, una quantità di elettricità di *96486 coulomb* (numero di Avogadro × carica dell'elettrone) alla quantità di elettricità 10^{-6} *coulomb* corrispondono $\sim 10^{-11}$ equivalenti, cioè qualche miliardesimo di grammo di metallo.

b) gli ioni (positivi) tendono a rimanere nell'interfase metallo/soluzione per attrazione elettrostatica del metallo (negativo), ma ne vengono rimossi (e sostituiti con ioni positivi del solvente, H_3O^+) per azioni convettive e diffusive nel corpo della fase liquida;

c) la struttura del doppio strato elettrico è di natura dinamica: continuamente atomi del metallo passano in soluzione come ioni, e continuamente ioni si scaricano sul metallo trasformandosi di nuovo in atomi neutri; all'interfase metallo/soluzione esiste quindi un equilibrio

$$Me^{n+} + ne \rightleftarrows Me \quad ^{(6)} \qquad (2')$$

nel quale *Me* è l'*elettrodo* metallico, Me^{n+} lo ione che passa in soluzione, ed *ne* gli *n* elettroni che rimangono nel metallo e lo caricano negativamente: quanto più l'equilibrio (2) è spostato verso sinistra tanto maggiore risulta la differenza di potenziale fra il metallo (−) e la soluzione (+).

Se il metallo è immerso in acqua pura, l'equilibrio (2') è continuamente alterato dalle incontrollate azioni diffusive e convettive cui si è già accennato; esso si stabilizza invece rapidamente se il metallo è immerso in una soluzione contenente già ioni del metallo stesso.

Raggiunto l'equilibrio (2') il valore della differenza di potenziale elettrico (d.d.p.) fra elettrodo e soluzione, dovuta agli ioni Me^{n+} passati in soluzione ed agli elettroni rimasti nel metallo, si mantiene costante (tale valore, come si vedrà nel seguito, è funzione della concentrazione ionica della soluzione oltre che della natura del metallo).

Non è possibile misurare sperimentalmente il valore della d.d.p. fra elettrodo e soluzione perché ogni apparecchio adatto a tali misure deve essere inserito nel circuito mediante due conduttori (i fili terminali) dei quali uno viene posto a contatto con l'elettrodo metallico immerso nella soluzione, e l'altro, diret-

(6) A questo scambio dinamico di elettroni fra il metallo e gli ioni da esso provenienti, presenti nella soluzione, corrisponde una *densità di corrente* (detta *corrente di scambio*) nel senso elettrodo → soluzione, ed una uguale nel senso opposto; le due densità di corrente si annullano, e nel complesso non esiste passaggio di corrente evidenziabile. Questa osservazione è assolutamente analoga a quella fatta a proposito delle velocità di reazione « verso destra » e « verso sinistra » in una reazione all'equilibrio (nota 4 di [8-2] e cap. 9).

tamente o indirettamente, deve venire a contatto con la soluzione. Questo secondo contatto crea un'altra interfase metallo/soluzione, e la d.d.p. indicata dall'apparecchio misura così la differenza fra i potenziali dei due metalli immersi nella soluzione, ma non ci fornisce ovviamente alcuna indicazione sul valore di ciascuno di essi (7).

Dall'impossibilità di misurare il potenziale che il singolo elettrodo assume rispetto alla soluzione in cui è immerso consegue che ogni misura di potenziale, in elettrochimica, dovrà farsi fra due elettrodi, uguali o diversi, immersi nelle opportune soluzioni e opportunamente collegati.

Il sistema costituito dai due elettrodi e dalle due soluzioni separate fra loro da un setto poroso, prende il nome di pila elettrica ed ha una straordinaria importanza teorica e pratica. Delle pile elettriche si tratterà con dettaglio nel seguito; per ora diamo soltanto un'idea generale, qualitativa, del loro meccanismo di funzionamento. In fig. 2 è rappresentata una delle tante pile possibili, costituita da un lamina di zinco immersa in una soluzione contenente disciolto un sale di zinco e da una lamina di rame immersa in una soluzione contenente disciolto un sale di rame (le due soluzioni, ad es. di stessa attività, sono separate da un setto poroso che ne impedisce il rapido mescolamento, pur consentendo il passaggio degli ioni cioè la continuità del circuito elettrico).

Lo zinco è un metallo che (ceteris paribus) manda in soluzione ioni Zn^{2+} in quantità maggiore di quanto il rame non mandi in soluzione ioni Cu^{2+}: pertanto nella nostra pila l'elettrodo di zinco sarà negativo (cioè più ricco di elettroni) rispetto a quello di rame (8). Se ora i due elettrodi vengono collegati mediante un conduttore esterno, passano elettroni dall'elettrodo di zinco a quello

(7) Vedremo che questa impossibilità di misurare il potenziale di un singolo elettrodo costringe ad adottare un *elettrodo di riferimento* al quale viene attribuito convenzionalmente un valore zero di potenziale, e rispetto al quale si misura poi il potenziale di ogni altro elettrodo.

(8) A proposito della differenza di potenziale che esiste fra gli elettrodi di una pila, va fatta una importante precisazione: il valore di tale differenza di potenziale è funzione della resistenza del circuito percorso dalla corrente (legge di Ohm: $e = ir$), e varia al variare del valore della predetta resistenza (ad es. della « resistenza esterna » di fig. 2).

Si definisce *forza elettromotrice (f.e.m.)* di una data pila la d.d.p. massima che può esistere tra i due elettrodi di quella pila, cioè quella che corrisponde ad una resistenza infinita del circuito (« circuito aperto »), e quindi ad un passaggio di corrente nullo. Per una stessa pila, quindi, possono esistere infiniti valori della d.d.p. (corrispondenti agli infiniti valori che può assumere la resistenza del circuito), ma un solo valore della f.e.m.

La d.d.p. è soltanto un dato sperimentale, la f.e.m., come vedremo, è anche un dato termodinamico.

di rame; qui però essi cessano di esistere come elettroni in eccesso perché neutralizzano ioni Cu^{2+} della soluzione che si trovano a contatto con l'elettrodo di rame e che diventano atomi neutri che si depositano sull'elettrodo stesso (fig. 2). Lo zinco, al quale sono stati sottratti elettroni, manda in soluzione altri ioni Zn^{2+} per reintegrare gli elettroni perduti, ma anche questi nuovi elettroni passano nell'elettrodo di rame, e così via.

Pertanto nel conduttore esterno circola una corrente di elettroni, nel senso indicato dalla freccia in fig. 2, e se su tale conduttore viene inserito ad es. un motore elettrico, questo ruota ed il sistema compie lavoro.

Vediamo, per ora qualitativamente, come questo lavoro venga compiuto a spese dell'energia chimica del sistema che si trasforma in energia elettrica, e come tale possibilità di compiere lavoro cessi allorché il sistema abbia raggiunto lo stato di equilibrio.

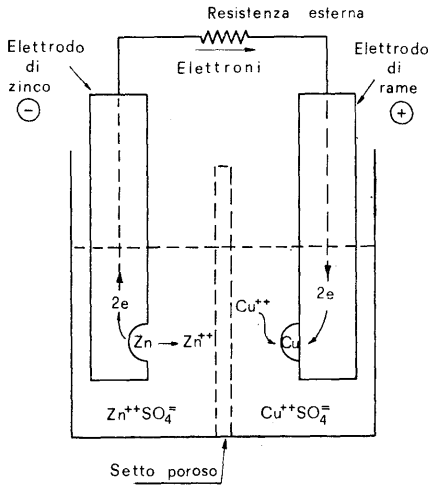


Fig. 2 — Schema di funzionamento di una pila elettrica (Pila Daniell).

Il flusso di elettroni dall'elettrodo di zinco a quello di rame, che inizia nell'istante in cui il circuito viene chiuso, turba gli equilibri (rappresentati ciascuno dallo schema generale (2')) che preesistevano ai due elettrodi e che possiamo scrivere

$$\text{(elettrodo } -) \qquad Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn \qquad (3)$$

$$\text{(elettrodo } +) \qquad Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu \qquad (4)$$

e si hanno i seguenti fenomeni:

1) elettroni (che migrano all'elettrodo positivo) vengono sottratti all'equilibrio (3), che si sposta quindi verso sinistra producendone altri mediante continua formazione e passaggio in soluzione di ioni Zn^{2+}:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (3')$$

2) elettroni giungono (attraverso il circuito esterno) all'elettrodo di rame, positivo, ove alterano l'equilibrio (4) che si sposta verso destra, consumando elettroni mediante la neutralizzazione di ioni rame contenuti nella soluzione ed a contatto con l'elettrodo:

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (4')$$

Le (3') (4'), sommate membro a membro, possono scriversi

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad (5)$$

e la (5) esprime la reazione che avviene nella pila e che costituisce la «pompa» che fa circolare gli elettroni nel circuito: la pila di fig. 2 realizza la reazione di ossidoriduzione (5) facendo avvenire separatamente e contemporaneamente le due semireazioni che la costituiscono [2-20].

E' l'energia chimica prodotta da questa reazione che si trasforma in energia elettrica. Allorché la reazione (5) ha raggiunto l'equilibrio $(Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu)$ il sistema non è più in grado di compiere lavoro $(\Delta G = 0)$, e la « pompa » si arresta: la pila è « scarica ».

Dopo questo sguardo d'insieme ai fenomeni collegati con l'insorgere di un potenziale elettrico all'interfase metallo/soluzione, iniziamo ora lo studio quantitativo di essi.

14-3 Termodinamica della trasformazione energia chimica → energia elettrica. Equazione di Nernst

E' stato accennato nelle pagine precedenti alla possibilità di trasformare la energia chimica legata ad una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica, ed è stato anche illustrato qualitativamente il meccanismo di tale trasformazione: vogliamo ora dare al fenomeno basi quantitative.

Si è visto a suo tempo ((26) di [3-13]) che il lavoro utile che un sistema

può compiere durante una trasformazione reversibile è dato dalla diminuzione della sua energia libera

$$-\Delta G = L_{\text{utile}} \tag{6}$$

e che allorché tale diminuzione si arresta, cioè allorché è raggiunto l'equilibrio *($\Delta G = 0$)*, il sistema non è più in grado di compiere lavoro.

Una forma di *lavoro utile* è il lavoro elettrico, che è espresso dal prodotto di una quantità di elettricità per una differenza di potenziale; diciamo subito che l'unità di quantità di elettricità usata in elettrochimica è pari ad una mole di elettroni *(96.486 coulomb)*, ed è la quantità di elettricità legata ad un equivalente di ioni e ad un equivalente di specie chimica ossidante o riducente [4-15]; tale quantità di elettricità prende il nome di *faraday* e viene indicata con la lettera F (9); orbene, se n faraday passano da un elettrodo ad un altro, ed è E il valore in volt (10) della forza elettromotrice fra essi (11), il lavoro elettrico compiuto (lavoro utile) è dato da

$$L_{\text{utile}} = nFE \tag{7}$$

e dalle (6) e (7) si ha

$$-\Delta G = nFE \tag{8}$$

(9) La carica elettrica corrispondente ad un faraday, cioè ad una mole di elettroni, è data dal prodotto del numero di Avogadro per la carica dell'elettrone: $1\,F = 6{,}0226 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}6023 \cdot 10^{-19}$ *coulomb*.

In realtà questo prodotto dà *96500 coulomb,* ma si è preferito adottare il valore *96486,* determinato sperimentalmente, perché più attendibile; del resto la differenza fra i due valori non è rilevante in pratica.

(10) Fra due punti esiste la differenza di potenziale di 1 volt, se al passaggio della quantità di elettricità di un coulomb dall'uno all'altro corrisponde il lavoro di 1 joule.

(11) E' stato detto (nota 8) che la f.e.m. è la d.d.p. che si ha fra due elettrodi di una pila quando fra essi non passa corrente; ora si parla di f.e.m. fra due elettrodi fra i quali passa un certo numero di coulomb. Per spiegare questa discordanza occorre fare alcune considerazioni strettamente analoghe a quelle fatte a proposito del lavoro reversibile di un sistema [3-3]. Si deve cioè ammettere che fra i due elettrodi passi una corrente di intensità infinitesima, tale cioè da non turbare in modo sensibile gli equilibri (3) (4) su essi esistenti, e che tale passaggio di corrente abbia carattere di reversibilità, cioè che variando di un infinitesimo in più o in meno il potenziale di ciascun elettrodo, il senso di passaggio della corrente si inverta. In pratica si considerano soddisfatte queste condizioni se la corrente che passa, pur non essendo infinitesima, è di piccolissima intensità (dell'ordine del $\mu A/cm^2$; $1\,\mu A = 10^{-6}$ *ampere*).

La (8) mette in relazione la variazione di energia libera durante lo svolgersi di una reazione di ossidoriduzione con il lavoro elettrico ottenibile dalla reazione stessa.

In base a quanto visto a suo tempo ([12]), la variazione di energia libera legata ad una qualsivoglia reazione, nel caso nostro di ossidoriduzione,

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D \tag{9}$$

è data dalla espressione

$$\Delta G = - RT \, ln \, K + RT \, ln \, \frac{[C]^{\gamma} \, [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \, [B]^{\beta}} \tag{10}$$

Va notato che il termine frazionario sotto logaritmo che compare nella (10) (e che indicheremo con J) ha la stessa forma della costante di equilibrio (K) della reazione (9), solo che i valori delle concentrazioni $[C]$, $[D]$, $[A]$, $[B]$ si riferiscono a un certo istante, durante lo svolgersi della reazione, e non sono quelli che si hanno all'equilibrio; man mano che la reazione procede essi vanno naturalmente avvicinandosi ai valori che assumeranno all'equilibrio, raggiunto il quale sarà $K = J$, cioè anche $\Delta G = 0$.

Combinando (8) e (10) e sostituendo, per generalizzare, alle concentrazioni $[A]$, $[B]$ ... le attività a_A, a_B ... ([13]), si ottiene:

$$E = \frac{RT}{nF} \, ln \, K - \frac{RT}{nF} \, ln \, \frac{a_C^{\gamma} \, a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} \, a_B^{\beta}} \tag{11}$$

L'equazione (11) va sotto il nome di *equazione di Nernst* (1889), e consente di calcolare, ad un certo istante e ad una certa temperatura la *forza elet-*

([12]) Sappiamo [9-2] che per la generica reazione (9) possiamo scrivere la relazione

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \, ln \, \frac{[C]^{\gamma} \, [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \, [B]^{\beta}}$$

che in base alla (8) di [9-2] diventa appunto la (10).

([13]) Occorre ricordare che la costante di equilibrio di una reazione può esprimersi in funzione delle concentrazioni soltanto per valori di queste tanto piccoli da poter considerare il coefficiente di attività di valore quasi unitario [11-12], e quindi concentrazione $\cong$ attività (sistemi ideali). Nel caso più generale, di sistemi non ideali, la costante di equilibrio viene espressa in funzione delle attività.

tromotrice (f.e.m.) che può essere generata da una reazione di ossidoriduzione (9), nota la costante di equilibrio della reazione a quella temperatura e le attività dei costituenti a quell'istante.

Nella (11) l'espressione $\frac{RT}{nF} \ln K$, a temperatura costante e per una certa reazione, ha un valore costante; indicando questo con E_0 ([14]), la (11) può scriversi

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \qquad (12)$$

od anche ([15]), a *25 °C*,

$$E = E_0 - \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_C^{\gamma} a_D^{\delta}}{a_A^{\alpha} a_B^{\beta}} \qquad (12')$$

La (12) mostra che la f.e.m. di una determinata pila è funzione del valore delle attività delle specie chimiche che prendono parte alla reazione; se tali attività hanno tutte valore unitario, la (12) diventa $E = E_0$, ove E_0 è, per definizione, la *f.e.m. standard* della pila.

L'equazione (12), *equazione di Nernst,* ha grande importanza in chimica, e noi ci serviremo assai frequentemente di essa nel seguito.

14-4 Potenziale di un semielemento

La (12), che esprime la f.e.m. di una pila basata su una reazione redox, cioè la differenza fra i potenziali dei due semielementi che la costituiscono (mi-

---

([14]) $E_0 = \frac{RT}{nF} \ln K$ è, per una reazione, costante a temperatura costante, perché R, F, K sono ovviamente costanti, ed n, numero di elettroni scambiati in quella determinata reazione redox, è anch'esso costante; questa relazione mostra che il valore della costante di equilibrio K di una reazione redox può calcolarsi in base alla conoscenza di E_0: su questo argomento si tornerà nel seguito [14-19].

([15]) Ricordando che: $R = 8{,}314$ *joule*; $F = 96486$ *coulomb*; $\ln = 2{,}3026 \log$, e fissando $t = 25\,°C$ $(T = 298{,}16\,°K)$, si può scrivere

$$\frac{RT}{nF} \ln = \frac{8{,}314 \cdot 298{,}16}{n\ 96486} \cdot 2{,}3026 \log = \frac{0{,}0591}{n} \log$$

surata a circuito aperto: v. nota 8), è applicabile anche al potenziale di ciascuno di essi, singolarmente ([16]). Indicando pertanto un generico semielemento ([17]) con

$$\alpha\, ox + ne \rightleftarrows \beta\, rid$$

il relativo potenziale sarà dato, in base alla (12'), dalla

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a^{\alpha}_{ox}}{a^{\beta}_{rid}} \qquad (13)$$

Se il semielemento è costituito da un elettrodo del metallo *Me* immerso in una soluzione contenente ioni Me^{n+}, la (13) può essere semplificata tenendo conto che a_{rid}, che rappresenta il valore dell'attività del metallo, cioè di un solido puro, è costante (nota 36 di [13-17]; a_{rid} può essere così inglobato nel valore di E_0, e la (13) diventa

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log a_{Me^{n+}} \qquad (14)$$

Infine se $a_{Me^{n+}} = 1$, la (14) diventa $E = E_0$: si definisce *potenziale standard* (E_0) di un semielemento il potenziale assunto dall'elettrodo immerso in

([16]) Si applichi la (12'), ad es., alla reazione redox (5) ($Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$): a 25 °C è

$$E = E_0 - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}} \cdot a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}} \cdot a_{Zn}} \qquad (a)$$

Ponendo la costante E_0 uguale alla differenza di due costanti E_{0_1}, E_{0_2} la (a) può scriversi come differenza di due termini

$$E = \left[E_{0_1} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}}\right] - \left[E_{0_2} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}\right]$$

ciascuno dei quali ha la stessa forma della (12'); tali termini rappresentano i potenziali relativi alle semireazioni ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$; $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$) che generano il potenziale in ciascuno dei semielementi della pila.

([17]) Scrivendo la reazione relativa ad un semielemento *ox* oppure *rid* all'equilibrio, va tenuta presente la convenzione (europea) di scrivere costantemente a sinistra la forma ossidata e gli elettroni, che compaiono quindi sempre col segno +; negli U.S.A. prevale la convenzione opposta (forma ossidata a destra), e nei testi americani i potenziali dei vari semielementi compaiono quindi frequentemente con segni opposti a quelli riportati nei testi europei.

una soluzione ad attività unitaria dei suoi ioni (a *25 °C* e *1 atm* di pressione), misurato rispetto al potenziale di un adatto elettrodo di riferimento (nota 7).

Dopo questi cenni generali sul valore del potenziale di un singolo semielemento illustriamo ora alcuni particolari semielementi scelti fra i più significativi.

Premettiamo che esistono semielementi nei quali l'elettrodo prende parte alla reazione che genera il potenziale del semielemento stesso, e semielementi nei quali l'elettrodo, pur assumendo un definito valore di potenziale, resta estraneo alla reazione. Diamo di seguito alcuni esempi di semielementi del primo e del secondo tipo.

14-5 Elettrodo di idrogeno *(semielemento in cui l'elettrodo prende parte alla reazione)*

Gli elettrodi incontrati finora erano sempre costituiti da un metallo; possono però realizzarsi anche elettrodi costituiti da gas, facendo adsorbire ([18]) il gas su un metallo inerte, per lo più platino, la cui superficie, resa spugnosa con particolari procedimenti (platino platinato) ([19]), è in grado di adsorbire facilmente il gas. Se in una soluzione acquosa (contenente ioni H_3O^+) viene immersa

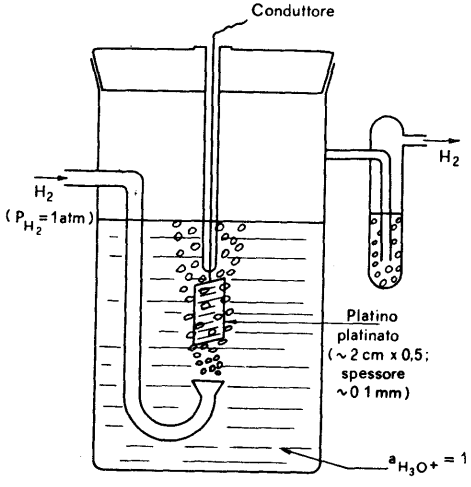


Fig. 3 — Elettrodo standard di idrogeno.

([18]) Circa il significato del verbo « adsorbire » v. [16-10].

([19]) Un elettrodo di platino platinato è costituito da una laminetta o da un filo di platino liscio (superficie *0,5 ÷ 1 cm²*), su cui è stato depositato, per via elettrolitica, uno strato aderente di sottilissima polvere di platino *(nero di platino)*.

una laminetta di platino platinato e attorno ad essa si fa gorgogliare idrogeno gassoso (fig. 3), la lamina adsorbe H_2, se ne ricopre, e si comporta come se fosse un *elettrodo di idrogeno* ([20]); pertanto il platino funge essenzialmente da conduttore e da sostegno del vero elettrodo attivo, che è rappresentato dall'idrogeno adsorbito.

La reazione redox di un elettrodo di idrogeno è

$$2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O + H_2$$

ed applicando ad essa la (13) si ha

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a^2_{H_3O^+}}{a^2_{H_2O} \cdot a_{H_2}} \qquad (15)$$

Poiché il valore dell'attività di un liquido puro a condizioni standard viene posto convenzionalmente uguale all'unità (nota 36 di [13-17]), la (15) può scriversi

$$E = E_0 + 0{,}059 \log \frac{a_{H_3O^+}}{a^{1/2}_{H_2}} \qquad (16)$$

Se la soluzione in cui è immerso il platino platinato è ad attività unitaria di ioni H_3O^+, e l'idrogeno gorgoglia alla pressione di 1 atmosfera ([21]), la (16) diventa

$$E = E_0$$

Ponendo per convenzione $E_0 = 0$ volt, ad ogni temperatura, diremo: l'elettrodo standard di idrogeno, a potenziale convenzionalmente zero ad ogni temperatura, è costituito (fig. 3) da una lamina di platino platinato ([22]) immersa in

([20]) Se attorno alla lamina si fosse fatto gorgogliare cloro, si sarebbe ottenuto un *elettrodo di cloro,* e così via.

([21]) L'attività di un gas viene assunta unitaria a pressione $p = 1$ *atm.* Per pressioni non superiori a qualche atmosfera pressione ed attività del gas possono considerarsi proporzionali.

([22]) L'elettrodo di platino platinato è costituito, usualmente, da una laminetta di platino platinato di $\sim 1{,}5$ *cm* $\times \sim 0{,}5$ *cm* e di spessore $\sim 0{,}2$ *mm,* oppure da un filo di platino platinato, del diametro di $2 \div 5$ decimi di millimetro e della lunghezza di $1 \div 3$ cm, per lo più avvolto a spirale.

una soluzione contenente ioni H_3O^+ ad attività unitaria, e lambita da una corrente di idrogeno gassoso che gorgoglia alla pressione $p = 760\ mm$ (e che mantiene atmosfera di idrogeno, alla stessa pressione, al di sopra della soluzione).

L'elettrodo standard di idrogeno è usato come elettrodo di riferimento (nota 7) nelle misure di potenziali elettrochimici.

14 - 6 Elettrodi metallici *(semielementi in cui l'elettrodo prende parte alla reazione)*

Per quanto riguarda gli elettrodi metallici si può ripetere tutto quanto si è detto sugli elettrodi a gas, giacché non esiste alcuna differenza concettuale fra i due tipi di elettrodo.

Si consideri ad esempio un elettrodo costituito da rame metallico immerso in una soluzione contenente ioni rameici ad attività $a_{Cu^{2+}}$; la reazione redox dell'elettrodo è

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu \tag{17}$$

ed il relativo potenziale, in base alla (13), è

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} \tag{17'}$$

Poiché l'attività di un solido puro a condizioni standard è posta convenzionalmente uguale alla unità (nota 36 di [13-17]), la (17') può scriversi:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \log a_{Cu^{2+}}$$

Anche in questo caso, come nel precedente, se $a_{Cu^{2+}} = 1$, è

$$E = E_0$$

Pertanto il potenziale di un elettrodo di rame immerso in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} ad attività unitaria e a condizioni standard è il *potenziale standard del rame.*

14-7 Elettrodo di platino per la misura del potenziale di un sistema redox *(semielemento in cui l'elettrodo non prende parte alla reazione)*

Un semielemento di questo tipo è costituito da un elettrodo inerte (di norma platino) immerso nella soluzione contenente il sistema redox; un filo o una laminetta di platino immerso in una soluzione contenente ioni Fe^{2+} ed Fe^{3+} fra i quali esiste l'equilibrio redox

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+} \qquad (18)$$

costituisce un esempio di elettrodo che *non prende parte alla reazione redox.*

L'equilibrio (18), come ogni equilibrio chimico, è un equilibrio dinamico e in una soluzione contenente ioni Fe^{3+} e ioni Fe^{2+} continuamente ioni Fe^{2+} si ossidano a Fe^{3+} e continuamente ioni Fe^{3+} si riducono a Fe^{2+}, con un passaggio continuo di elettroni fra gli ioni [23].

La superficie dell'elettrodo inerte (di platino) immerso nella soluzione nella quale esiste l'equilibrio (18) è a contatto con ioni Fe^{2+} e con ioni Fe^{3+}, ed in base alla (18) stessa gli ioni Fe^{2+} tendono a cedere elettroni al metallo

---

[23] Il meccanismo del passaggio di tali elettroni dalla forma rid alla forma ox, in un generico equilibrio *redox* di cui la (18) è un caso particolare, non è del tutto certo. Molti dati sperimentali sono favorevoli all'ammissione che tali elettroni passino da una forma all'altra attraverso una catena più o meno lunga di molecole d'acqua orientate, e legate con legame idrogeno, che unisce i due ioni idratati.

Uno schema accettabile potrebbe essere il seguente: si ammetta che nella sfera di idratazione di uno degli ioni ferro dell'equilibrio (18) esista almeno uno ione OH^- od H_3O^+: in tal caso, indicando soltanto le molecole H_2O e lo ione (ad es. OH^-) che interessano, si avrebbe:

$$(Fe^{2+})\ \begin{array}{c} H \\ | \\ O-H\ldots \end{array} \left(\begin{array}{c} H \\ | \\ O-H \end{array} \right)_{\text{orient.}} \ldots \begin{array}{c} H^{(-)} \\ | \\ O \end{array} \quad (Fe^{3+}) \rightleftarrows$$

$$\leftrightarrows \quad (Fe^{3+})\ \begin{array}{c} H^{(-)} \\ | \\ O\ldots \end{array} \left(\begin{array}{c} H \\ | \\ H-O \end{array} \right)_{\text{orient.}} \ldots \begin{array}{c} H \\ | \\ H-O \end{array} \quad (Fe^{2+})$$

In realtà sarebbe quindi un atomo H quello che, muovendosi con un meccanismo analogo a quello accennato nella nota 27 di [11-8] lungo la catena di molecole d'acqua orientate che unisce i due ioni, trasporterebbe l'elettrone dallo ione Fe^{2+} $(Fe_{aq}{}^{2+})$ allo ione Fe^{3+} $(Fe_{aq}\,OH^{2+})$.

(rendendolo negativo) e gli ioni Fe^{3+} tendono a sottrarre elettroni dal metallo (rendendolo positivo); in tali condizioni il metallo assume un potenziale che è funzione della attività delle due specie ioniche ([24]) e che è dato, applicando l'equazione di Nernst (13) all'equilibrio (18), dalla relazione

$$E = E_0 + 0{,}059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (18')$$

Se è $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = 1$, a condizioni standard la (18') diventa

$$E = E_0$$

ed E_0, come nei casi precedenti, è il *potenziale standard* della coppia redox Fe^{3+}/Fe^{2+}.

14 - 8 Potenziali di sistemi redox costituiti da più di due specie chimiche

Finora abbiamo sempre considerato reazioni redox del tipo $ox + ne \rightleftarrows rid$, ma possono incontrarsi casi di semielementi basati su reazioni meno semplici, come ad esempio

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O \qquad (19)$$

Nella (19) la *forma ridotta* è Mn^{2+} ma la *forma ossidata* non è MnO_4^-, bensì $MnO_4^- + 8H_3O^+$ perché solo in presenza di ioni idronio lo ione permanganico è in grado di ridursi ad Mn^{2+} secondo la (19). Pertanto il potenziale del semielemento, in base alla (13), è

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{a_{MnO^-_4} \cdot a^8_{H_3O^+}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad (19')$$

([24]) Elettrodi di questo tipo si comportano come *sonde elettriche*: assumono cioè il potenziale della soluzione in cui sono immersi, senza prendere parte alla reazione redox che genera tale potenziale.

La (13) può scriversi, in modo più generale,

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{\text{(membro di sinistra)}}}{a_{\text{(membro di destra)}}} \quad (^{25}) \qquad (20)$$

intendendo che la semireazione sia scritta, secondo la convenzione europea (nota 17), con la forma ossidata nel membro di sinistra. Questo esempio mostra che il *pH* della soluzione può avere in certi casi notevole influenza sul potenziale del semielemento; casi analoghi a quello illustrato sono, ad esempio,

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$$

$$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftarrows NO + 6H_2O$$

14 - 9 Pile elettrochimiche

E' stato detto più volte che non è possibile misurare sperimentalmente il potenziale di un semielemento, cioè la d.d.p. fra elettrodo e soluzione in cui è immerso (nota 7), ma che si può soltanto misurare la d.d.p. fra due elettrodi di due semielementi opportunamente accoppiati a costituire una pila.

Questa limitazione non è però eccessivamente restrittiva, perché, come vedremo, ciò che interessa maggiormente è conoscere le *differenze di potenziale* piuttosto che i valori assoluti di esso: interessa cioè poter confrontare fra loro sistemi diversi o stati diversi dello stesso sistema, piuttosto che conoscere singoli stati fine a se stessi ([26]); questi confronti vengono fatti mediante misure di f.e.m. di pile elettrochimiche.

Le pile elettrochimiche si dividono in due classi: *pile chimiche* (basate sulla trasformazione in energia elettrica della variazione di energia libera dovuta ad una reazione redox) e *pile di concentrazione* (basate sulla trasformazione in

([25]) Le forme abbreviate $a_{\text{(membro di sinistra)}}$ $a_{\text{(membro di desrta)}}$ stanno ad indicare il prodotto delle attività delle specie chimiche che compaiono nel membro indicato, ciascuna elevata ad un esponente pari al coefficiente stechiometrico.

([26]) Anche per quanto riguarda l'energia interna o l'energia libera (Cap. 3) si è incontrata a suo tempo una situazione assolutamente analoga: non sono noti i valori assoluti di queste grandezze, ma solo differenze fra di essi; si è visto però che ciò non rappresenta una limitazione per la termodinamica.

energia elettrica della variazione di energia libera legata a variazioni di concentrazione: $\Delta G_{\text{mescol.}}$ [7-17]).

14 - 10 Pile chimiche

Abbiamo esaminato, nei paragrafi precedenti, semielementi con elettrodi a gas, con elettrodi metallici e con elettrodi inerti immersi in soluzioni contenenti sistemi redox; una pila chimica è formata dall'accoppiamento di due qualsiasi dei semielementi descritti, costituiti da sistemi redox diversi.

Una pila viene convenzionalmente indicata con lo schema seguente, nel quale le linee singole rappresentano le interfasi elettrodo-soluzione, e la linea doppia rappresenta il contatto elettrolitico fra le soluzioni in cui sono immersi i due elettrodi:

$$\begin{array}{c|c||c|c} \textit{elettrodo}_1 & \textit{soluzione}_1 & \textit{soluzione}_2 & \textit{elettrodo}_2 \\ & \textit{attività}_1 & \textit{attività}_2 & \end{array}$$

Ad esempio:

a) la pila costituita da un semielemento standard [14-5] di idrogeno accoppiato con un semielemento costituito da una lamina di Ag immersa in una soluzione di attività $a = 0{,}02\ F$ di $AgNO_3$, si indica

$$\begin{array}{c|c||c|c} Pt_{(H_2)} & H_3O^+ & Ag^+ & Ag \\ (p_{H_2} = 1\ atm) & (a_{H_3O^+} = 1) & (a_{Ag^+} = 0{,}02) & \end{array}$$

b) la pila realizzata accoppiando due semielementi redox costituiti l'uno da un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente un sale stannoso ed un sale stannico ad attività a_1 ed a_2, e l'altro da un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente un sale ferroso ed uno ferrico ad attività a_3 ed a_4, si indica

$$\begin{array}{c|cc||cc|c} Pt & Sn^{2+} & (a_1) & Fe^{2+} & (a_3) & Pt \\ & Sn^{4+} & (a_2) & Fe^{3+} & (a_4) & \end{array}$$

etc.

Il segno // rappresenta, in pratica, o un *setto poroso* che separa le due soluzioni (v. fig. 2) oppure un *ponte salino* (v. fig. 4a), costituito da un tubo di vetro di forma opportuna contenente una soluzione elettrolitica *(KCl, KNO_3, ...)*, liquida o gelificata con speciali gelatine, che pescando con gli estremi nelle soluzioni dei due semielementi chiude il circuito interno della pila pur mantenendo separate le soluzioni stesse (se le soluzioni dei due semielementi fossero a contatto diretto fra loro, esse si mescolerebbero assai rapidamente, causando incontrollabili modificazioni negli equilibri elettrodici).

Il dato di maggiore importanza di una pila, come si è già accennato, è il valore della sua f.e.m., cioè della differenza di potenziale fra i suoi elettrodi misurata senza passaggio di corrente che alteri gli equilibri presenti agli elettrodi stessi; tale misura viene effettuata o con il metodo di Poggendorf (potenziometri *a filo* o *a valvole*) o con sistemi elettrometrici a valvole o a quadranti ([27]).

La f.e.m. *(E)* di una pila costituita dai semielementi *A*, *B*

$$ox_A + ne \rightleftarrows rid_A$$

$$ox_B + ne \rightleftarrows rid_B$$

([27]) Il metodo di Poggendorf è basato sul fatto che in un circuito costituito da due sorgenti di elettricità con f.e.m. uguali, collegate in opposizione (fig. a), non c'è passaggio di corrente; per effettuare una misura di f.e.m. con tale metodo è necessario disporre di una sorgente di elettricità la cui f.e.m. sia variabile con continuità e nota (il potenziometro); questa viene collegata in opposizione con la f.e.m. non nota, e in serie, nel collegamento, è posto un galvanometro. Variando opportunamente la f.e.m. fornita dal potenziometro, si porta il galvanometro a segnare lo zero di corrente: in queste condizioni non c'è passaggio di corrente e la f.e.m. non nota è uguale alla f.e.m., nota, in opposizione. La scelta di un metodo o di un altro per la misura della f.e.m. di una pila è essenzialmente condizionata dalla resistenza interna di questa, perché per evitare sensibili errori è necessario che la resistenza interna della pila sia quanto più possibile minore di quella dello strumento con cui si effettua la misura della f.e.m. Così per pile con resistenza interna fino a $\sim 10^4\,\Omega$ si usa il potenziometro a *filo*, fino a $\sim 10^7\,\Omega$ il potenziometro a *valvole*, per resistenze maggiori i sistemi elettrometrici.

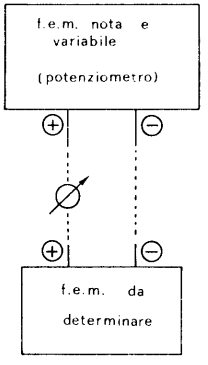


Fig. a

Oggi si costruiscono ottimi voltmetri elettronici con resistenze di ingresso fino a 10^{14} ohm, che consentono determinazioni di f.e.m. a lettura diretta su scala, con sensibilità dell'ordine dei microvolt $(1\,\mu V = 10^{-6}\,V)$.

i cui potenziali indichiamo con ([28])

$$E_A = E_{0_A} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{(ox_A)}}{a_{(rid_A)}}$$

$$E_B = E_{0_B} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{(ox_B)}}{a_{(rid_B)}}$$

è data, se è $E_A > E_B$ (cioè l'elettrodo del semielemento A è il polo positivo della pila), dalla

$$E = E_A - E_B = E_{0_A} - E_{0_B} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{(ox_A)}\, a_{(rid_B)}}{a_{(rid_A)}\, a_{(ox_B)}} \qquad (21)$$

La (21), analoga alla (12'), consente di calcolare la f.e.m. di una pila, se sono noti i valori dei potenziali standard dei semielementi e delle attività delle specie chimiche che la costituiscono, e consente ovviamente il calcolo di ogni grandezza che compaia in essa come unica incognita.

Vediamo ora qualche caso di utilizzazione della (21), ad esempio nei riguardi delle tre pile schematizzate nelle figg. 4a, 4b, 4c.

14 - 11 Pila chimica

$$\ominus\ Pt_{(H_2)} \;\Big|\; H_3O^+ \;\Big\|\; Cu^{2+} \;\Big|\; Cu\ \oplus$$

$$(p_{H_2} = 1\ atm) \;\Big|\; a_{H_3O^+} = 1 \;\Big\|\; a_{Cu^{2+}} = 1 \;\Big|$$

E' costituita (Fig. 4a) da un semielemento standard di idrogeno $(E_0 = 0)$ accoppiato mediante ponte salino con un semielemento standard di rame $(a_{Cu^{2+}} =$

([28]) Ricordiamo che con le generiche indicazioni $a_{(ox)}$, $a_{(rid)}$ vengono indicati i valori delle attività delle specie *ox* e *rid*, o il prodotto dei valori delle attività allorché la forma *ox* e *rid* sia costituita da più specie chimiche, ciascun valore essendo sempre elevato all'esponente pari al coefficiente stechiometrico (vedi ad es. (19), (19')).

$= 1\,F$); la f.e.m. della pila (anch'essa standard), misurata col potenziometro, vale $E = 0{,}337\,V$, ed il polo positivo è l'elettrodo di rame. Per il potenziale

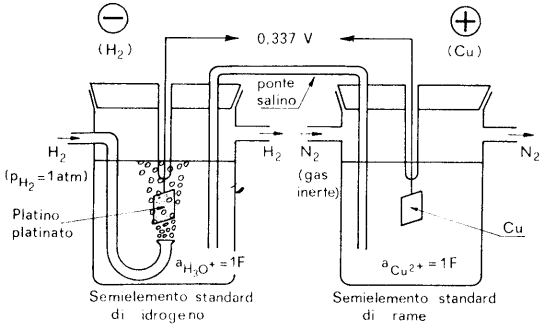


Fig. 4a — Valore dell'E_0 della coppia Cu^{2+}/Cu.

di un generico semielemento di idrogeno e per quello di un generico semielemento di rame si scrivono, per la (13), le relazioni

$$E_{(2H_3O^+\,/\,H_2)} = E_{0\,(2H_3O^+\,/\,H_2)} + \frac{0{,}059}{2}\,log\,\frac{a^2_{H_3O^+}}{a_{H_2}}$$

$$E_{(Cu^{2+}\,/\,Cu)} = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} + \frac{0{,}059}{2}\,log\,a_{Cu^{2+}}$$

e per una pila che deriva dall'accoppiamento dei due semielementi, e nella quale l'elettrodo di rame è il polo positivo, è

$$E = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} - E_{0\,(2H_3O^+\,/\,H_2)} + \frac{0{,}059}{2}\,log\,\frac{a_{Cu^{2+}}\cdot a_{H_2}}{a^2_{H_3O^+}} \qquad (21')$$

Poiché nel caso considerato ambedue i semielementi sono standard, e quindi $E_{0\,(2H_3O^+\,/\,H_2)} = 0$ e tutte le attività hanno valore unitario, la (21') diventa:

$$E = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} \qquad (21'')$$

La f.e.m. della pila $(E = 0{,}337\,V)$ rappresenta pertanto il valore del potenziale standard del semielemento Cu^{2+}/Cu (riferito all'elettrodo standard di idrogeno).

14 - 12 Pila chimica

$$\oplus\ Pt_{(H_2)} \;\Big|\; H_3O^+ \;\Big\|\; Zn^{2+} \;\Big|\; Zn\ \ominus$$

$$(p_{H_2} = 1\ atm) \;\Big|\; a_{H_3O^+} = 1 \;\Big\|\; a_{Zn^{2+}} = 1 \;\Big|$$

Analoga alla pila di [14-11]: è costituita dall'accoppiamento di un elettrodo standard di H_2 con un elettrodo standard di Zn (Fig. 4b); la f.e.m. della pila,

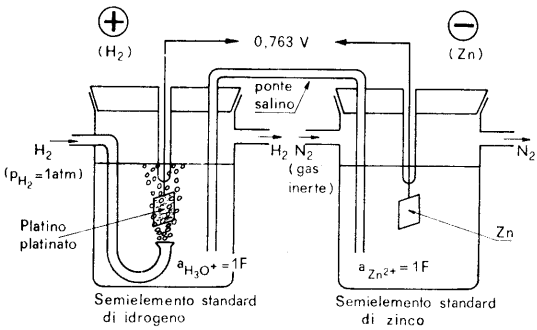


Fig. 4b — Valore dell'E_0 della coppia Zn^{2+}/Zn.

misurata col potenziometro, vale $E = 0{,}763\,V$, e il polo positivo di essa è l'elettrodo di idrogeno. Per la nostra pila standard, in base alla (21), è

$$E = 0 - E_{0\,(Zn^{2+}/Zn)} = -E_{0\,(Zn^{2+}/Zn)} \qquad (22)$$

e quindi il potenziale standard dello zinco è

$$E_{0\,(Zn^{2+}/Zn)} = -0{,}763\,V$$

14 - 13 Pila Daniell

Accoppiando fra loro gli elettrodi standard di rame e di zinco usati nelle pile [14-11] e [14-12], si ha una nuova pila (pila Daniell, standard, fig. 4c)

nella quale l'elettrodo di rame è il polo positivo, e la cui f.e.m. è data dalla differenza fra i potenziali dei due elettrodi:

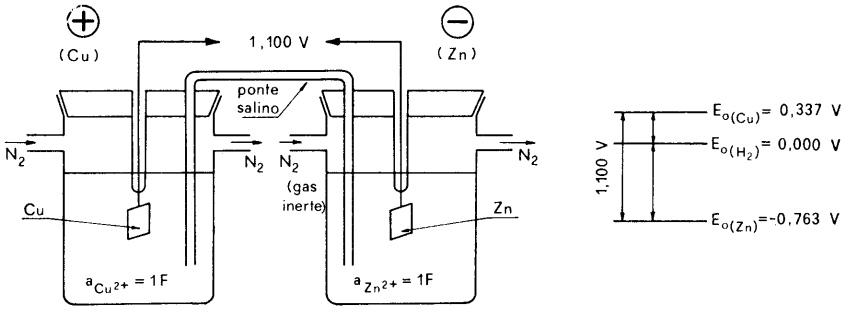


Fig. 4c — F.e.m. della pila Daniell standard.

$$E = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} - E_{0\,(Zn^{2+}\,/\,Zn)} = 0,337 - (-0,763) = 1,100\ V$$ [29]

14 - 14 Pila chimica

$$\oplus\ Pt \;\Big|\; \begin{matrix} Fe^{2+}\ (a = 1) \\ Fe^{3+}\ (a = 1) \end{matrix} \;\Big\|\; \begin{matrix} H_3O^+ \\ (a = 1) \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} Pt_{(H_2)} \\ (p_{H_2} = 1\ atm) \end{matrix}\ \ominus$$

Analogamente a quanto visto negli esempi precedenti, per la determinazione del potenziale standard di un sistema redox nel quale non è interessato l'elettrodo, ad esempio del sistema Fe^{3+}/Fe^{2+}, si costruisce una pila con un semielemento costituito dall'elettrodo standard di idrogeno, e l'altro da un elettrodo di platino immerso in una soluzione contenente un sale ferroso ed un sale fer-

---

(29) Lo stesso valore di f.e.m. può ottenersi per via termodinamica, in base alla relazione $-\Delta G^0 = nFE_0$. La variazione di energia libera standard della reazione

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

è $\Delta G^0 = \Delta G^0_{f\,(Zn^{2+})} - \Delta G^0_{f\,(Cu^{2+})} = -35,184 - 15,53\ Kcal = -50.714\ cal.$

Esprimendo il valore di ΔG^0 in *joule (1 cal = 4,185 joule)*, è $\Delta G^0 = -50.714 \times 4,185 = -212.238,1$ *joule*, ed essendo $n = 2$ ed $F = 96.486$ *coulomb*, si ha

$$E = \frac{212.238,1}{2 \times 96486} = 1,100\ V$$

Tabella 1 — Potenziali standard di semielementi *(25 °C)* riferiti all'elettrodo standard di idrogeno

Reazione	E_0 (V)	Reazione	E_0 (V)
$Li^+ + e \rightleftarrows Li$	−3,04	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0,08
$K^+ + e \rightleftarrows K$	−2,92	$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2S + 2H_2O$	0,14
$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2,76	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15
$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	−2,71	$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^+$	0,153
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2,37	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$	0,268
$H_3O^+ + e \rightleftarrows H_2O + H$	−2,10	$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$	0,337
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1,71	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$	0,401
$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	−1,63	$Cu^+ + e \rightleftarrows Cu$	0,521
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Zn + 4OH^-$	−1,22	$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$	0,536
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1,18	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2O_2 + 2H_2O$	0,682
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0,763	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	0,771
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0,74	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg$	0,795
$Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2Te + 2H_2O$	−0,72	$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$	0,799
$As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftarrows AsH_3 + 3H_2O$	−0,60	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows N_2O_4 + 6H_2O$	0,80
$H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftarrows P + 3H_2O$	−0,51	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftarrows HNO_2 + 4H_2O$	0,94
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0,42	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftarrows NO + 6H_2O$	0,96
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41	$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^-$	1,087
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	−0,403	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 6H_2O$	1,229
$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2Se + 2H_2O$	−0,40	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 6H_2O$	1,23
$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl$	−0,336	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1,33
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	−0,277	$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	1,360
$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	−0,250	$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 6H_2O$	1,455
$N_2 + 5H_3O^+ + 4e \rightleftarrows N_2H_5^+ + 5H_2O$	−0,23	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 12H_2O$	1,51
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	−0,136	$HClO + H_3O^+ + e \rightleftarrows \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$	1,63
$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	−0,126	$Au^+ + e \rightleftarrows Au$	1,7
$2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2 + 2H_2O$	0,000	$Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$	1,82
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftarrows NO_2^- + 2OH^-$	0,0	$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^-$	2,87

rico in quantità tali da essere $a_{Fe^{2+}} = a_{Fe^{3+}} = 1$; la misura della f.e.m. di una tale pila dà $E = 0{,}771\ V$, ed è positivo il semielemento contenente la coppia Fe^{3+}/Fe^{2+}; sempre in base alla (21) si ha:

$$E = E_{0\,(Fe^{3+}/Fe^{2+})} - 0$$

e quindi il potenziale standard della coppia redox $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ vale

$$E_{0\,(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0{,}771\ V$$

Nella letteratura scientifica sono reperibili i valori dei potenziali standard di un gran numero di sistemi ossidoriduttivi, ed alcuni di essi, riferiti all'elettrodo standard di idrogeno, sono riportati in tab. 1.

14 - 15 Semielementi di riferimento *(elettrodi standard)*

Il semielemento standard di idrogeno [14-5] non è l'unico elettrodo di riferimento di cui si dispone; in teoria ogni elettrodo il cui potenziale rispetto all'elettrodo standard di H_2 sia esattamente noto può ovviamente essere considerato a sua volta un elettrodo di riferimento.

Un semielemento di riferimento assai usato, preferito a quello ad idrogeno perché più maneggevole, più semplice, e con valore del potenziale meno soggetto a variazioni, è l'*elettrodo a calomelano,* schematizzato in fig. 5; sul fondo di un recipiente di vetro di forma opportuna è contenuto del mercurio su cui è stratificato calomelano *(Hg_2Cl_2)* solido, sale assai poco solubile (tab. 3 di [13-18]); il recipiente è poi riempito con una soluzione di KCl a concentrazione nota, ad esempio $1\ F$, ovviamente satura di Hg_2Cl_2 ([30]). Il semielemento

([30]) Il funzionamento di questo elettrodo è basato sui seguenti equilibri:

$$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftarrows 2Hg \qquad (a)$$

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2Cl^- \qquad (b)$$

$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^- \qquad (c)$$

(a) rappresenta l'equilibrio fra il metallo dell'elettrodo *(Hg)* ed i suoi ioni in soluzione Hg_2^{2+} (si noti che in soluzione non esiste lo ione Hg^+, ma lo ione dimero Hg_2^{2+});
(b) rappresenta l'equilibrio fra gli ioni Hg_2^{2+} in soluzione ed Hg_2Cl_2 solido;

(segue)

viene inserito nel circuito mediante il filo di platino (a contatto col mercurio) da una parte, ed un ponte salino dall'altra (fig. 5).

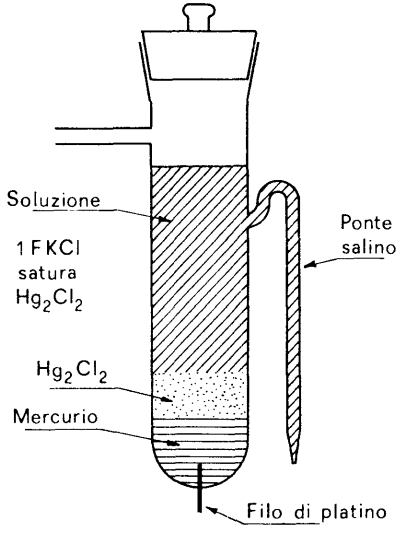


Fig. 5 — Elettrodo di riferimento « a calomelano ».

(c) rappresenta l'equilibrio globale esistente fra elettrodo e soluzione ($(c) = (a) + (b)$). Applicando l'equazione di Nernst all'equilibrio (c) si ha:

$$E_{Hg_2Cl_2/2Hg} = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Hg}\, a^2_{Cl^-}} \qquad \text{(d)}$$

e ricordando (nota 36 di [13-17]) che l'attività di una specie pura liquida o solida è unitaria a condizioni standard (e quindi $a_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg} = 1$), la (d) può scriversi:

$$E_{Hg_2Cl_2/2Hg} = E_0 - 0{,}059 \log a_{Cl^-} \qquad \text{(e)}$$

La (e) mostra che l'elettrodo a calomelano è reversibile rispetto allo ione Cl^-, e quindi per $a_{Cl^-} = 1$ si ottiene il potenziale standard del predetto elettrodo che vale $E_0 = 0{,}268\ V$.

Un elettrodo costituito come l'elettrodo a calomelano (metallo (Hg), suo sale poco solubile (Hg_2Cl_2), e sale solubile con stesso anione (KCl)) viene di norma indicato come *elettrodo di seconda specie*; *elettrodi di prima specie* sono invece quegli elettrodi nei quali l'equilibrio elettrodico è costituito soltanto dalla specie che costituisce l'elettrodo e dai suoi ioni (ad es.: Cu^{2+} / Cu ; $2H_3O^+ / H_2$; etc.).

Gli elettrodi di seconda specie hanno grande importanza in elettrochimica, perché essi sono reversibili rispetto agli anioni: così, ad es., nell'elettrodo a calomelano basterebbe sostituire Hg_2Cl_2 con Hg_2SO_4 (altro sale poco solubile) per ottenere un *elettrodo a solfato mercuroso,* reversibile rispetto allo ione SO_4^{2-}. Gli elettrodi di seconda specie consentono l'esatta determinazione delle attività di anioni (ad es. Cl^- , SO_4^{2-}) in soluzione.

Il potenziale dell'elettrodo a calomelano con KCl $1\ F$ è a $25\ °C$, $E = 0{,}281\ V$ rispetto all'elettrodo standard ad H_2, e va tenuto conto di questo valore nel riferire a questo elettrodo, anziché a quello ad H_2, il potenziale di un altro qualsiasi elettrodo ([31]).

Un altro semielemento di riferimento frequentemente usato per la stabilità e la riproducibilità del valore del suo potenziale è costituito da Ag immerso in una soluzione di KCl a concentrazione nota di Cl^- e satura di $AgCl$ (sale poco solubile; tab. 3 di [13-18]) che è presente come corpo di fondo ([32]). In soluzione $0{,}1\ F$ di KCl satura di $AgCl$, il potenziale del semielemento di riferimento argento/cloruro di argento vale $E = 0{,}290\ V$.

14 - 16 Pile di confronto (Pila Weston)

I semielementi di riferimento, godendo della proprietà di generare un potenziale costante e noto (riferito al potenziale dell'elettrodo standard di idrogeno assunto convenzionalmente come potenziale zero) consentono di determinare per confronto (cioè costruendo una pila) il potenziale di ogni altro semielemento; questo dato è suscettibile di un gran numero di utilizzazioni in campo chimico, alcune delle quali saranno illustrate nel seguito.

([31]) Così, riferendo al predetto elettrodo a calomelano, anziché a quello ad idrogeno, i valori dei potenziali che compaiono nella fig. 4c, essi diventano:

$$\text{Elettrodo } Cu: \quad 0{,}337 - 0{,}281 = 0{,}056\ V$$

$$\text{»} \quad Zn: \quad -0{,}763 - 0{,}281 = -1{,}044\ V$$

Non varia naturalmente il valore della f.e.m. della pila Cu/Zn che è indipendente (come differenza fra due potenziali) dal potenziale dell'elettrodo di riferimento:

$$E_{\text{pila}} = 0{,}056 - (-1{,}044) = 1{,}100\ V$$

([32]) L'elettrodo ad argento-cloruro d'argento è anch'esso un elettrodo di seconda specie, a cui può applicarsi tutto quanto detto nella nota 30. Tale elettrodo in pratica è costituito da un filo di platino su cui viene prima depositato, elettroliticamente, un velo di argento, sul quale poi, sempre elettroliticamente, si fa sviluppare cloro; parte dell'Ag viene trasformato in $AgCl$, insolubile, che resta aderente all'elettrodo stesso, creando così il *corpo di fondo*. Se questo elettrodo viene immerso in una soluzione contenente ioni Cl^-, assume un potenziale che è funzione, secondo la (e) della nota 30, dell'attività degli ioni Cl^-. Noto il valore di tale potenziale è immediato il calcolo della attività degli ioni Cl^- nella soluzione.

Oltre i semielementi di riferimento esistono anche pile di confronto la cui f.e.m., esattamente nota, si conserva assolutamente costante (anche per anni): tali pile sono indispensabili come campioni di f.e.m. nella taratura degli strumenti (potenziometri, elettrometri) usati nelle misure di f.e.m. delle svariate pile ([33]) studiate per la soluzione dei più diversi problemi.

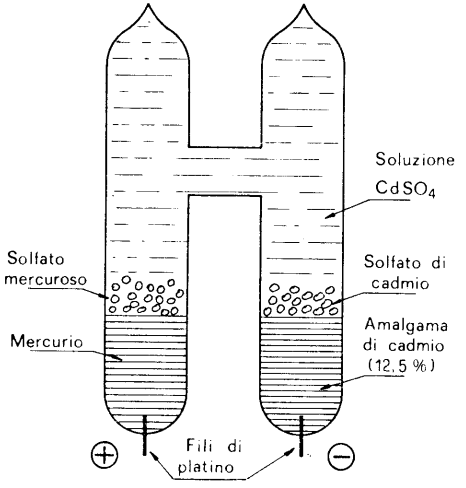


Fig. 6 — Schema della pila di Weston (pila di confronto).

La pila di confronto più usata è la pila Weston (coefficiente di temperatura: $4 \cdot 10^{-5}\ V$ per grado centigrado). Essa è costituita da un semielemento a mercurio/solfato mercuroso (elettrodo di seconda specie (nota 30) reversibile rispetto allo ione solfato) e da un semielemento ad amalgama di cadmio *(12,5% Cd)* / solfato di cadmio (elettrodo di prima specie). I due elettrodi non sono separati da setto poroso e l'elettrolita è costituito da solfato di cadmio saturo in presenza di corpo di fondo. La f.e.m. di una tale pila, a *25 °C*, è $E = 1{,}01830\ V$.

([33]) Richiamiamo l'attenzione sul fatto che le pile di cui si parla in questi paragrafi non sono pile costruite allo scopo di erogare corrente (di alcune di queste, universalmente usate, si parlerà nel seguito) ma allo scopo di determinare, mediante misure di forze elettromotrici (e quindi senza passaggio di corrente), dati termodinamici riguardanti metalli (impiegati come elettrodi), soluzioni, reazioni redox, etc. Tali pile rappresentano perciò soltanto mezzi di ricerca.

14 - 17 Usi chimici di dati di potenziale: generalità

La conoscenza di valori di potenziale è indispensabile in un gran numero di determinazioni e di calcoli chimici; ad esempio nella determinazione di coefficienti di attività, di prodotti di solubilità, etc. ([34]).

Un aspetto particolarmente importante e prettamente chimico dei potenziali redox e sul quale ora ci soffermeremo è quello di consentire:

a) la previsione dello svolgimento qualitativo di una reazione redox;
b) il calcolo della relativa costante di equilibrio.

Abbiamo visto in precedenza che i dati riguardanti le variazioni di energia libera legate ad una qualsivoglia reazione consentono di prevedere se la reazione può avvenire spontaneamente o meno ((25) di [3-13]) e di calcolare il valore della costante di equilibrio ((8) di [9-2]): i potenziali elettrodici, che sono strettamente legati a queste variazioni di energia libera [14-3], rappresentano il mezzo più comodo ed immediato per ottenere tali informazioni nei riguardi delle reazioni di ossidoriduzione.

La tab. 1 nella quale sono riportati in ordine crescente i valori dei potenziali standard di alcuni sistemi redox, rappresenta una scala del *potere ossidante* di questi che aumenta col valore di E_0 ([35]).

Il fatto che il potenziale standard E_{0_B} di un sistema B sia minore di quello E_{0_A} di un sistema A non è però condizione sufficiente per poter affermare tout-court: « A ossida B »; infatti E_0 esprime il potere ossidante standard, cioè quello relativo al caso particolare in cui le attività delle specie chimiche che costituiscono l'equilibrio redox sono tutte unitarie; in ogni altro caso il potenziale redox di un sistema è diverso da E_0 e va calcolato mediante l'equazione di Nernst (v. nota 28)

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{(\mathrm{ox})}}{a_{(\mathrm{rid})}} \qquad (23)$$

Pertanto per decidere se un certo sistema A può ossidare o meno un certo sistema B occorre conoscere i potenziali standard ed i dati di attività

([34]) Esempi di tali determinazioni a mezzo di dati di potenziale formano oggetto di testi di esercitazioni numeriche di chimica generale.

([35]) Tanto più positivo è il potenziale di un sistema, tanto maggiore è la possibilità per quel sistema di strappare elettroni ad altri sistemi, cioè di ossidarli.

relativi ai due sistemi, calcolare i valori di E_A e di E_B mediante la (23) e poi confrontare fra loro questi valori (e non quelli dei potenziali standard E_{0_A} ed E_{0_B}).

Notiamo ancora, a proposito della (23), che se da un punto di vista matematico appare possibile far assumere al potenziale redox E di un qualsivoglia sistema un valore a piacere variando opportunamente i valori di $a_{(ox)}$ e di $a_{(rid)}$, ciò non è in pratica realizzabile perché non è possibile aumentare le concentrazioni oltre un certo limite, né ha significato reale renderle enormemente piccole.

* * *

Diamo ora alcuni esempi di come, in base a dati di potenziale, si possano fare previsioni sulla possibilità o meno che una certa reazione redox abbia luogo, e di come gli stessi dati consentano anche di determinare il valore della costante di equilibrio della reazione considerata.

14 - 18 Previsione della possibilità che una reazione redox avvenga, in base a dati di potenziale

Per semplicità e per brevità ammetteremo che, negli esempi che seguono, le soluzioni siano sempre ad attività unitaria, in modo da poter usare direttamente i valori E_0 di tab. 1 senza dover calcolare volta per volta i valori di E mediante la (23).

Primo esempio. Si voglia decidere circa la possibilità di ossidare un sale ferroso (a sale ferrico) mediante un sale stannico (che si riduce a stannoso). Dalla tab. 1 si ha

$$E_{0\,Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}15\ V\ ; \qquad E_{0\,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77\ V$$

Poiché è $E_{0\,Fe^{3+}/Fe^{2+}} \gg E_{0\,Sn^{4+}/Sn^{2+}}$ non è possibile che un sale stannico ossidi un sale ferroso; è invece possibile la reazione inversa, ossidare cioè un sale stannoso (a stannico) con un sale ferrico (che si riduce a ferroso)

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (24)$$

Secondo esempio. Si voglia decidere circa la possibilità di sviluppare idrogeno dalla soluzione acquosa di un acido con $a_{H_3O^+} = 1$

a) mediante aggiunta di ferro;

b) mediante aggiunta di rame.

Dalla tab. 1 si ha:

$$E_{0\,Fe^{2+}/Fe} = -0{,}42\,V\,;\quad E_{0\,2H_3O^+/H_2} = 0{,}000\,V\,;\quad E_{0\,Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337\,V$$

essendo pertanto

$$E_{0\,Cu^{2+}/Cu} > E_{0\,2H_3O^+/H_2} > E_{0\,Fe^{2+}/Fe}$$

lo ione H_3O^+ potrà ossidare il ferro (riducendosi ad H_2)

$$2H_3O^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O + H_2\uparrow \qquad (25)$$

ma non il rame il cui E_0 è maggiore di zero.

Generalizzando: soltanto i metalli il cui potenziale standard ha valore negativo (ad es. Zn, Mn, etc.) sono in grado di sviluppare idrogeno da soluzioni acide (in concentrazione tale che sia $a_{H_3O^+} \geqq 1$); i metalli con $E_0 > 0$ (ad es. Cu, Hg, Ag, etc.) non danno in modo apprezzabile tale reazione.

Abbiamo così illustrato il meccanismo con cui è possibile prevedere qualitativamente, in base alla conoscenza di valori di potenziale, se una certa reazione redox possa avvenire o meno; mostriamo ora come, mediante gli stessi valori di potenziale, sia possibile completare quantitativamente questa informazione, determinando anche il valore della costante di equilibrio della reazione.

14-19 Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox in base a dati di potenziale

Si è visto che lo ione ferrico può ossidare lo ione stannoso secondo la reazione

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (26)$$

Vogliamo ora determinare il valore della costante di equilibrio della (26).

Costruiamo a tal fine una pila nella quale abbia luogo la (26), accoppiando (fig. 7) mediante ponte salino due semielementi costituiti l'uno da un elettrodo di platino immerso nella soluzione contenente la coppia redox Fe^{3+}/Fe^{2+} e l'altro da un secondo elettrodo di platino immerso nella soluzione contenente la coppia redox Sn^{4+}/Sn^{2+}, ambedue a $25\,°C$.

Per semplicità ammettiamo che all'inizio della esperienza *(tempo zero)* le attività di tutti i componenti siano unitarie: in queste condizioni la f.e.m. della

pila, data dalla differenza $E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} - E_{0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}}$, vale (tab. 1) $E = 0{,}771 - 0{,}15 = 0{,}62\ V$.

Questa pila può compiere lavoro a spese della variazione di energia libera della reazione (26) che procede, separatamente e contemporaneamente, nei due semielementi di fig. 7, secondo le semireazioni:

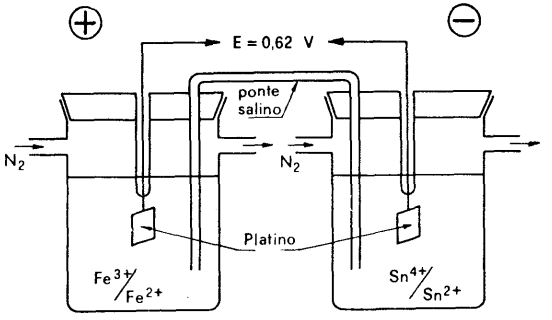


Fig. 7 — Pila costituita dai sistemi Fe^{3+}/Fe^{2+} e Sn^{4+}/Sn^{2+}.

Al tempo zero: $a_{Fe^{3+}} = a_{Fe^{2+}} = a_{Sn^{4+}} = a_{Sn^{2+}} = 1$

Semielemento ⊕ $2Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2Fe^{2+}$ (il ferro ferrico si riduce a ferroso e diminuisce nella soluzione il rapporto $\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$)

Semielemento ⊖ $Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e$ (lo stagno stannoso si ossida a stannico e aumenta nella soluzione il rapporto $\frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}}$) (27)

Dalle (27) risulta che al procedere della reazione diminuisce il valore del potenziale del semielemento Fe^{+3}/Fe^{2+} (inizialmente maggiore) dato dalla

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0{,}771 + 0{,}059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (28)$$

perché diminuisce il rapporto $a_{Fe^{3+}} / a_{Fe^{2+}}$, e aumenta il valore del potenziale dell'elettrodo Sn^{4+} / Sn^{2+} (inizialmente minore) dato dalla

$$E_{(Sn^{4+} / Sn^{2+})} = 0{,}150 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \qquad (29)$$

perché aumenta il rapporto $a_{Sn^{4+}} / a_{Sn^{2+}}$.

Ovviamente ad un certo istante i valori dei potenziali dei due semielementi dati dalle (28) e (29) dovranno uguagliarsi, e la f.e.m. (E) della pila si annullerà. Il valore $E = 0$ di tale f.e.m., al quale corrisponde per la (8) $\Delta G = 0$, sta ad indicare che la reazione (26) ha raggiunto l'equilibrio.

Pertanto all'equilibrio, essendo $E_{(Fe^{3+} / Fe^{2+})} = E_{(Sn^{4+} / Sn^{2+})}$, si può eguagliare (28) e (29) e scrivere ([36])

$$0{,}771 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}} = 0{,}150 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \qquad (30)$$

cioè anche

$$\log \frac{a_{Sn^{4+}}\ a^2_{Fe^{2+}}}{a_{Sn^{2+}}\ a^2_{Fe^{3+}}} = \frac{2\,(0{,}771 - 0{,}15)}{0{,}059} \cong 21 \qquad (30')$$

All'equilibrio il termine sotto logaritmo della (30') rappresenta la costante di equilibrio, a $25\,°C$, della (26), e la (30') può scriversi:

$$\log K \cong 21\ ; \qquad K \cong 10^{21}$$

La (30') può essere generalizzata: nel caso di una qualsivoglia reazione di ossidoriduzione, nella quale siano in giuoco n elettroni fra i due sistemi redox A e B, i cui potenziali standard siano E_{0_A} (sistema ossidante) E_{0_B} (sistema riducente), si può scrivere (a $25\,°C$):

$$\log K = \frac{n\,(E_{0_A} - E_{0_B})}{0{,}059} \qquad (31)$$

([36]) Prima di uguagliare (28) e (29) è stato diviso e moltiplicato per 2 il termine logaritmico della (28),

$$0{,}059 \log \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a^2_{Fe^{3+}}}{a^2_{Fe^{2+}}}$$

allo scopo di poter poi mettere in evidenza nella (30) il termine comune $0{,}059/2$.

La (31), equivalente alla (8) di [9-2] ([37]), consente il calcolo della costante di equilibrio di una qualsiasi reazione di ossidoriduzione ([38]), noti i valori dei potenziali standard delle due coppie redox che la costituiscono. Se tali potenziali standard non sono noti occorre costruire una pila standard analoga a quella di fig. 7, e misurarne la f.e.m.; il valore di questa rappresenta la differenza $E_{0_A} - E_{0_B}$ e consente quindi la immediata determinazione del valore di K mediante la (31).

La (31) mostra che il logaritmo della costante di equilibrio di una reazione di ossidoriduzione aumenta proporzionalmente alla differenza tra gli E_0 dei due sistemi redox che la costituiscono (ciò in accordo con l'intuitiva considerazione che la reazione è tanto più spostata verso destra, cioè è tanto più completa (quantitativa), quanto più i due sistemi redox che la costituiscono differiscono nel loro potere ossidante - riducente).

14 - 20 Pile di concentrazione *(elettrodi uguali, soluzioni di attività diversa)*

Il valore del potenziale di un semielemento, ad esempio metallico, cui corrisponde la generica reazione redox $Me^{n+} + ne \rightleftarrows Me$ è dato, a $25^o C$, dalla ormai ben nota espressione ((14) di [14-4])

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \log a_{Me^{n+}} \qquad (32)$$

ed è funzione dell'attività dello ione metallico in soluzione.

([37]) Indicando con E_0 la f.e.m. standard della pila $(E_0 = E_{0_A} - E_{0_B})$, e ricordando che a $25\,°C$ è $\frac{RT}{F} \ln = 0{,}059 \log$ (nota 15), la (31) può scriversi

$$nE_0F = RT \ln K$$

cioè anche, per la (8) di [14-3],

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

che è appunto la (8) di [9-2].

([38]) I valori di E_{0_A}, E_{0_B} che compaiono nella (31) sono i valori dei potenziali standard dei sistemi che, nella reazione redox considerata, vengono assunti, rispettivamente, come sistema ossidante e come sistema riducente. Così ad es. considerando la reazione (inversa della (26))

$$2Fe^{2+} + Sn^{4+} \leftrightarrows 2Fe^{3+} + Sn^{2+} \qquad (a)$$

ed applicando ad essa la (31) si ha:

$$\log K = \frac{2\,(0{,}15 - 0{,}771)}{0{,}059} \cong -21$$

da cui $K \cong 10^{-21}$. Tale valore, piccolissimo, conferma quanto detto in [14-18], che la reazione (a) praticamente non avviene, e che essa avviene spontaneamente in senso opposto, cioè secondo la (26).

E' perciò possibile costruire una pila accoppiando due semielementi costituiti da elettrodi uguali *(Me)* immersi in soluzioni contenenti gli stessi ioni (Me^{n+}) ad attività diversa: ad esempio

$$Cu \;\Big|\; \begin{matrix} Cu^{2+} \\ a = a_1 \end{matrix} \;\Big\|\; \begin{matrix} Cu^{2+} \\ a = a_2 \end{matrix} \;\Big|\; Cu \qquad (33)$$

I potenziali dei due elettrodi della pila (33) possono scriversi

$$E_1 = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} + \frac{0{,}059}{2} \log a_1$$

$$E_2 = E_{0\,(Cu^{2+}\,/\,Cu)} + \frac{0{,}059}{2} \log a_2$$

e la f.e.m. della pila, data dalla differenza $E = E_1 - E_2$ (posto $E_1 > E_2$), può scriversi

$$E = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \qquad (34)$$

nella quale, essendosi posto $E_1 > E_2$, deve essere $a_1 > a_2$.

Se la specie chimica che costituisce gli elettrodi di una pila di concentrazione manda in soluzione ioni negativi, oppure se gli elettrodi della pila sono di seconda specie (nota 30) nella espressione (34) è $a_1 < a_2$ ([39]).

La (34) mostra che la f.e.m. di una pila di concentrazione è funzione della

([39]) Per un elettrodo di cloro, ad es., per il quale Cl_2 è la forma ossidata, e Cl^- quella ridotta $(Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-)$, il potenziale

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{a_{Cl_2}}{a^2_{Cl^-}}$$

è tanto più positivo quanto minore è la concentrazione degli ioni Cl^- presenti nella soluzione. Pertanto in una pila di concentrazione con elettrodi di cloro (p_{Cl_2} uguale per i due elettrodi) è positivo l'elettrodo immerso nella soluzione più diluita in ioni Cl^-.

differenza di attività delle due soluzioni ma non della natura dell'elettrodo, il cui E_0 non compare nella formula ([40]).

Ciò è del resto ben comprensibile se si considera che nelle pile di concentrazione è l'energia libera di mescolamento delle due soluzioni che viene trasformata in energia elettrica, ed il $\Delta G_{mesc.}$ è funzione, a temperatura costante, soltanto delle concentrazioni delle soluzioni [7-17] ([41]).

Le trasformazioni che si hanno durante il funzionamento di una pila di concentrazione, ad esempio della (33), sono:

polo + (soluzione più concentrata) $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$: la soluzione ad attività maggiore si diluisce per scomparsa di ioni Cu^{2+}.

polo − (soluzione meno concentrata) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$: la soluzione ad attività minore si concentra per formazione di ioni Cu^{2+}.

Pertanto durante il funzionamento della pila, cioè durante l'erogazione di energia elettrica, le attività a_1 ed a_2 della (33) tendono ad uguagliarsi ed il valore di $log\ a_1/a_2$ tende a zero; quando $a_1 = a_2$, e si è raggiunto l'equilibrio, per la (34) è $E = 0$ e la pila non può fornire ulteriormente energia elettrica.

14 - 21 Pile di concentrazione *(soluzioni uguali, elettrodi di attività diversa)*

Il tipo di pile di concentrazione descritto nel paragrafo precedente è costi-

---

([40]) Ad esempio le due pile

$$\begin{array}{c|c||c|c} {}^{(+)}Zn & Zn^{2+} & Zn^{2+} & Zn^{(-)} \\ & a = 10^{-3}\,F & a = 10^{-4}\,F & \\ {}^{(+)}Cu & Cu^{2+} & Cu^{2+} & Cu^{(-)} \\ & a = 10^{-3}\,F & a = 10^{-4}\,F & \end{array}$$

hanno ambedue f.e.m.

$$E = \frac{0{,}059}{2}\ log\ \frac{10^{-3}}{10^{-4}} = 0{,}0295\ V$$

([41]) Sappiamo, ((8) di [14-3]), che $\Delta G = -nEF$, e che [7-17] per una variazione di attività da a_1 ad a_2 è $\Delta G_{molare} = -RT\ ln\ \frac{a_1}{a_2}$; di conseguenza è $E = \frac{RT}{nF}\ ln\ \frac{a_1}{a_2}$ (cioè appunto la (34)).

tuito da due elettrodi identici (stessa specie chimica, stessa attività) immersi in due soluzioni contenenti loro ioni ad attività diversa.

Esistono però anche pile di concentrazione nelle quali i due elettrodi (della stessa specie chimica) sono ad attività diversa, mentre sono a stessa attività le soluzioni di loro ioni in cui sono immersi: ad es. due elettrodi di idrogeno con pressioni diverse di idrogeno (e quindi attività diverse, nota 21) immersi in due soluzioni di stessa attività in ioni H_3O^+ costituiscono una pila di concentrazione:

$$\begin{array}{c|c||c|c} Pt_{(H_2)} & H_3O^+ & H_3O^+ & Pt_{(H_2)} \\ (p_{H_2} = p_1) & a_{H_3O^+} = a & a_{H_3O^+} = a & (p_{H_2} = p_2) \end{array}$$

Potenziale dell'elettrodo con $p_{H_2} = p_1$:

$$\begin{array}{c|c} Pt_{(H_2)} & H_3O^+ \\ (p_{H_2} = p_1) & (a_{H_3O^+} = a) \end{array} \quad ; \quad E_1 = 0{,}059 \log \frac{a}{p_1^{1/2}}$$

Potenziale dell'elettrodo con $p_{H_2} = p_2$:

$$\begin{array}{c|c} Pt_{(H_2)} & H_3O^+ \\ (p_{H_2} = p_2) & (a_{H_3O^+} = a) \end{array} \quad ; \quad E_2 = 0{,}059 \log \frac{a}{p_2^{1/2}}$$

f.e.m. della pila $(p_1 > p_2)$

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{p_1}{p_2} \text{ (42)}$$

(42) Si è visto che la variazione di energia libera in pile di concentrazione in cui gli elettrodi sono identici e differisce l'attività delle soluzioni, è data da $\Delta G = -RT \ln \frac{a_1}{a_2}$ per una mole di soluto che passa da attività a_1 (maggiore) ad attività a_2 (minore). Nel caso di pile di concentrazione a gas, in cui le soluzioni sono a stessa attività e le pressioni dei gas sui due elettrodi sono diverse, poiché durante il funzionamento della pila passa gas dall'elettrodo a pressione maggiore p_1 (polo $-$) a quello a pressione minore p_2 (polo $+$), sarà, per una mole di gas che compie tale passaggio [7-17], $\Delta G = -RT \ln \frac{p_1}{p_2}$.

Altro esempio di questo secondo tipo di pile a concentrazione è il seguente: due elettrodi costituiti da amalgama di sodio [7-5] a diversa attività di sodio $(a', a''; a' > a'')$ immersi in due soluzioni contenenti ioni sodio di uguale attività, possono generare una f.e.m. (E)

$$E = 0{,}059 \log \frac{a'}{a''}$$

Nell'elettrodo di amalgama di sodio il mercurio ($E_{0_{Hg_2^{2+}/2Hg}} = 0{,}79\ V$, cioè poco ossidabile) si comporta da elettrodo inerte rispetto al sodio ($E = -2{,}71\ V$, estremamente ossidabile) così come il platino ($E_{0_{Pt^{2+}/Pt}} = 1{,}2\ V$) si comporta da elettrodo inerte rispetto all'idrogeno ($E_{0_{2H_3O^+/H_2}} = 0{,}0\ V$) nell'elettrodo di idrogeno.

Concludendo: esistono pile di concentrazione costituite da elettrodi identici immersi in soluzioni di loro ioni ad attività diversa, e pile di concentrazione costituite da elettrodi della stessa specie chimica ad attività diversa immersi in soluzioni di loro ioni ad attività uguale.

14 - 22 Misura potenziometrica del pH

Il valore del pH di una soluzione acquosa può essere determinato misurando la f.e.m. di una pila di concentrazione o chimica, ottenuta accoppiando mediante ponte salino un semielemento di riferimento con un semielemento costituito da un elettrodo di idrogeno immerso nella soluzione a pH incognito.

Esiste poi un particolare tipo di pila, ad *elettrodo di vetro*, che è oggi la più usata per determinazioni potenziometriche del pH.

Esaminiamo ora brevemente questi vari tipi di pile cui si è accennato.

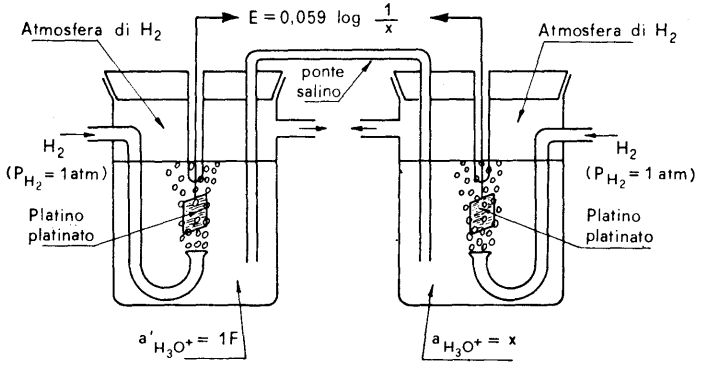


Fig. 8 — Misura del pH mediante pila di concentrazione.

Iniziamo col considerare una pila di concentrazione (fig. 8) di cui un semi-

elemento è l'elettrodo standard di idrogeno $(a'_{H_3O^+} = 1\ ;\ p_{H_2} = 1\ atm)$ e l'altro è un elettrodo di idrogeno $(p_{H_2} = 1\ atm)$ immerso nella soluzione con $a_{H_3O^+}$ non nota; ammettendo che sia $a_{H_3O^+} < a'_{H_3O^+}$, per la (34) si ha:

$$E = \frac{0{,}059}{1} \log \frac{a'_{H_3O^+}}{a_{H_3O^+}} = 0{,}059 \log \frac{1}{a_{H_3O^+}} \qquad (35)$$

ed essendo per definizione $pH = \log \dfrac{1}{a_{H_3O^+}}$, dalla (35) si ha

$$pH = \frac{E}{0{,}059} \text{ [43]} \qquad (35')$$

ove E è il valore della f.e.m. (misurata) della pila a concentrazione sopra descritta, e pH è il valore del pH della soluzione con $a_{H_3O^+}$ incognita.

Diamo ora un esempio di misura del pH mediante pila chimica costituita dal semielemento di misura

$Pt_{(H_2)}$	H_3O^+
$(p_{H_2} = 1\ atm)$	$a_{H_3O^+} = x$

accoppiato con un semielemento di riferimento a potenziale noto come ad es. l'elettrodo standard a calomelano con $KCl\ 1\ F$ ([14-15]; $E = 0{,}281\ V$).

Operando in tal modo, la f.e.m. della pila risulta aumentata di $0{,}281\ V$ (perché l'elettrodo di idrogeno $(E_0 = 0\ V)$ è stato sostituito con l'elettrodo a calomelano), e pertanto, indicando con E la f.e.m. della pila, la (35') diventa

$$E - 0{,}281 = 0{,}059\, pH$$

---

(43) La (35') è valida come tale se $a_{H_3O^+} < a'_{H_3O^+}$, cioè se l'attività della soluzione da misurare è $a_{H_3O^+} < 1$; se invece $a_{H_3O^+} > 1$, la (35) diventa $E = 0{,}059 \log \dfrac{a_{H_3O^+}}{1}$, e la (35')

$$pH = -\frac{E}{0{,}059}$$

Il caso $a_{H_3O^+} > 1$, cui corrisponde un valore negativo del pH, è in pratica piuttosto raro; in questi casi l'elettrodo standard di idrogeno è il polo negativo nella pila di fig. 8.

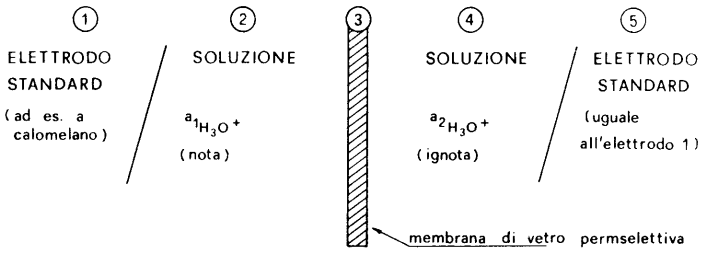
Generalizzando:

$$E - E_{rif} = 0{,}059\ pH\ ;\quad pH = \frac{E - E_{rif}}{0{,}059} \qquad (35'')$$

ove con E_{rif} viene indicato il potenziale dell'elettrodo di riferimento accoppiato all'elettrodo di idrogeno di misura (che si ammette (nota 43) essere il polo negativo della pila).

Le (35') (35'') mostrano come con una misura di f.e.m. sia possibile determinare immediatamente il *pH* di una soluzione ([44]).

La misura del *pH* con l'elettrodo di idrogeno ha rappresentato fino a circa trent'anni fa l'unico mezzo per misurare con esattezza il *pH* di una soluzione; successivamente si è però affermato un altro metodo più rapido e più versatile nell'uso (il cui principio di funzionamento era noto fin dal 1906), e che oggi è universalmente impiegato. Tale metodo è basato sulla proprietà di certe membrane di vetro ([45]) di scambiare ioni Na^+ dei silicati che costituiscono il vetro, con ioni H_3O^+ (e solo con questi) presenti nella soluzione con cui sono a contatto. La misura del *pH* con l'*elettrodo di vetro* si esegue mediante costruzione di una pila di questo tipo:



la cui realizzazione sperimentale è schematizzata in fig. 9.

Nella (36) la vera pila, cioè il sistema che genera la f.e.m., è costituita dalla membrana di vetro a contatto con le due soluzioni a diverso *pH*: i due

([44]) Pile del tipo descritto, per la misura del *pH*, hanno resistenze interne comprese fra 10^2 e 10^4 ohm; la misura delle loro f.e.m. viene fatta col potenziometro (nota 27), e da ciò deriva l'uso di indicare questo metodo di determinazione del *pH* come *determinazione potenziometrica del pH*.

([45]) Si tratta di vetri particolari le cui composizioni oscillano attorno al 72% di SiO_2, al 20% di Na_2O ed all'8% di CaO.

elettrodi standard uguali servono a portar fuori dalle due soluzioni i due conduttori metallici necessari per effettuare la misura di f.e.m. (fig. 9).

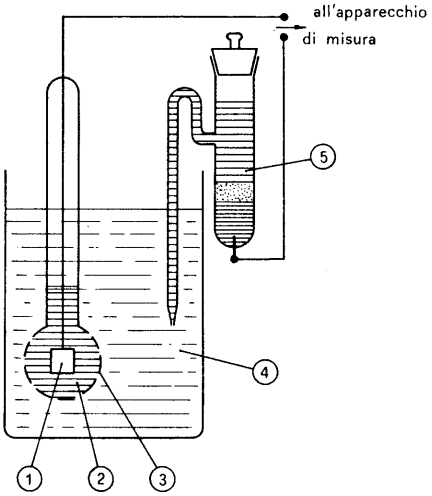


Fig. 9 — Misura del *pH* con elettrodo di vetro

1 Elettrodo di riferimento interno all'*elettrodo di vetro* (ad es. elettrodo a calomelano)
2 Soluzione ad $a_{H_3O^+}$ nota, interna all'*elettrodo di vetro*
3 Membrana di vetro, generatrice della f.e.m. della pila
4 Soluzione di cui si vuol determinare il *pH*
5 Elettrodo di riferimento esterno (ad es. elettrodo a calomelano)

Il meccanismo con cui si genera tale f.e.m. è piuttosto complesso, e si basa sulla conoscenza di fenomeni e concetti che vanno oltre i limiti di un corso elementare ([46]).

Poiché si dimostra termodinamicamente e si conferma sperimentalmente che la f.e.m. della pila (36) è proporzionale al *pH* secondo una formula analoga alla (35'), a meno di una costante, la misura di tale f.e.m. consente (previa taratura dello strumento con soluzioni tampone a *pH* noto) la determinazione del *pH* ([47]).

([46]) Diamo un cenno qualitativo dello schema di funzionamento (secondo K. Horovitz) dell'elettrodo di vetro: le due superficie della membrana di vetro a contatto con le due soluzioni scambiano, come si è detto, ioni Na^+ con ioni H_3O^+ e l'entità di tale scambio è funzione delle $a_{H_3O^+}$, cioè del *pH* delle soluzioni stesse. Pertanto la lamina di vetro ha una struttura a tre strati: due strati esterni con certe concentrazioni protoniche, ed uno strato interno di vetro inalterato, i cui ioni Na^+ garantiscono la continuità elettrica del circuito. Una tale struttura può immaginarsi analoga a quella di una pila di concentrazione a protoni, la cui f.e.m. *(potenziale di membrana)* può essere misurata mediante l'uso dei due elettrodi di riferimento.

([47]) Si è visto che nelle titolazioni acido-base [13-13] al punto di equivalenza corrisponde un salto più o meno netto del valore del *pH*, che viene denunciato da un opportuno indicatore presente in soluzione. Naturalmente tali titolazioni possono essere seguite anziché

(segue)

Tale determinazione è rapida, esatta (fino a $\pm 0{,}002$ unità di pH) e non provoca alcuna modificazione chimica della soluzione su cui viene effettuata; per essa vengono usati metodi elettrometrici a valvola (nota 27) data la notevole resistenza elettrica degli elettrodi di vetro (da qualche $M\Omega$ a qualche centinaio di $M\Omega$; $1\ M\Omega = 10^6\ \Omega$).

* * *

Chiudiamo il capitolo riguardante le pile elettriche con un cenno ai due tipi di pile più diffuse in pratica: la pila Leclanché e la pila Ruben-Mallory.

14 - 23 Pila Leclanché

E' una pila a secco ([48]), usata universalmente per il suo basso costo e le sue buone caratteristiche di funzionamento e di conservazione; essa dà una f.e.m. di $\sim 1{,}55\ V$ ([49]), ed è costituita da una bacchetta di carbone (polo +) circondata da una poltiglia di MnO_2 umido, circondato a sua volta dall'elettrolita costituito da soluzione acquosa di $NH_4Cl \sim 10\%$ gelificato con amido, il tutto contenuto in un cilindretto di zinco che costituisce il polo negativo. Può essere rappresentata con lo schema

(polo +) C (MnO_2)	NH_4Cl *gelificato* $(\sim 10\%)$	Zn *(polo −)*

Il suo funzionamento, in realtà piuttosto complesso nei dettagli, si articola sulle due reazioni

$$(\text{Polo } -) \quad Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

$$(\text{Polo } +) \begin{cases} 2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2 + 2H_2O \\ 2MnO_2 + H_2 \rightarrow 2MnOOH\,. \end{cases}$$

mediante indicatori, con uno dei metodi potenziometrici ora descritti per la misura del pH. Le *titolazioni potenziometriche* sono più esatte delle altre, e sono le uniche possibili per le titolazioni di soluzioni intensamente colorate, nelle quali non sarebbe ovviamente possibile usare indicatori, e per titolazioni di acidi (o basi) deboli con basi (o acidi) deboli, nelle quali il *salto* di pH corrispondente all'equivalenza è assai poco netto [13-16].

([48]) Il nome « a secco » è dovuto al fatto che in queste pile non è contenuto elettrolita liquido; esso viene gelificato (ad es. con amido) o assorbito su materiale inerte.

([49]) 1,55 volt è la f.e.m. di un *elemento*: dal collegamento in serie di più elementi si possono ottenere pile con valori della f.e.m. multipli del valore 1,55.

L'NH_4Cl in soluzione, idrolizzandosi [13-2], produce ioni idronio che durante il funzionamento della pila si scaricano sull'elettrodo di carbone; l'idrogeno che così si forma, che resterebbe aderente all'elettrodo ricoprendolo di un velo gassoso isolante che impedirebbe il regolare funzionamento della pila (*polarizzazione* [15-1]), viene eliminato dall'MnO_2 (*depolarizzante*), che si trova attorno all'elettrodo stesso, mediante la reazione sopra scritta.

L'elettrodo negativo (Zn) manda in soluzione ioni Zn^{2+} che successivamente danno luogo ad ulteriori reazioni, sulle quali non ci soffermiamo.

Pila Leclanché al magnesio. - E' analoga alla precedente, ma con il polo negativo (contenitore) di Mg anziché di Zn; presenta dei vantaggi rispetto alla pila Leclanché classica: il Mg è più riducente dello Zn, e di conseguenza la f.e.m. della pila è maggiore $(\sim 1{,}9\ V)$; il peso atomico del magnesio è minore del peso atomico dello zinco, e quindi a parità di peso la pila può fornire una maggiore quantità di elettricità (il passaggio di $1\ F$ richiede $\frac{65{,}38}{2} = 32{,}69\ g$ di Zn e $\frac{24{,}32}{2} = 12{,}16\ g$ di Mg).

14 - 24 Pila Ruben-Mallory

La sua comparsa sul mercato (col nome di *pila a bottone* per la sua forma e le sue dimensioni) risale al 1942, ma il suo schema di funzionamento era noto fin dal 1884.

La pila è schematicamente così costituita: un dischetto di polvere compressa di ossido di mercurio (HgO) e grafite (questa è aggiunta per rendere conduttrice la massa) costituisce il polo positivo, ed un dischetto di polvere di zinco compressa, di stesse dimensioni, costituisce il polo negativo; questi elettrodi sono separati da un terzo disco, di materiale cellulosico imbevuto di soluzione di $KOH \sim 40\%$ satura di zincato di potassio ([50]), ed il tutto è contenuto in un cilindro isolante, chiuso a pressione, superiormente ed inferiormente, da due

([50]) Se la soluzione di KOH non fosse satura di zincato di potassio (K_2ZnO_2) attaccherebbe assai rapidamente lo zinco formando appunto K_2ZnO_2 $(Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2\uparrow)$. Aggiungiamo che per rallentare ulteriormente l'attacco dello zinco da parte della soluzione alcalina, lo zinco viene amalgamato perché la riduzione dello ione idrogeno sul mercurio presenta una notevole sovratensione (nota 7 di [15-2]).

dischetti di acciaio che costituiscono i contatti terminali mediante i quali la pila viene inserita nel circuito di utilizzazione.

Le semireazioni della pila sono:

$$(\text{Polo } -) \qquad Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$$

$$(\text{Polo } +) \qquad HgO + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + Hg$$

$$\text{Reazione globale} \quad Zn + HgO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + Hg$$

Questo tipo di pila, durante il funzionamento, conserva quasi costante la d.d.p., fino a scarica completa della pila; è questo un notevolissimo vantaggio rispetto alle pile Leclanché, la cui d.d.p. va invece diminuendo col prolungarsi della erogazione di corrente perché tali pile si *polarizzano* [15-1].

La f.e.m. della pila Ruben è circa *1,34 V,* e la sua capacità elettrica, a parità di volume, è 5-6 volte maggiore di quella della pila Leclanché. E' usatissima in tutti i microapparecchi (microacustici, microflash, microricevitori etc.).

15 - Elettrolisi

15-1 Generalità sul processo di elettrolisi

Si indica col nome di *elettrolisi* il complesso dei fenomeni che avvengono in una soluzione elettrolitica o in un elettrolita fuso al passaggio della corrente (di norma continua), e che realizzano la trasformazione di energia elettrica in energia chimica.

Preliminare ad ogni considerazione sull'argomento è l'esame delle condizioni da soddisfare perché la corrente elettrica possa attraversare una *cella di elettrolisi*.

Si è accennato all'esistenza di conduttori di prima e di seconda specie e si è detto che, nei riguardi del passaggio di corrente continua, i conduttori di prima specie seguono la legge di Ohm e quelli di seconda specie non la seguono [11-3]. In fig. 1 sono riportati due diagrammi che mostrano come varia l'intensità di corrente *(i)* in funzione della differenza di potenziale *(e)* applicata ad un generico conduttore di prima specie e ad uno di seconda specie.

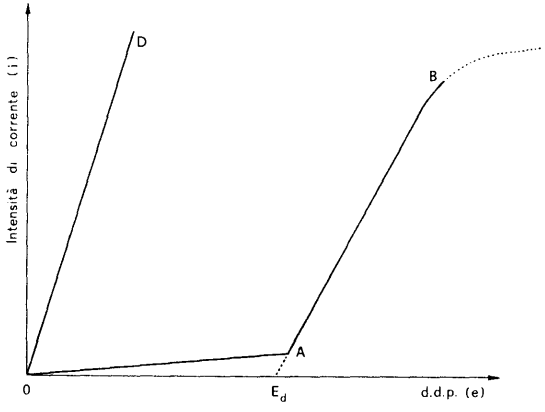


Fig. 1 — Comportamento di conduttori di 1ª specie *(OD)* e di seconda specie *(OAB)* nei riguardi della proporzionalità fra differenza di potenziale applicata e intensità di corrente che attraversa i conduttori stessi.

Questi diagrammi mettono in evidenza che nel caso di un conduttore di seconda specie è necessario superare un certo valore (E_d) della d.d.p. perché inizi sensibile passaggio di corrente, che aumenta poi proporzionalmente alla d.d.p. applicata (tratto *AB*); tale proporzionalità si mantiene fino ad un certo

valore della d.d.p., oltre il quale si raggiunge uno stato di saturazione (tratteggiata di fig. 1).

Cominciamo con l'esaminare le cause dell'esistenza di una tale *soglia* di potenziale (E_d) che prende il nome di *potenziale di decomposizione* o di *elettrolisi*, e il cui valore è caratteristico per ogni elettrolita, in soluzione o fuso.

Per rendere chiaro il significato fisico del fenomeno immaginiamo di elettrolizzare con elettrodi inerti (platino, grafite) una soluzione acquosa, ad esempio di acido cloridrico ad attività unitaria; colleghiamo gli elettrodi della cella con un generatore di corrente continua, ponendo in serie un adatto misuratore di corrente a risposta rapida [1], e partendo da una differenza di potenziale nulla fra gli elettrodi della cella, aumentiamola progressivamente, non in modo continuo ma con *salti* successivi, ad esempio di *0,3 V* ciascuno. A ciascuno di questi *salti* della tensione applicata alla cella, l'apparecchio di misura registra un rapido aumento di corrente, che in un tempo assai breve torna circa a zero (tratteggiate di fig. 2) e che non dà luogo ad alcun fenomeno elettrolitico visibile sugli elet-

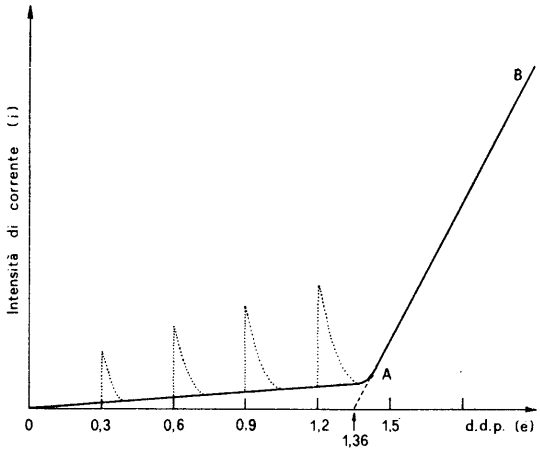


Fig. 2 — Andamento della corrente in funzione dell'aumento, discontinuo, della d.d.p. applicata agli elettrodi di una cella elettrolitica (elettrodi di *Pt* in *HCl* con $a=1$).

trodi; questo comportamento si ripete per ogni successivo aumento della d.d.p. applicata alla cella, fino ad un valore di *1,36 V*; da tale valore in poi l'intensità di corrente aumenta proporzionalmente con la d.d.p. imposta secondo la *AB*

(1) I comuni apparecchi ad ago mobile hanno notevole inerzia, e non registrano variazioni di intensità di corrente molto rapide; per questi casi occorrono apparecchi a risposta rapida, il migliore dei quali è l'oscillografo a raggi catodici, il cui *ago*, costituito da un pennello di elettroni, è praticamente privo di inerzia.

di fig. 2, e contemporaneamente sugli elettrodi si osserva sviluppo di gas, prodotti dalle reazioni elettrodiche, in quantità sempre più notevole all'aumentare della intensità di corrente; tali reazioni sono:

$$\text{Catodo } (-) \quad 2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2 \uparrow$$

$$\text{Anodo } (+) \quad 2Cl^- \rightarrow 2e + Cl_2 \uparrow$$

Vediamo ora l'interpretazione del descritto comportamento sperimentale. Al di sotto di *1,36 V*, ad ognuno dei successivi aumenti della tensione applicata agli elettrodi corrisponde la scarica, sugli elettrodi stessi, di ioni H_3O^+ e Cl^-: H_2 e Cl_2 che si formano e restano aderenti agli elettrodi (inerti) trasformano il catodo in *elettrodo di idrogeno* e l'anodo in *elettrodo di cloro* (nota 20 di [14-5]). Prende così origine una pila la cui forza elettromotrice aumenta (man mano che scaricandosi altri ioni H_3O^+ e Cl^- aumenta l'attività di H_2 e Cl_2 sugli elettrodi) fino a raggiungere il valore della d.d.p. imposta dall'esterno; a questo punto si hanno in opposizione una f.e.m. (esterna) ed una *forza controelettromotrice* (f.c.e.m.) della cella uguali e quindi cessa il passaggio di corrente (2).

E' a questo succedersi di fenomeni agli elettrodi che sono dovuti gli andamenti tratteggiati in fig. 2. Se l'aumento della intensità di corrente corrispondente all'aumento della d.d.p. applicata viene seguito con uno strumento di misura ad elevata inerzia, si osserva solo il continuo, piccolissimo aumento di i rappresentato dalla OA di fig. 2.

Ad ognuno dei successivi aumenti della d.d.p. esterna applicata alla cella di elettrolisi gli ioni H_3O^+ e Cl^- che si scaricano fanno aumentare progressivamente l'attività di H_2 e di Cl_2 sugli elettrodi, fino a raggiungere il valore $a = 1$ (3); a questo punto, essendosi posto anche $a_{HCl} = 1$, si ha una *pila stan-*

(2) In realtà il valore della corrente diminuisce fin quasi a zero ma non raggiunge mai tale valore perché un certo numero di molecole H_2 e Cl_2, adsorbite sugli elettrodi, si desadsorbono continuamente e nuovi ioni si scaricano per rimpiazzarle; questo provoca un permanente passaggio di corrente, di intensità piccolissima (dell'ordine del μA per cm^2 di elettrodo), necessario per mantenere, ad ogni f.e.m. applicata, la corrispondente attività delle molecole H_2 e Cl_2 sugli elettrodi.

(3) Si è già detto che per pressioni dell'ordine di una atmosfera l'attività di un gas può essere identificata con la sua pressione; nel caso nostro è allora: $p_{H_2} = p_{Cl_2} = 1$ *atmosfera* = = *pressione esterna*; a queste condizioni inizia lo sviluppo di H_2 e Cl_2 gassosi agli elettrodi.

dard di idrogeno e di cloro, la cui f.e.m. è data (tab. 1 di [14-14]) da: $E_0 = E_{0\,(Cl_2\,/\,2Cl^-)} - E_{0\,(2H_3O^+\,/\,H_2)} = 1{,}36\ V$.

Questo valore rappresenta, alla pressione atmosferica, la massima f.c.e.m. che la cella può opporre alla d.d.p. esterna ([4]): ad ogni ulteriore aumento di questa oltre il valore massimo della f.c.e.m. corrisponde un proporzionale aumento della corrente (tratto *AB* del diagramma di fig. 2) e dello sviluppo di H_2 e Cl_2 gassosi agli elettrodi.

Concludendo: nelle nostre condizioni sperimentali *1,36 V* rappresenta il *potenziale di decomposizione termodinamico* dell'*HCl*, cioè la d.d.p. fra gli elettrodi al disotto della quale non inizia l'elettrolisi della soluzione di *HCl*.

Il fenomeno descritto, per cui gli elettrodi di una cella elettrolitica cambiano la loro natura chimica in superficie ([5]) durante l'elettrolisi (i due elettrodi di platino nell'esempio riportato si trasformano in un elettrodo di Cl_2 ed in uno di H_2), va sotto il nome di *polarizzazione chimica* degli elettrodi.

15 - 2 Sovratensione

Il meccanismo della elettrolisi comprende, oltre al trasferimento di elettroni fra ioni ed elettrodo, anche altri stadi:

a) conversione dell'atomo formato per scarica dello ione nella sua forma stabile (si considera il caso più semplice di elettrolisi: uno ione che si scarica e dà un atomo);

b) trasporto, dall'interno della soluzione alla superficie degli elettrodi, di ioni che sostituiscano quelli che man mano si scaricano durante l'elettrolisi.

Per quanto riguarda lo stadio a) va considerato che durante un'elettrolisi gli atomi che si formano se sono metallici (ad es. ioni Cu^{2+} che si scaricano su elettrodo di rame) vengono incorporati nel reticolo cristallino del metallo che costituisce l'elettrodo, se invece sono atomi che danno luogo ad una specie gassosa molecolare reagiscono fra loro per formare quest'ultima (ad es. $2H \rightarrow H_2$).

([4]) La nostra cella H_2/Cl_2 non può dar luogo ad una f.c.e.m. maggiore di *1,36 V*, perché la pressione del gas agli elettrodi non può superare il valore della pressione esterna $p = 1\ atm.$ (a tale valore di pressione inizia infatti sviluppo gassoso).

([5]) In elettrochimica è soltanto la composizione superficiale dell'elettrodo quella che conta: così ad esempio un elettrodo di ferro, uno di rame, uno di ottone, uno di oro... ricoperto ciascuno da un sottilissimo deposito di argento si comportano, da un punto di vista elettrochimico, come se fossero, tutti, elettrodi di argento.

In ambedue i casi c'è in giuoco una certa quantità di energia, che, essendo legata agli equilibri redox esistenti agli elettrodi, contribuisce a determinare il valore del potenziale termodinamico degli elettrodi stessi. Se questi processi vengono ostacolati (ad es. da specie estranee alla elettrolisi adsorbite sull'elettrodo) occorre fornire un supplemento di energia perché essi abbiano ugualmente luogo, e ciò significa che la d.d.p. di elettrolisi subisce un aumento, cioè che nasce una sovratensione (questo tipo di sovratensione è usualmente indicato col nome di *sovratensione di cristallizzazione* o *sovratensione di reazione*).

Per quanto riguarda lo stadio b), tanto più lento è il rifornimento di ioni agli elettrodi tanto più diminuisce la loro concentrazione alla superficie degli elettrodi stessi e di conseguenza aumenta parallelamente la f.c.e.m. (6): nasce così anche per questa causa una sovratensione indicata come *sovratensione di concentrazione.*

Esiste infine un terzo fattore che ostacola il passaggio di corrente attraverso una soluzione, ed è la resistenza elettrica della cella di elettrolisi (elettrodi e soluzione) che genera una caduta ohmica.

Concludendo possiamo dire che perché una certa elettrolisi avvenga, è necessario applicare fra gli elettrodi una d.d.p. uguale o maggiore di una d.d.p. minima. Questa può essere calcolata termodinamicamente determinando, mediante l'equazione di Nernst, il valore della f.c.e.m.; in pratica però intervengono altri fattori che fanno aumentare questo *valore termodinamico* della d.d.p. di elettrolisi fino al valore reale della d.d.p. di elettrolisi.

L'effetto di tali fattori viene conglobato nell'unica parola *sovratensione* (η) la quale esprime così la differenza fra il potenziale reale di elettrolisi (E_e) e quello termodinamico (E_t) (7):

$$\eta = E_e - E_t$$

(6) Nella elettrolisi della soluzione di HCl, di cui al precedente paragrafo, nello strato di soluzione a contatto col catodo (sul quale si scaricano ioni H_3O^+) diminuisce il valore di $a_{H_3O^+}$, così come diminuisce quello di a_{Cl^-} nello strato di soluzione a contatto con l'anodo (su cui si scaricano ioni Cl^-). Pertanto, essendo ((13) di [14-4])

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{(ox)}}{a_{(rid)}}$$

diminuisce il potenziale del catodo, aumenta quello dell'anodo, e quindi aumenta la f.c.e.m.

(7) Così ad esempio a seconda della natura e dello stato fisico dell'elettrodo, l'idrogeno (da una soluzione H_2SO_4 *1 F* con densità di corrente *1* A/cm^2) e l'ossigeno (da una soluzione

(segue)

15-3 Leggi di Faraday

Stabilito che affinché una corrente continua passi attraverso una soluzione elettrolitica dando luogo ad elettrolisi è necessario applicare agli elettrodi una d.d.p. superiore ad un certo valore, vediamo ora le relazioni quantitative fra quantità di elettricità che attraversa una cella elettrolitica e quantità delle specie chimiche che di conseguenza si formano per reazioni elettrodiche primarie ([8]).

Tali relazioni vanno sotto il nome di *leggi di Faraday* (M. Faraday, 1833):

1ª) le quantità delle specie chimiche formate (o consumate) agli elettrodi durante una elettrolisi sono proporzionali alla quantità di elettricità che ha attraversato la cella elettrolitica;

2ª) le quantità di specie chimiche diverse formate (o consumate) per il passaggio di una stessa quantità di elettricità attraverso una qualsivoglia soluzione elettrolitica sono proporzionali ai rispettivi pesi equivalenti.

La validità di queste due relazioni appare evidente se su esse si fanno, nell'ordine, le seguenti considerazioni:

KOH 1 F con densità di corrente *1 A/cm²*) si sviluppano, a *25 °C*, con le sovratensioni riportate in tab. a.

Tabella a

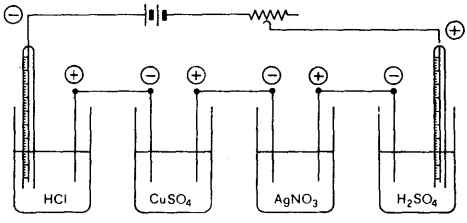
IDROGENO		OSSIGENO	
Elettrodo	Sovratensione (*1 A/cm²*)	Elettrodo	Sovratensione (*1 A/cm²*)
Platino platinato	0,05 volt	Platino platinato	0,77 volt
Platino liscio	0,67 »	Platino liscio	1,49 »
Oro	0,80 »	Oro	1,63 »
Rame	1,25 »	Rame	0,79 »
Grafite	1,22 »	Grafite	1,24 »
Argento	1,09 »	Argento	1,13 »
Mercurio	1,11 »	Nichel liscio	0,85 »

([8]) In queste relazioni quantitative ci si riferisce ai *prodotti primari* di una elettrolisi, e non ai *secondari*; si tiene conto cioè delle specie chimiche formatesi agli elettrodi per scambio di elettroni (prodotti primari) e non di quelle cui esse possono dar luogo in un secondo tempo, nella soluzione, per reazioni successive (prodotti secondari). Un esempio di elettrolisi con formazione di prodotti secondari è descritto in [15-9].

a) una determinata reazione elettrodica impegna sempre uno stesso numero di elettroni (ad es. la riduzione di uno ione Ag^+ richiede sempre un elettrone: $Ag^+ + e \rightarrow Ag$); pertanto se in una elettrolisi a elettroni liberano g grammi di una specie chimica, na elettroni ne liberano ovviamente ng grammi;

b) se la quantità di elettricità di un faraday (96486 coulomb; nota 9 di [14-3]) attraversa più celle elettrolitiche contenenti elettroliti diversi, essa provoca in ogni cella l'ossidazione e la riduzione di un equivalente di sostanza; quindi le quantità, in grammi, di sostanze diverse ossidate o ridotte per il passaggio di una qualsivoglia quantità di elettricità, sono proporzionali ai loro pesi equivalenti ([9]).

([9]) Quattro celle elettrolitiche con elettrodi di platino, contenenti rispettivamente soluzioni acquose di HCl, $CuSO_4$, $AgNO_3$, H_2SO_4 vengono poste in serie, e si fa passare corrente nel circuito per un tempo tempo: durante il passaggio della corrente, con i meccanismi elettrochimici che si vedranno nel seguito, al catodo della prima cella si sviluppa H_2, al catodo della seconda si deposita Cu, al catodo della terza si deposita Ag e all'anodo della quarta si sviluppa O_2; le quantità di queste specie chimiche formatesi alla fine della elettrolisi sono indicate a lato della figura (i gas sono misurati a condizioni normali: $0\,°C$, $1\ atm$).



H_2 : $69{,}48\ ml\ (c.n.)$
Cu : $0{,}1970\ g$
Ag : $0{,}6688\ g$
O_2 : $34{,}74\ ml\ (c.n.)$

In base alle leggi di Faraday, ciascuna di queste diverse quantità deve corrispondere ad un ugual numero di equivalenti. Per controllare ciò si calcolino prima i valori dei pesi o volumi equivalenti delle specie chimiche interessate

$$H_2) : p.e. = 1{,}008\ g \text{ pari a } 11207\ ml\ (c.n.)\ ; \quad Cu) : p.e. = \frac{63{,}54}{2} = 31{,}77\ g$$

$$O_2) : p.e. = \frac{16}{2}\ g \text{ pari a } 5604\ ml\ (c.n.)\ ; \quad Ag) : p.e. = 107{,}87\ g$$

e si dividano poi le quantità di specie ottenute agli elettrodi per i rispettivi pesi o volumi equivalenti; si ottiene:

(segue)

15-4 Ioni che prendono parte all'elettrolisi

Abbiamo visto le condizioni necessarie per il passaggio della corrente continua attraverso una soluzione elettrolitica [15-2], e le relazioni fra quantità di elettricità passata e quantità di sostanza che ha reagito agli elettrodi [15-3]; dobbiamo ora esaminare un terzo aspetto del fenomeno della elettrolisi, riguardante il fatto che in soluzioni sottoposte ad elettrolisi nelle quali esistono più specie cationiche e/o più specie anioniche, soltanto alcune di esse prendono parte all'elettrolisi.

Tale comportamento è strettamente dipendente dal fatto che fra due (o più) specie ossidanti si riduce più facilmente quella più ossidante (cioè con potenziale redox maggiore), mentre fra due (o più) specie riducenti si ossida più facilmente quella più riducente (cioè con potenziale redox minore).

Poiché ogni processo elettrolitico consiste in un processo di ossidazione all'anodo e in un contemporaneo processo di riduzione al catodo, in una elettrolisi (prescindendo dagli effetti della sovratensione dovuti alla natura degli elettrodi) al catodo si riduce prima la specie più ossidante fra quelle presenti nella soluzione, e all'anodo si ossida prima la specie più riducente ([10]). Se nella soluzione sono presenti più ioni con potenziali redox uguali o assai vicini, essi si scaricano contemporaneamente agli elettrodi.

15-5 Rendimenti energetico e di corrente nella elettrolisi

Accenniamo infine al fatto che per ogni elettrolisi esiste un *rendimento di corrente* e un *rendimento energetico.*

$H_2)\quad \dfrac{69{,}48}{11207} = 6{,}2 \cdot 10^{-3}\ eq.\ ;\qquad Ag)\quad \dfrac{0{,}6688}{107{,}87} = 6{,}2 \cdot 10^{-3}\ eq.$

$Cu)\quad \dfrac{0{,}197}{31{,}77} = 6{,}2 \cdot 10^{-3}\ eq.\ ;\qquad O_2)\quad \dfrac{34{,}74}{5604} = 6{,}2 \cdot 10^{-3}\ eq.$

Il risultato dell'esperienza mostra che, in accordo alla legge di Faraday, le quantità di specie chimiche formate agli elettrodi per il passaggio di una stessa quantità di elettricità sono proporzionali ai loro pesi equivalenti.

([10]) Ad es.: elettrolizzando una soluzione in cui siano presenti ioni H_3O^+ e ioni Al^{3+} si riduce lo ione H_3O^+ $(E_0=0{,}000\ V)$ e non lo ione Al^{3+} $(E_0 = -1{,}71\ V)$: al catodo, quindi, si sviluppa idrogeno. Analogamente, per elettrolisi di una soluzione contenente ioni I^- e Cl^-, all'anodo si ossida lo ione I^- $(E_0 = 0{,}536\ V)$ e non lo ione Cl^- $(E_0 = 1{,}36\ V)$. In ciascuno di questi due esempi le differenze fra i valori dei potenziali standard delle coppie di ioni considerate sono così forti che ci si può limitare in pratica a confrontare i valori di E_0 senza calcolare i valori E, cioè senza tener conto delle concentrazioni ((23) di [14-17]).

E' necessario prendere in considerazione questi rendimenti perché durante le elettrolisi si hanno perdite di corrente causate per lo più da reazioni elettrodiche indesiderate che avvengono assieme a quelle principali ([11]), e aumento della d.d.p. di elettrolisi causato dai descritti fenomeni di sovratensione e dalla caduta ohmica attraverso la cella ([12]).

Si definisce *rendimento di corrente* di una elettrolisi il rapporto fra quantità di sostanza ottenuta e quantità di sostanza che si sarebbe dovuta ottenere in base alla legge di Faraday (96486 coulomb = 1 equivalente) ([13]).

Si definisce *rendimento energetico* di una elettrolisi il rapporto fra quantità di energia teoricamente necessaria per un processo elettrolitico (f.c.e.m. calcolata termodinamicamente × coulomb calcolati in base alla legge di Faraday) e quantità di energia realmente consumata (d.d.p. di elettrolisi × coulomb impiegati) ([14]).

([11]) Ad es.: a) durante la deposizione elettrolitica di nichel è praticamente impossibile evitare totalmente lo sviluppo di idrogeno; b) nella elettrolisi dell'*HCl*, specialmente ad elevata densità di corrente, insieme al cloro si scarica all'anodo anche una quantità apprezzabile di ioni OH^- che danno ossigeno; etc.

([12]) Se ad esempio attraverso una cella elettrolitica di resistenza $0{,}01\ \Omega$ passa una corrente di $100\ A$, la caduta ohmica è data da $e = ir = 1\ V$: di conseguenza la d.d.p. di elettrolisi deve essere aumentata di *1 volt* rispetto alla teorica, per compensare tale caduta ohmica.

([13]) Ad es.: in una elettrolisi, per il passaggio di $1\ F$, si sono depositati $g\ 97{,}11$ di argento, mentre se ne sarebbero dovuti depositare $107{,}88$ (1 equivalente); rendimento di corrente: $\dfrac{97{,}11}{107{,}88} \cong 0{,}90$ (90%).

([14]) Nella elettrolisi, a $25\ °C$, di una soluzione di $NaOH$ ad attività $a = 1$, si è ottenuto un equivalente di H_2 ed un equivalente di O_2 dopo passaggio di 102.000 coulomb con una d.d.p. di $1{,}67\ V$: si vuol calcolare il rendimento energetico.

1) d.d.p. di elettrolisi teorica: è la differenza di potenziale fra il potenziale dell'elettrodo di ossigeno in soluzione di attività unitaria di ioni OH^- (tab. 1 di [14-14])

$$E_{0\,O_2+2H_2O/4OH^-} = 0{,}401\ V$$

e quello dell'elettrodo di idrogeno nella stessa soluzione ($a_{H_3O^+} = 10^{-14}$)

$$E = 0{,}059\ \log\ 10^{-14} = -\ 0{,}826\ V$$

cioè $0{,}401 + 0{,}826 = 1{,}227\ V$.

2) Quantità di elettricità teorica per la separazione di 1 equivalente: 96486 coulomb

$$\text{Rendimento energetico} = \frac{1{,}227 \cdot 96486}{1{,}67 \cdot 102.000} = 0{,}7554 \quad (75{,}54\%)\ .$$

Dopo aver esposto i concetti generali sul fenomeno della elettrolisi diamo ora alcuni esempi di elettrolisi, scelti fra quelli che presentano maggior interesse industriale.

15-6 Elettrolisi di sali fusi

Come esempio di questo tipo di elettrolisi descriviamo la preparazione elettrolitica (industriale) del magnesio da $MgCl_2$. Il magnesio non può essere preparato per elettrolisi di soluzioni acquose perché la forte differenza di potere riducente (tab. 1 di [14-14]) fra il sistema Mg^{2+}/Mg $(E_0 = -2{,}37\ V)$ ed il sistema $2H_3O^+/H_2$ $(E_0 = 0{,}000\ V)$ fa sì che in soluzione acquosa al catodo si riduca praticamente soltanto idrogeno. Pertanto la preparazione elettrolitica del Mg viene fatta per elettrolisi di $MgCl_2$ fuso $(700 \div 750\ ^oC)$ ([15]), ed essa è teoricamente assai semplice:

Catodo (di ferro) $\quad Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$

Anodo (di grafite) $\quad 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

Il magnesio che si forma è allo stato liquido (temperatura di fusione del Mg $651\ ^oC$), galleggia sul *fuso,* e fuoriesce poi opportunamente dalla cella; il Cl_2 viene raccolto mediante sistemi di aspirazione e liquefatto in adatti contenitori. Il potenziale di decomposizione di $MgCl_2$ a $700 \div 750\ ^oC$ è $\sim 2{,}5\ V$, e a proposito di questo valore di potenziale va richiamata l'attenzione sul fatto che trattandosi di un elettrolita fuso e non in soluzione acquosa, tale valore è soltanto sperimentale e non può essere calcolato in base ai valori di E_0 di tab. 1 di [14-14], validi soltanto per soluzioni acquose ([16]).

Per dare una idea della *dimensione* di una elettrolisi industriale, riportiamo alcuni dati relativi alla elettrolisi del cloruro di magnesio fuso (cella di

([15]) Il *fuso* contiene una elevata percentuale ($\sim 60\%$) di $NaCl$ e di altri cloruri alcalino-terrosi, che non interferiscono nell'elettrolisi, il cui compito è di aumentare la conducibilità (riducendo la caduta ohmica della cella), e di abbassare la temperatura di fusione della massa (per formazione di eutettici).

([16]) Non si dispone di una serie di potenziali standard in sali fusi, nei quali è materia assai complessa realizzare un elettrodo di riferimento; essi possono essere calcolati mediante la nota relazione $\Delta G = -nFE$ [14-3], ma questo argomento va oltre i limiti del corso.

elettrolisi tipo Dow): differenza di potenziale agli elettrodi $\sim 7\ V$; densità di corrente ([17]) $\sim 1\ A/cm^2$ al catodo e $\sim 7\ A/cm^2$ all'anodo; rendimento di corrente ([18]) $\sim 80\%$; consumo $\sim 18\ Kwh$ per Kg di magnesio prodotto.

15-7 Elettrolisi dell'acqua

L'argomento richiede una premessa di carattere generale: sappiamo che, posto $p_{H_2} = 1\ atm$ e $p_{O_2} = 1\ atm$, è

$$E_{(H_3O^+\ /\ 1/2\ H_2)} = 0{,}000 + 0{,}059\ \log a_{H_3O^+}$$

$$E_{(O_2+2H_2O/4OH^-)} = 0{,}401 - 0{,}059\ \log a_{OH^-}$$

e pertanto la coppia elettrodo di idrogeno/elettrodo di ossigeno in soluzione acquosa, a pressione $p = 1\ atm$, e quale che sia il pH della soluzione, ha, a $25\ °C$, una f.e.m. di $\sim 1{,}23\ V$ ([19]). Ci sarebbe perciò da attendersi che in soluzione acquosa qualsiasi elettrolisi effettuata con una d.d.p. $> 1{,}23\ V$ desse luogo a sviluppo di idrogeno e di ossigeno sugli elettrodi.

A causa però delle notevoli sovratensioni presentate sia dall'H_2 che dall'O_2 su quasi tutti gli elettrodi (nota 7), è possibile ottenere prodotti diversi da essi nelle elettrolisi di soluzioni acquose, senza apprezzabile sviluppo di H_2 e di O_2, anche se la d.d.p. fra gli elettrodi è maggiore di $1{,}23\ V$.

([17]) La densità di corrente all'elettrodo è data dal rapporto fra intensità di corrente che attraversa la cella di elettrolisi e superficie dell'elettrodo (usualmente la densità di corrente è data in A/cm^2); ovviamente se in una elettrolisi si usano due elettrodi di superficie diversa, la densità di corrente anodica è diversa da quella catodica.

([18]) Nelle elettrolisi di sali fusi le leggi di Faraday sono ovviamente valide.

([19]) Ad es. a $pH = 9$, a $25\ °C$, e a pressione $p = 1\ atm$, è

$$E_{(idrog.)} = 0{,}059\ \log 10^{-9} = -0{,}531\ V$$

$$E_{(oss.)} = 0{,}401 - 0{,}059\ \log 10^{-5} = 0{,}696\ V$$

e quindi

$$E_{(idrog./oss.)} = 0{,}696 - (-0{,}531) = 1{,}227\ V$$

Generalizzando:

$$E_{(idrog./oss.)} = 0{,}401 + 0{,}059\ (pH + pOH) = \\ = 0{,}401 + 0{,}059 \cdot 14 = 1{,}227\ V.$$

Poiché l'acqua rappresenta il solvente più usato per elettrolisi in soluzione, è necessario esaminare con un certo dettaglio il suo comportamento elettrolitico.

E' possibile decomporre l'acqua nei suoi costituenti (H_2, O_2) elettrolizzando opportune saluzioni acquose ([20]) di acidi (ad es. H_2SO_4 diluito), di basi (ad es. KOH), di sali (ad es. K_2SO_4); tali elettrolisi, effettuate con elettrodi di platino, avvengono con una d.d.p. di $\sim 1{,}7$ *Volt*, valore che rappresenta essenzialmente la somma fra potenziale termodinamico di decomposizione dell'acqua $(1{,}23\ V)$ e sovratensioni dell'H_2 e dell'O_2 sugli elettrodi di platino (con densità di corrente dell'ordine di $0{,}5\ A/cm^2$).

Il notevole sviluppo di gas che si ha agli elettrodi durante l'elettrolisi non appare giustificabile in base alla scarica dei soli ioni H_3O^+ ed OH^-, le cui concentrazioni nella soluzione risultano (ambedue, o una delle due soltanto) straordinariamente piccole: infatti in soluzioni concentrate di acidi forti $(a_{H_3O^+} \geqq 1\ F)$ è $a_{OH^-} \leqq 10^{-14}\ F$, in soluzioni concentrate di basi forti risulta analogamente $a_{H_3O^+} \leqq 10^{-14}\ F$, ed in soluzioni saline praticamente neutre (ad esempio soluzioni di K_2SO_4) è $a_{H_3O^+} = a_{OH^-} = 10^{-7}\ F$.

Si deve ritenere pertanto che anche molecole H_2O reagiscano agli elettrodi dando H_2 al catodo ed O_2 all'anodo ([21]); a seconda del pH della soluzione prevarrà la scarica degli ioni H_3O^+ oppure quella degli ioni OH^- oppure la riduzione (al catodo) o l'ossidazione (all'anodo) della molecola H_2O secondo le reazioni seguenti:

([20]) « Opportune soluzioni acquose » vuol significare, in questo caso, che gli ioni dell'elettrolita disciolto nell'acqua non debbono dar luogo a fenomeni di scarica agli elettrodi che producano specie chimiche diverse da quelle ottenibili dall'elettrolisi dell'acqua (H_2, O_2); se l'elettrolita è un sale è necessario che non si scarichi nessuno dei due ioni [15-4]; se è un acido non deve scaricarsi l'anione, ma soltanto lo ione H_3O^+, se è una base non deve scaricarsi il catione, ma soltanto lo ione OH^-: il meccanismo di tali elettrolisi verrà chiarito nel seguito del paragrafo.

([21]) L'ammettere che nell'elettrolisi di una soluzione acquosa nella quale si formano agli elettrodi idrogeno e ossigeno possa aversi al catodo la riduzione di ioni H_3O^+ oppure di molecole H_2O e all'anodo l'ossidazione di ioni OH^- oppure di molecole H_2O, non implica variazioni del potenziale termodinamico di elettrolisi: infatti il valore di questo è funzione del valore della variazione di energia libera del processo, e tale valore è lo stesso sia che si ammetta che l'elettrolisi dell'acqua avvenga direttamente sulle molecole H_2O, sia che si ammetta che avvenga sugli ioni provenienti dalla dissociazione di esse; in ambedue i casi, infatti, il processo globale è $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$, come è chiaramente illustrato nel seguito del paragrafo.

a) *Elettrolisi di soluzioni acide* (ad es. *0,1 N* di H_2SO_4);

Catodo (riduzione di H_3O^+) $4H_3O^+ + 4e \rightarrow 4H + 4H_2O$

$\longrightarrow 2H_2\uparrow$

Anodo (ossidazione di H_2O) $6H_2O \rightarrow 2O + 4H_3O^+ + 4e$

$\longrightarrow O_2\uparrow$

Reazione globale $2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

b) *Elettrolisi di soluzioni alcaline* (ad es. *0,1 N* di KOH);

Catodo (riduzione di H_2O) $4H_2O + 4e \rightarrow 4H + 4OH^-$

$\longrightarrow 2H_2\uparrow$

Anodo (ossidazione di OH^-) $4OH^- \rightarrow 2O + 2H_2O + 4e$

$\longrightarrow O_2\uparrow$

Reazione globale $2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

c) *Elettrolisi di soluzioni neutre* (ad es. *0,1 N* di K_2SO_4);
si ha riduzione ed ossidazione di H_2O rispettivamente al catodo e all'anodo:

Catodo $4H_2O + 4e \rightarrow 4H + 4OH^-$

$\longrightarrow 2H_2\uparrow$

Anodo $6H_2O \rightarrow 2O + 4H_3O^+ + 4e$

$\longrightarrow O_2\uparrow$

Reazione globale ([22]) $2H_2O \rightarrow 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Richiamiamo l'attenzione sul fatto che mentre elettrolizzando acqua pura con d.d.p. di *1,7 V* non si ha percettibile sviluppo di H_2 e di O_2 agli elettrodi, sciogliendo nell'acqua K_2SO_4, i cui ioni non intervengono direttamente nei processi elettrodici [15-4], si ha, sempre con d.d.p. = *1,7 V*, sviluppo gassoso di H_2 e di O_2 sugli elettrodi. Tale comportamento è giustificato dal fatto che l'acqua è assai meno conduttrice della soluzione di K_2SO_4, e che quindi l'intensità di

([22]) Nella somma delle due reazioni anodica e catodica è ($K_w = 10^{-14}$):

$$4H_3O^+ + 4OH^- \rightarrow 8H_2O$$

corrente che può attraversare l'acqua pura è assai minore di quella che può attraversare la soluzione acquosa di K_2SO_4 ([23]).

15-8 Preparazione di metalli per elettrolisi di soluzioni acquose

Consideriamo, come esempio, la preparazione elettrolitica dello zinco da soluzione acquosa debolmente acida (per H_2SO_4) di $ZnSO_4$. E' questo un caso in cui non dovrebbe essere possibile ottenere elettroliticamente zinco in soluzione acquosa, perché data la notevole differenza fra $E_{0\,Zn^{2+}/Zn} = -0{,}763\ V$ ed $E_{0\,2H_3O^+/H_2} = 0{,}000\ V$ dovrebbe svilupparsi praticamente solo H_2. Il fatto che al catodo si depositi Zn è dovuto alla alta sovratensione dell'idrogeno sullo zinco ([24]), a causa della quale il potenziale di scarica dello ione Zn^{2+} diventa più positivo di quello dello ione H_3O^+. I processi elettrodici sono:

Catodo (di zinco) $\quad Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

Anodo (di piombo) $\quad 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 1/2\,O_2 + 2e$

([23]) Illustriamo, anche se in modo schematico e qualitativo, il descritto comportamento: nell'elettrolisi dell'acqua pura al catodo si riducono alcune molecole H_2O e di conseguenza si crea nello strato di soluzione a contatto con l'elettrodo una zona di carica negativa dovuta alla presenza di un eccesso di ioni OH^- $(H_2O + e \rightarrow \frac{1}{2}H_2\uparrow + OH^-)$, mentre all'anodo l'ossidazione di molecole H_2O crea una analoga zona di carica positiva dovuta agli ioni H_3O^+ $(3H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2H_3O^+ + 2e)$.

La formazione di cariche negative di fronte all'elettrodo negativo, e di cariche positive di fronte all'elettrodo positivo diminuisce la d.d.p. fra ciascun elettrodo e la soluzione e praticamente arresta l'elettrolisi. Perché questa proceda occorre neutralizzare queste cariche, e ciò può realizzarsi se nella soluzione sono presenti ioni: gli ioni positivi infatti, migrando per l'azione delle forze elettrostatiche, neutralizzano la carica negativa di fronte al catodo, e quelli negativi, analogamente, neutralizzano la carica positiva di fronte all'anodo; gli ioni H_3O^+ ed OH^- presenti nell'acqua pura sono però in quantità piccolissima, neutralizzano solo una parte trascurabile delle predette cariche, e il valore della corrente di elettrolisi è di conseguenza anch'esso trascurabile. Se però nell'acqua si scioglie una sensibile quantità di K_2SO_4, gli ioni positivi (K^+) e negativi (SO_4^{2-}), presenti in gran numero, neutralizzano completamente le cariche di cui sopra e l'elettrolisi ha luogo, con sviluppo gassoso di H_2 e di O_2 agli elettrodi. La migrazione degli ioni K^+ verso la zona negativa (per la presenza di ioni OH^-) e degli ioni SO_4^{2-} verso la zona positiva (per la presenza di ioni H_3O^+), è sperimentalmente dimostrabile: nella zona della soluzione vicino al catodo si riscontra infatti presenza di idrato di potassio (KOH) e in quella vicino all'anodo presenza di acido solforico (H_2SO_4).

([24]) Tale sovratensione è di $\sim 1{,}2\ V$ per una densità di corrente di $1\ A/cm^2$.

All'anodo si scarica H_2O $(E_0 = 0{,}401\ V)$ e non si scarica lo ione SO_4^{2-} perché il potenziale di ossidazione dello ione SO_4^{2-} a ione perossidisolforico $S_2O_8^{2-}$ [26-14] è assai più elevato $(E_{0\,2SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}} = 2{,}01\ V)$.

15 - 9 Elettrolisi di soluzioni acquose concentrate di cloruro di sodio

Questa elettrolisi, che ha una grande importanza industriale (i primi brevetti risalgono al 1850), può essere condotta con diverse condizioni sperimentali *(a, b, c)*, alle quali corrisponde la formazione di specie chimiche diverse.

a) Elettrolisi di una soluzione acquosa di $NaCl$ ($\sim 28\%$), condotta in una cella nella quale sono immersi un elettrodo di ferro (catodo) ed uno di grafite (anodo); i processi elettrodici al passaggio della corrente sono:

Catodo (di ferro) $\quad 2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Anodo (di grafite) $\quad 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

Al catodo si riduce H_2O, più ossidante del sistema Na^+/Na $(E_{0\,Na^+/Na} = -2{,}71\ V)$; all'anodo dovrebbe ossidarsi H_2O, meno ossidante del sistema $Cl_2/2Cl^-$, ma la notevole sovratensione dell'ossigeno sulla grafite produce l'inversione dei potenziali di scarica delle due specie ([25]). Lo sviluppo di idrogeno al catodo e di cloro all'anodo sono processi elettrolitici primari (nota (8)); in questa elettrolisi si verificano però anche processi secondari, dei quali daremo ora un cenno.

Nella zona catodica, in cui si ha la riduzione $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ ma non la scarica degli ioni Na^+, si ha formazione di Na^+OH^- nella soluzione;

([25]) La soluzione $\sim 5\ F$ in $NaCl$ ($\sim 28\%$), inizialmente è praticamente neutra; pertanto:

potenziale scarica ossigeno: $E = 0{,}401 - 0{,}059 \log a_{OH^-} = 0{,}813\ V$

» » cloro: $E = 1{,}36 - 0{,}059 \log a_{Cl^-} = \sim 1{,}34\ V$

La sovratensione dell'ossigeno sulla grafite è superiore a $1\ V$, e quindi il potenziale di scarica dell'ossigeno diventa $> 1{,}81\ V$ e si scarica lo ione Cl^- (che non presenta invece sensibile sovratensione) a potenziale $\sim 1{,}4\ V$.

nella zona anodica il cloro che si forma si scioglie nella soluzione e reagisce con Na^+OH^- dando cloruro di sodio ed ipoclorito di sodio:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O \quad (^{26}) \qquad (1)$$

Se l'elettrolisi viene effettuata a *70-80 °C* gli ioni ipoclorosi si disproporzionano e danno ancora cloruro di sodio e clorato di sodio:

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- \quad (^{27}) \qquad (1')$$

Dalla descritta elettrolisi della soluzione acquosa di $NaCl$, si possono quindi ottenere H_2, Cl_2 come prodotti primari ed $NaClO$, $NaClO_3$ come prodotti secondari.

b) L'elettrolisi della soluzione acquosa di cloruro di sodio può essere condotta in un secondo modo, che differisce da quello descritto in *a*) perché nella cella esiste un diaframma poroso che pur consentendo il passaggio degli ioni e quindi la chiusura del circuito elettrico, tiene separate le zone anodica e catodica; conseguenza della predetta separazione è che nella zona catodica si ottiene idrato sodico, perché non ha luogo la reazione di esso con cloro per dare ipocloriti o clorati. Da questa elettrolisi *b*) si ottiene perciò: H_2, Cl_2, $NaOH$ [27-2].

c) Un terzo modo di condurre l'elettrolisi del cloruro di sodio differisce dai due precedenti per la natura del catodo, che è costituito da mercurio che si trova sul fondo della cella; il processo anodico resta invariato $(2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e)$, invece il processo catodico è diverso: sul catodo di mercurio non si riduce H_2O (come sul ferro), ma lo ione Na^+ che si scioglie nel mercurio stesso dando luogo alla formazione di amalgama:

$$Na^+ + xHg + e \rightarrow Na(Hg)_x$$

---

(26) La (1) può anche scriversi

$$Cl_2 + 2(Na^+OH^-) \rightarrow Na^+Cl^- + Na^+ClO^- + H_2O$$

Poiché però lo ione Na^+ non subisce alcuna modificazione, è preferibile scrivere la reazione come in (1), considerando cioè solo le specie chimiche che prendono realmente parte alla reazione [17-1].

(27) Analogamente a quanto visto nella nota precedente per la reazione (1), la (1') può scriversi:

$$3(Na^+ClO^-) \rightarrow Na^+ClO_3^- + 2(Na^+Cl^-).$$

Questa inversione nei valori dei potenziali di riduzione dello ione Na^+ e della molecola H_2O, è in parte dovuta al fatto che la scarica dell'idrogeno presenta una elevata sovratensione sul catodo di mercurio ([28]) (e il potenziale di riduzione di H_2O diventa quindi più negativo) e in parte al fatto che il potenziole di scarica dello ione Na^+ su amalgama diventa più positivo perché la concentrazione (e quindi l'attività) del sodio metallico nell'amalgama diluita è assai minore di quella del sodio puro ([29]).

L'amalgama di sodio che si forma nell'elettrolisi non deve superare la concentrazione di $\sim 0{,}2\%$ di sodio, per evitare che aumentando il valore di a_{Na} si scarichi H_2O, e a tal fine essa viene fatta circolare fra la cella di elettrolisi ed un recipiente esterno ove funge da anodo di una pila (cortocircuitata) nella quale l'elettrolita è una soluzione di $NaOH$ ed il catodo è di grafite o di ferro; i processi elettrodici di questa pila sono:

$$\text{(polo } -\text{)} \qquad 2Na(Hg)_x \rightarrow 2Na^+ + 2xHg + 2e$$

$$\text{(polo } +\text{)} \qquad 2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

$$\text{processo globale:} \qquad 2Na(Hg)_x + 2H_2O \rightarrow 2Na^+OH^- + H_2\uparrow + 2xHg$$

Si ottiene così $NaOH$, H_2 ed Hg che torna a fungere da catodo nella cella di elettrolisi arricchendosi di nuovo in sodio, e così via.

Da questa elettrolisi *c*) [27-2] si ottengono quindi Cl_2, H_2 ed $NaOH$.

Dal punto di vista dei prodotti ottenuti le elettrolisi *b*) e *c*) si equivalgono, e ciascuna presenta vantaggi e svantaggi rispetto all'altra.

15 - 10 Raffinazione elettrolitica di metalli

E' un'altra utilizzazione dell'elettrolisi, di notevolissima importanza industriale; consideriamo come esempio il caso, che è il più importante, della purificazione elettrolitica del rame; il rame metallurgico ha una purezza massima

---

([28]) Con una densità di corrente di $0{,}1\ A/cm^2$, la sovratensione dell'idrogeno su elettrodo di mercurio è di $\sim 1{,}2\ V$.

([29]) Il potenziale termodinamico di scarica dello ione sodio è dato dalla relazione $E = -2{,}71 + 0{,}059 \log a_{Na^+}/a_{Na}$; nel nostro caso l'elettrodo non è costituito da Na puro, ma da una soluzione di Na in Hg, e pertanto non è $a_{Na} = 1$ (nota 36 di [13-17]), ma $a_{Na} < 1$; ciò rende il valore di $E_{Na^+/Na}$ meno negativo, e di conseguenza facilita la scarica dello ione Na^+.

del 98,5-99,5% ma per molte applicazioni (ad esempio come conduttore elettrico) occorrono purezze più elevate, dell'ordine del 99,98%; questa purificazione, che sarebbe costosissima per via metallurgica, è di costo ragionevole per via elettrolitica.

Il processo di purificazione, che viene condotto a $\sim 60\ ^{o}C$, consiste nel far passare corrente in una cella di elettrolisi in cui l'elettrolita è una soluzione acquosa di solfato di rame (acida per acido solforico), l'anodo è costituito dal rame da purificare e il catodo è costituito da una lastra sottile di rame purissimo; i processi ai due elettrodi sono gli stessi, ma avvengono in direzione opposta:

$$\text{Anodo:} \qquad Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$$

$$\text{Catodo:} \qquad Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$$

e pertanto il rame anodico passa in soluzione come ioni Cu^{2+}, che si scaricano poi sul catodo.

Le impurezze del rame metallurgico sono costituite sia da metalli con potenziale standard più positivo del rame (più *nobili*) ([30]) come ad esempio argento $(E_0 = 0{,}8\ V)$, sia da metalli con E_0 meno positivo (meno nobili) come ad es. Fe $(E_0 = -0{,}42\ V)$; da un punto di vista elettrochimico è diverso il meccanismo con cui durante l'elettrolisi vengono eliminate le due classi di impurezze:

a) Metalli più nobili. Al potenziale a cui l'anodo manda in soluzione ioni Cu^{2+} $(E_{0\ Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34\ V)$ l'Ag $(E_{0\ Ag^{+}/Ag} = 0{,}8\ V)$ e gli altri metalli nobili non passano in soluzione (non si ossidano), e pertanto man mano che l'anodo si disgrega per il passaggio in soluzione del rame che lo costituisce, essi cadono sul fondo della cella di elettrolisi, sotto l'anodo, e costituiscono i pregiatissimi *fanghi anodici* ($\sim 1\%$ in peso del rame purificato) dai quali si recupera Au, Ag, Se etc.

b) Metalli meno nobili. Questi, come ad esempio il Fe $(E_{0\ Fe^{2+}/Fe} = -0{,}42\ V)$, essendo più ossidabili del sistema Cu^{2+}/Cu, al potenziale a cui avviene l'elettrolisi passano in soluzione insieme al rame ma non si scaricano

([30]) La scala di *nobiltà* dei metalli si identifica con quella dei potenziali redox; usualmente i metalli indicati come *nobili* sono quelli che per il loro elevato potenziale redox difficilmente vengono ossidati *(attaccati)* da agenti chimici. I più noti di essi sono: l'argento $(E_{0\ Ag^{+}/Ag} = 0{,}8\ V)$, l'oro $(E_{0\ Au^{3+}/Au} = 1{,}5\ V)$, il platino $(E_{0\ Pt^{2+}/Pt} = 1{,}2\ V)$.

poi sul catodo (appunto perché meno ossidanti) e restano nella soluzione che va perciò sempre più arricchendosi di ioni di questi metalli (*Fe*, *Ni*, *Co* etc.) e richiede quindi periodiche purificazioni ([31]).

Risulta pertanto chiaro il meccanismo generale con cui un metallo viene purificato elettroliticamente; esso viene fatto funzionare da anodo in una opportuna elettrolisi: le impurezze più nobili non passano in soluzione e si recuperano nei *fanghi,* quelle meno nobili passano in soluzione ma non si scaricano al catodo; pertanto il metallo che si deposita sul catodo risulta purificato.

15 - 11 Utilizzazioni particolari di processi elettrolitici

Fra le applicazioni pratiche dell'elettrolisi ricordiamo ancora:

a) ricopertura di metalli con strati sottilissimi (in media dell'ordine dei centesimi di mm) di metalli più nobili o passivabili, a scopo estetico ed anticorrosivo (doratura, argentatura, cromatura etc.); tali ricoperture elettrolitiche costituiscono la *galvanostegia* (una parte della *galvanotecnica*);

b) ricopertura di superficie non metalliche (rese conduttrici con opportuni trattamenti) con strati metallici che ne riproducono ogni dettaglio (ad es. fabbricazione di matrici di dischi grammofonici); tali procedimenti rientrano nella *galvanoplastica* (altra parte della *galvanotecnica*);

c) ricopertura di un metallo con un velo protettivo di ossido del metallo stesso (ad es. processo *Eloxal* per l'ossidazione anodica dell'alluminio);

d) lucidatura di metalli mediante livellamento della loro superficie, quasi su scala atomica, con opportuni *attacchi* anodici che portano in soluzione preferenzialmente le asperità, invisibili, della superficie;

e) preparazione di polveri metalliche per la fabbricazione di pezzi *sinterizzati* ([32]) di forme particolarmente complesse, etc.

15 - 12 Accumulatori: premessa

Il capitolo precedente è stato dedicato allo studio della trasformazione energia chimica → energia elettrica, e in questo capitolo si è finora trattato della

([31]) Infatti con l'aumentare della concentrazione degli ioni meno nobili nella soluzione, il potenziale di scarica di questi diventa sempre più positivo ($E = E_0 + 0{,}06 \cdot \log a_{Me^{n+}}/n$) e di conseguenza essi potrebbero scaricarsi al catodo, inquinando il rame purificato.

([32]) La *sinterizzazione* consiste nel comprimere finissime polveri metalliche in adatti stampi e nel riscaldare poi opportunamente i pezzi ottenuti.

trasformazione inversa energia elettrica → energia chimica: chiudiamo questi due argomenti con lo studio di certe particolari celle elettrolitiche, dette *celle secondarie,* che sono in grado di realizzare, successivamente, ambedue le trasformazioni: queste celle, più note col nome di *accumulatori,* immagazzinano energia elettrica trasformandola in energia chimica durante la *carica* e la restituiscono, mediante trasformazione inversa, durante la *scarica.*

Gli accumulatori più noti, di cui tratteremo brevemente, sono l'accumulatore al piombo e gli accumulatori al ferro-nichel ed al cadmio-nichel; solo un cenno verrà dato dell'accumulatore a zinco-argento.

15 - 13 Accumulatore al piombo

L'accumulatore al piombo, carico, può essere così schematizzato: un elettrodo di piombo spugnoso (polo −) ed un elettrodo costituito da biossido di piombo (assai poco solubile) compresso entro le maglie di una griglia di piombo (polo +) sono immersi in una soluzione acquosa di acido solforico ([33]).

Durante il processo di scarica, in cui l'accumulatore si comporta da pila, al polo positivo il piombo si riduce da Pb^{4+} a Pb^{2+} $(PbSO_4)$ e al polo negativo si ossida da Pb a Pb^{2+} $(PbSO_4)$; nel processo di carica, in cui l'accumulatore si comporta da cella elettrolitica, le reazioni redox si invertono: il piombo Pb^{2+} si ossida a Pb^{4+} al polo positivo (torna cioè a PbO_2) ed il Pb^{2+} si riduce a Pb al polo negativo.

Le reazioni relative ai processi di scarica e carica dell'accumulatore al piombo sono le seguenti:

a) Processo di scarica

$$\text{Polo } \oplus: \quad PbO_{2\,(s)} + 4H_3O^+ + SO_4^{2-} + 2e \rightarrow PbSO_{4\,(s)} + 6H_2O$$

$$\text{Polo } \ominus: \quad Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_{4\,(s)} + 2e$$

([33]) L'insieme elettrodo Pb/soluzione H_2SO_4/elettrodo PbO_2, costituisce un *elemento al piombo*: i potenziali standard dei due elettrodi sono, per l'equilibrio elettrochimico per ciascuno indicato,

$$E^0_{PbO_{2\,(s)}+4H_3O^+ + SO_4^{2-}/PbSO_{4\,(s)}+6H_2O} = 1{,}68\,V$$

$$E^0_{PbSO_{4\,(s)}/Pb+SO_4^{2-}} = -\,0{,}36\,V$$

La f.e.m. standard dell'elemento al piombo è quindi di $2{,}04\,V$; la f.e.m. di un usuale elemento al piombo $(H_2SO_4 \sim 4\,M)$ è $\sim 2{,}2\,V$.

Processo globale di scarica (somma dei due precedenti processi elettrodici):

$$PbO_{2\,(s)} + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_{4\,(s)} + 2H_2O \qquad (2)$$

$$(PbO_{2\,(s)} + Pb + 4H_3O^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_{4\,(s)} + 6H_2O)$$

b) Processo di carica

Polo ⊕: $PbSO_{4\,(s)} + 6H_2O \rightarrow PbO_{2\,(s)} + 4H_3O^+ + SO_4^{2-} + 2e$

Polo ⊖: $PbSO_{4\,(s)} + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$

Processo globale di carica (somma dei due precedenti processi elettrodici):

$$2PbSO_{4\,(s)} + 2H_2O \rightarrow PbO_{2\,(s)} + Pb + 2H_2SO_4 \qquad (3)$$

$$(2PbSO_{4\,(s)} + 6H_2O \rightarrow PbO_{2\,(s)} + Pb + 4H_3O^+ + 2SO_4^{2-})$$

possiamo quindi rappresentare i processi di scarica (2) e di carica (3) con una unica reazione

$$PbO_{2\,(s)} + Pb + 2H_2SO_4 \underset{(carica)}{\overset{(scarica)}{\rightleftarrows}} 2PbSO_{4\,(s)} + 2H_2O \qquad (4)$$

Diamo ora alcune notizie pratiche sugli accumulatori al piombo: le piastre positive e negative, spaziate da spessori di materiale poroso, sono poste assai vicine per diminuire la resistenza (e quindi la caduta ohmica) dell'accumulatore e sono immerse nella soluzione acquosa di H_2SO_4 che è circa al 30% in peso (densità = *1,22*) ([34]).

La f.e.m. di un elemento al piombo è di $\sim$ *2,2 volt,* ma gli accumulatori del commercio sono usualmente costituiti da più elementi collegati in serie (per lo più 3, 6, 12 elementi con d.d.p. rispettivamente di circa 6, 12, 24 volt).

([34]) A questa concentrazione di acido solforico corrisponde un massimo di conducibilità; un buon accumulatore al piombo ha una resistenza interna dell'ordine di $10^{-3}\,\Omega$.

La *capacità* di un accumulatore al piombo è di circa 30 watt-ora per Kg di peso; il suo rendimento di corrente è di ~ 90% e quello energetico di ~ 80% ([35]).

Durante il processo di scarica la d.d.p. dell'accumulatore diminuisce, ma essa non deve scendere al di sotto di *1,8 volt* per elemento per non danneggiare l'accumulatore; infatti il $PbSO_4$ che si forma durante la scarica sulle piastre è un sale poco solubile ($K_s^{(25°C)} = 1,6 \cdot 10^{-8}$) che resta aderente agli elettrodi sotto forma di particelle piccolissime; se la scarica dell'accumulatore viene prolungata troppo, si formano grossi granuli di $PbSO_4$ che non reagiscono più nel successivo processo di carica e che quindi provocano una definitiva diminuzione di capacità dell'accumulatore *(solfatazione dell'accumulatore)*.

Durante la carica dell'accumulatore è necessario non superare il valore di *2,2 V* perché superandolo si ha elettrolisi dell'acqua ([36]) con formazione di H_2 ed O_2 (l'accumulatore *bolle*) con il doppio inconveniente di sciupare energia elettrica e di disgregare le placche, perché il gas, sviluppandosi, tende a staccare granuli piccolissimi di materiale *(Pb, PbO_2, $PbSO_4$)*.

15 - 14 Accumulatori al ferro-nichel ed al cadmio-nichel

Vengono indicati anche come *accumulatori alcalini* (T. Edison 1899); lo schema di un *elemento al ferro-nichel* carico è il seguente: uno dei due elettrodi è costituito da ossidi superiori di nichel ([37]) (mescolati con polvere di nichel per rendere la massa conduttrice) contenuti in una opportuna griglia di acciaio, e costituisce la piastra positiva; l'altro elettrodo è costituito da ferro pulveru-

---

([35]) Questi rendimenti sono rappresentati dai rapporti:

$$\text{rendimento di corrente} = \frac{\textit{coulomb ottenuti nella scarica}}{\textit{coulomb impiegati nella carica}}$$

$$\text{rendimento di energia} = \frac{\textit{watt-ora ottenuti nella scarica}}{\textit{watt-ora impiegati nella carica}}$$

([36]) Il funzionamento dell'accumulatore al piombo è reso possibile dal fatto che H_2 ed O_2 presentano, sugli elettrodi di tale accumulatore, notevoli sovratensioni che aumentano la d.d.p. di elettrolisi dell'acqua da ~ *1,3 V* [15-7] a ~ *2,2 V*; ciò rende possibile lo svolgersi delle reazioni (3) di carica (d.d.p. = ~ *2 V*) senza sviluppo di H_2 e di O_2.

([37]) Usualmente si considera che il nichel sia allo stato trivalente; è però più probabile che si tratti di miscele di nichel tetravalente e nichel bivalente *(NiO_2/NiO)*: [28-24]).

lento contenuto in una griglia analoga alla precedente e costituisce la piastra negativa; ambedue gli elettrodi sono immersi in una soluzione acquosa contenente ~ 22% di idrato di potassio.

Le reazioni elettrodiche relative alla scarica e alla carica dell'accumulatore possono scriversi:

$$\text{Polo } \oplus \quad 2NiOOH + 2H_2O + 2e \underset{(carica)}{\overset{(scarica)}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

$$\text{Polo } \ominus \quad Fe + 2OH^- \underset{(carica)}{\overset{(scarica)}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2e$$

Possiamo quindi rappresentare i processi globali di carica e di scarica con l'unica reazione redox

$$2NiOOH + Fe + 2H_2O \underset{(carica)}{\overset{(scarica)}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Fe(OH)_2$$

alla quale corrisponde una f.e.m. dell'elemento al ferro nichel di ~ *1,3 volt*.

Nell'accumulatore al $Fe-Ni$ l'elettrolita (KOH) non prende parte alla reazione globale di carica o di scarica (al contrario di quanto visto per l'H_2SO_4 nell'acculatore al piombo), ed ha soltanto il compito di condurre la corrente. Poiché nell'aria è contenuta anidride carbonica che reagirebbe con l'idrato di potassio formando carbonati, con conseguente diminuzione della conducibilità della soluzione, gli elementi al ferro-nichel sono contenuti in recipienti (di acciaio) chiusi con tappi speciali che consentono la fuoriuscita di eventuali gas (H_2, O_2) formatisi nell'interno, ma non permettono all'aria di venire a contatto con l'elettrolita.

L'accumulatore al $Fe-Ni$ è assai più resistente all'uso di quanto non lo sia l'accumulatore al piombo: esso è meccanicamente più solido, sopporta cariche e scariche rapidissime (cioè può essere caricato assai rapidamente o fornire nella scarica correnti intensissime) e può restare a lungo scarico (anni) senza risentirne molto; questi vantaggi sono dovuti al fatto che nell'accumulatore al $Fe-Ni$ non si ha un fenomeno analogo a quello dannosissimo della solfatazione che si è visto esistere negli accumulatori al piombo. L'elevato costo degli accumulatori al $Fe-Ni$ spiega come nonostante i molti vantaggi di questi, l'accumulatore al piombo resti ancora di gran lunga il più diffuso (circa il 90% degli accumulatori che si fabbricano nel mondo sono accumulatori al piombo).

Talvolta l'accumulatore al $Fe-Ni$ viene anche indicato col nome di *accumulatore leggero*; tale qualifica però è del tutto gratuita perché la capacità energetica dell'accumulatore al $Fe-Ni$ (25 watt-ora per Kg) è inferiore a quella dell'accumulatore al piombo (29 watt-ora per Kg) e quindi, a parità di energia erogabile, pesa più l'accumulatore al $Fe-Ni$ che quello al Pb. Ciò perché l'elemento al Pb ha una f.e.m. di $\sim 2{,}2\ V$, quello al $Fe-Ni$ di $\sim 1{,}3\ V$, e questo svantaggioso rapporto non è compensato dal minor peso specifico dei materiali presenti nell'accumulatore al $Fe-Ni$ rispetto a quelli presenti nell'accumulatore al Pb.

Il rendimento energetico dell'accumulatore al $Fe-Ni$ ($\sim 60\%$) è inferiore a quello dell'accumulatore al Pb (che abbiamo visto essere $\sim 80\%$).

Dopo la seconda guerra mondiale ha acquistato grande importanza pratica l'accumulatore alcalino al Cd/Ni (anch'esso dovuto a T. Edison (1900)), il cui schema di funzionamento è assolutamente analogo a quello visto per l'accumulatore al Fe/Ni

$$2NiOOH + Cd + 2H_2O \underset{carica}{\overset{scarica}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

L'accumulatore Cd/Ni ha una f.e.m. $(1{,}4\ V)$ di poco superiore a quella dell'accumulatore al Fe/Ni, ma ha durata minore di quest'ultimo e sopporta assai meno le scariche rapidissime.

Il vantaggio essenziale dell'accumulatore al Cd/Ni, rispetto a quello al Fe/Ni, è che si autoscarica assai più lentamente di questo perché il Cd è attaccato meno del Fe dall'elettrolita alcalino: un accumulatore al Cd/Ni carico, lasciato inoperoso per un anno, perde solo il 25% circa della carica iniziale, mentre nel caso di un accumulatore al Fe/Ni la stessa perdita si verifica in meno di un mese. Per questa ragione l'accumulatore al Cd/Ni negli ultimi venti anni ha gradualmente sostituito l'accumulatore al Fe/Ni in tutti quegli usi in cui non vengano richiesti processi di scarica frequenti e con erogazioni di correnti assai intense.

15 - 15 Accumulatore a zinco - argento

Allorché il fattore economico passa in seconda linea rispetto al fattore peso, viene impiegato l'accumulatore a zinco-argento ([38]), con KOH ($\sim 40\%$) come elettrolita, e che fornisce una f.e.m. di $\sim 1{,}8\ V$.

([38]) La coppia zinco/argento fu usata per la prima volta da A. Volta nella sua pila *a corona di tazze* costituita da recipienti contenenti ciascuno una bacchetta di zinco ed una di argento immerse in acido solforico diluito, e collegate in serie.

Un elemento Zn/Ag è schematicamente costituito da una piastra di argento poroso ossidata, da una membrana cellulosica particolare imbevuta della soluzione di KOH, e da una piastra di zinco poroso. Le due piastre metalliche e la membrana che le separa (che ha lo scopo di impedire o quanto meno di ridurre la migrazione spontanea degli ioni presenti nella soluzione da un elettrodo all'altro) sono a contatto tra loro; gli elettrodi quindi sono in presenza di un volume assai piccolo di soluzione elettrolitica, costituito in pratica soltanto da quello di cui è imbevuta la membrana.

Le reazioni di carica-scarica, delle quali però non si è del tutto certi, possono essere riunite nello schema:

$$AgO + Zn + H_2O \underset{carica}{\overset{scarica}{\rightleftarrows}} Ag + Zn(OH)_2$$

Dato il modesto volume di soluzione alcalina a contatto con l'elettrodo di zinco, essa può ritenersi satura in zincato (K_2ZnO_2); si può quindi ammettere che lo $Zn(OH)_2$ formatosi nella scarica, reagendo ulteriormente con KOH si trasformi in zincato, solido anch'esso, oppure (verso la fine dei processi di scarica) che resti come tale (v. nota 50 di [14-24]).

L'accumulatore a Zn/Ag ha capacità elevatissima: 135 watt-ora per Kg, contro i 25 Wh/Kg dell'accumulatore al $Fe-Ni$ ed i 29 Wh/Kg dell'accumulatore al piombo. Esso è però molto costoso ed ha durata piuttosto breve ($\sim$ 100 processi carica/scarica, contro i 3000-4000 cicli dell'accumulatore al Fe/Ni).

15 - 16 Corrosione dei metalli

La conoscenza dei fenomeni elettrodici acquisita negli ultimi due capitoli ci consente di dare qualche idea sui meccanismi della corrosione: intendiamo con questo nome quel complesso di fenomeni chimici che causano l'alterazione dei materiali metallici, e che ne degradano le proprietà fisiche e chimiche ([39]).

([39]) Benché non sia possibile una esatta valutazione economica dei danni dovuti alla corrosione dei metalli, tuttavia si può ritenere che essi ammontino, annualmente, a cifre dell'ordine dei bilioni di lire. In un congresso sulla corrosione tenutosi nel 1965 è stato valutato che dei circa 2 miliardi di tonnellate di acciaio prodotte negli ultimi 50 anni, il 40% è stato distrutto dalla corrosione. Queste cifre fanno intuire l'enorme importanza delle ricerche che vengono condotte sistematicamente in tutti i paesi, specialmente in quelli tecnicamente più avanzati, allo scopo di prevenire o ridurre i danni della corrosione.

Alla base di ogni processo di corrosione esiste un processo di ossidazione del metallo.

Gli effetti della corrosione sono massimi nelle città e nelle zone industriali ove nell'aria si trovano tracce sensibili di gas (come CO_2, H_2S, SO_2, NH_3, NO_2, etc.) che favoriscono l'attacco chimico dei metalli, e dove abbondano nel terreno correnti elettriche vaganti (dovute ad esempio alla trazione elettrica) che danno luogo a vere elettrolisi nelle quali le strutture metalliche interrate fungono da elettrodi, e l'acqua e i sali contenuti nel terreno da elettrolita.

Tuttavia, a prescindere dai sopra accennati fattori corrosivi accidentali dovuti essenzialmente all'inquinamento atmosferico, il principale responsabile dei fenomeni di corrosione è, per la sua onnipresenza, l'ossigeno dell'aria.

Perché l'ossigeno possa manifestare le sue proprietà corrodenti nei riguardi dei metalli (cioè le sue proprietà ossidanti), è necessaria la presenza di acqua; non è però indispensabile che i metalli siano immersi totalmente o parzialmente in acqua, ma è sufficiente quel velo, spesso invisibile, di acqua che proviene dall'adsorbimento e dalla condensazione del vapor d'acqua contenuto nell'atmosfera.

La corrosione dei metalli è un fenomeno di ossidoriduzione, e perciò non tutti i metalli sono ugualmente soggetti alla corrosione. In linea generale tanto maggiore è il potenziale redox di un metallo tanto più difficilmente esso si corrode.

Certi metalli però si corrodono meno di altri che hanno valori più elevati dei potenziali redox: così ad esempio, il cromo ($E_{0\ Cr^{3+}/Cr} = -0{,}74\ V$), lo zinco ($E_{0\ Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76\ V$), il titanio ($E_{0\ Ti^{4+}/Ti} = -0{,}89\ V$), l'*alluminio* ($E_{0\ Al^{3+}/Al} = -1{,}71\ V$) etc. resistono alla corrosione meglio del ferro ($E_{0\ Fe^{2+}/Fe} = -0{,}42\ V$); questo comportamento è dovuto al fatto che le superficie di questi metalli esposte all'aria si ricoprono rapidamente, per corrosione, di un velo di ossido insolubile e assai poco reattivo ([40]) che aderisce fortemente formando uno strato compatto che impedisce l'attacco corrosivo in profondità (*passivazione* dei metalli). Per quanto riguarda il ferro, invece, gli ossidi di ferro che si formano per corrosione non aderiscono alla superficie e la corrosione si spinge in profondità con i ben noti effetti distruttivi.

([40]) Il sottilissimo strato di ossido, non conduttore, impedisce il passaggio di elettroni dal metallo all'ambiente esterno e blocca i fenomeni corrosivi. Lo spessore del velo di ossido può essere determinato in vari modi: ad es. misurando la quantità di elettricità necessaria per ridurre tale ossido a metallo, o misurando l'ellitticità della luce polarizzata riflessa dalla superficie del metallo passivato, etc.; tale spessore è dell'ordine di *10 Å*. E' stato anche possibile isolare dal metallo sottostante veli di ossidi passivanti (spessi *50-100 Å*).

Accenneremo ora ad alcuni meccanismi *naturali* della corrosione, ma è chiaro che esistono numerosissimi tipi di corrosione, in corrispondenza degli svariatissimi usi che la tecnologia fa dei metalli ([41]).

Una delle principali cause di corrosione di un metallo è dovuta alle impurezze di altri metalli in esso contenute o al fatto, equivalente, che il metallo considerato sia in contatto con un metallo diverso: in questi casi infatti si crea una pila elettrochimica in cortocircuito ed il metallo meno nobile passa in soluzione *corrodendosi* ([42]).

Un esempio chiarisce quanto ora detto. Si consideri ferro contenente una impurezza di rame o, il che è lo stesso, ferro a contatto con rame, ricoperti da un velo di acqua ed esposti all'aria. Si crea una pila in cui i due elettrodi, cortocircuitati, sono *Fe* e *Cu* e l'elettrolita è l'acqua che contiene disciolta aria. Il ferro è un metallo più ossidabile ($E_{0\,Fe^{2+}/Fe} = -0{,}42\ V$) del rame ($E_{0\,Cu^{2+}/Cu} = 0{,}337\ V$) e pertanto passano in soluzione, a preferenza, ioni Fe^{2+}.

A ogni ione Fe^{2+} passato in soluzione in eccesso rispetto agli ioni Cu^{2+} corrispondono due elettroni liberi nel ferro che migrano (fig. 4) verso la zona

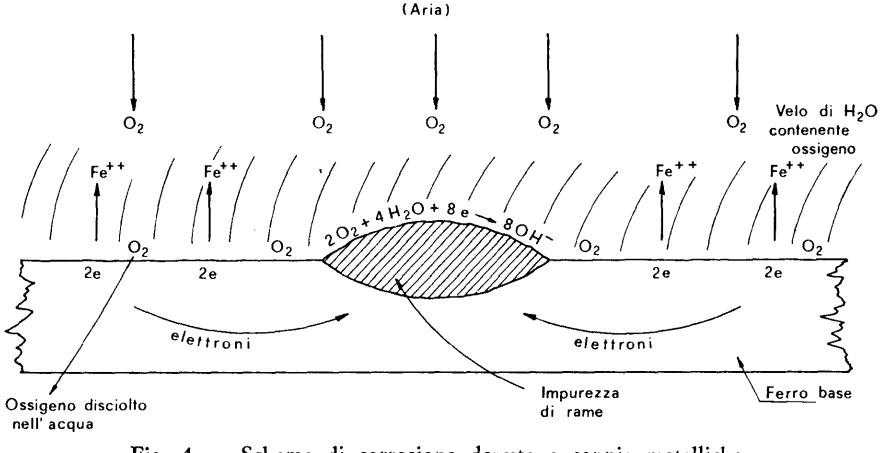


Fig. 4 — Schema di corrosione dovuta a coppie metalliche.

([41]) Così ad esempio i fenomeni di corrosione in una torre di distillazione del petrolio sono assai diversi da quelli relativi alla corrosione di uno scafo marino o di un oleodotto; ciascun caso di corrosione richiede uno studio particolare del materiale che si corrode e delle cause che provocano la corrosione prima di poter intervenire con i mezzi di protezione più adatti.

([42]) Si ricordi (nota 30 di [15-10]) che quanto più un metallo è nobile, cioè quanto più elevato è il suo potenziale standard, tanto minore è la sua tendenza a mandare ioni in soluzione, e quindi tanto più difficilmente si corrode.

più positiva della massa metallica, cioè verso il rame; questi elettroni possono allora essere ceduti dal rame ed una delle specie chimiche che esistono in soluzione, cioè o agli stessi ioni Fe^{2+}, oppure alle molecole O_2 dell'aria; poiché O_2 $(E_{0\ O_2+2H_2O/4OH^-} = 0{,}401\ V)$ è più ossidante dello ione Fe^{2+} $(E_{0\ Fe^{2+}/Fe} = -0{,}42\ V)$, sarà esso a ridursi [15-4] secondo la reazione

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (5)$$

con formazione di ioni OH^-; questi reagiscono con gli ioni Fe^{2+}, danno un precipitato di $Fe(OH)_2$ (poco solubile: $K_s \cong 2 \cdot 10^{-15}$), e sottraggono ioni Fe^{2+} alla soluzione; di conseguenza altri ioni Fe^{2+} passano in soluzione e così via.

L'inizio della precipitazione dell'idrato ferroso $Fe(OH)_2$ segna l'inizio del processo di corrosione del ferro che, come si usa dire, si *arrugginisce* (43).

Abbiamo visto che il contatto di due metalli diversi favorisce (44) i processi di corrosione, e da questo possiamo dedurre che qualora per proteggere un metallo (ad es. ferro) esso venga ricoperto con un velo di un metallo più nobile (ad es. rame, nichel, etc.) è necessario porre molta cura nel fatto che tale strato protettivo sia assolutamente continuo; infatti basta una piccolissima discontinuità in un punto (ad esempio un graffio che scopra il metallo sottostante) per creare una pila e dare inizio alla corrosione che si estenderà poi in profondità (45).

Un altro tipo di corrosione assai frequente è quello interpretato dalla *teoria della aerazione differenziale* (principalmente dovuta ad U. R. Evans (1924))

(43) La *ruggine* non è costituita da un unico ossido di ferro; infatti $Fe(OH)_2$ viene ancora ossidato dall'ossigeno dell'aria a $Fe(OH)_3$, che dà poi ossido ferrico idrato $(2Fe_2O_3 \cdot H_2O)$. Con la parola *ruggine* si intende appunto questo insieme di ossidi, fra i quali è prevalente l'ossido ferrico idrato.

(44) Nell'esempio sopra riportato, infatti, il rame metallico, più positivo del ferro, accentra gli elettroni liberi presenti, dovuti al passaggio in soluzione degli ioni Fe^{2+}, e li trasferisce all'O_2 accelerando così il processo di corrosione del ferro.

A questo proposito è importante richiamare l'attenzione sul fatto che i processi di corrosione sono processi spontanei $(\Delta G < 0)$, siano essi rapidi o lenti o lentissimi; nel caso della corrosione del ferro impuro per rame esaminata nel testo, il rame è un accelerante del processo di corrosione ma non la causa di esso.

(45) Nel caso di corrosione di un metallo causata dalla presenza in esso di altri metalli come impurezze, sono più dannose le impurezze *più nobili* del metallo base; in tal caso infatti è il metallo base che passa a preferenza in soluzione (si corrode), mentre se le impurezze fossero *meno nobili* sarebbero preferenzialmente esse a corrodersi.

che mette in relazione la corrosione naturale di un metallo puro col fatto che sulla superficie di questo, esposta all'atmosfera o immersa in acqua, possano venire a crearsi zone con diversa concentrazione di ossigeno.

Tale teoria può schematizzarsi con le considerazioni che seguono: abbiamo visto che l'azione corrosiva dell'ossigeno in presenza di acqua risiede nella capacità da parte di esso di ridursi a ione OH^- assumendo elettroni secondo la semiraeazione $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftarrows 4OH^-$.

In base all'equazione di Nernst [14-3], per tale semireazione è (a $25\,°C$)

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{4} \log \frac{p_{O_2}}{a^4_{OH^-}} \qquad (6)$$

La (6) mostra che, a parità di attività degli ioni OH^-, il potere ossidante dell'ossigeno (cioè il valore del potenziale E) aumenta con l'aumentare della pressione di questo gas; ciò significa che se su due zone della superficie di un metallo su cui sia presente acqua esistono pressioni di ossigeno diverse, la zona su cui la pressione (cioè la concentrazione) è maggiore diventa positiva rispetto all'altra e di conseguenza fra le due zone della superficie del metallo si genera una d.d.p. che dà inizio al processo di corrosione.

Visualizziamo quanto si è detto con un esempio: se, in presenza di aria, deponiamo una goccia d'acqua su una superficie di ferro ammesso purissimo (onde escludere la corrosione dovuta a coppie metalliche), da tutta la superficie del ferro coperta dalla goccia vanno in soluzione ioni Fe^{2+} (fig. 5) ([46]); nel metallo si produce così un eccesso di elettroni che riducono l'ossigeno dell'aria disciolto nell'acqua (secondo la (5)) provocando la precipitazione di $Fe(OH)_2$ su tutta la superficie, omogeneamente. L'ossigeno consumato secondo la reazione (5), non viene però reintegrato dall'O_2 dell'aria in tutti i punti della superficie del Fe con la stessa facilità; infatti perché l'ossigeno dell'aria vada a rimpiazzare quello consumato dal metallo sottostante alla zona centrale della goccia, deve diffondere attraverso uno strato di liquido maggiore di quanto non debba

([46]) Nella fig. 5 il passaggio in soluzione degli ioni Fe^{2+} risulta localizzato nella parte centrale dell'interfase metallo-soluzione, ed il processo di riduzione dell'ossigeno in quella periferica; ciò non va inteso però come esistenza di una netta separazione zonale fra i due processi, che in realtà avvengono ambedue in ogni punto della interfase, ma solo come indicazione che nella parte centrale, come è detto subito dopo nel testo, prevale l'ossidazione del ferro, ed in quella periferica la riduzione dell'ossigeno.

fare per rimpiazzare l'ossigeno consumato verso i bordi della goccia stessa. Ciò provoca una differenza di concentrazione di ossigeno sulla superficie del ferro sottostante alla goccia, e la zona centrale, più lentamente rifornita di ossigeno, cioè a concentrazione di ossigeno minore, diventa negativa rispetto alla zona periferica; l'O_2 quindi si riduce a preferenza su quest'ultima zona, e sarà la zona centrale a fornire elettroni per questa riduzione mandando in soluzione altri

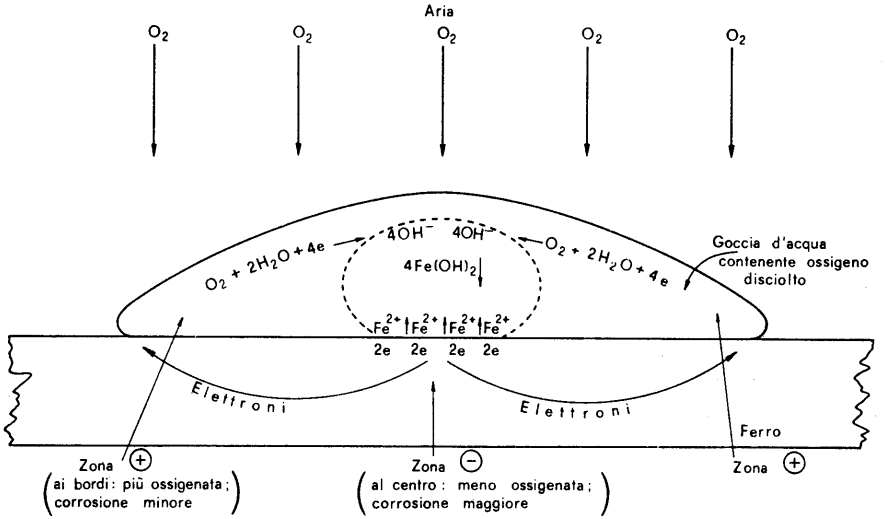


Fig. 5 — Meccanismo di corrosione per aerazione differenziale.

ioni Fe^{2+} e continuando così a corrodersi ([47]). Questo processo viene poi ulteriormente favorito dal fatto che lo straterello di ruggine che va formandosi preferenzialmente nella zona più povera di ossigeno ostacola sempre di più il rifornimento di ossigeno in quella zona, generando così, secondo la (6), d.d.p. sempre maggiori e quindi processi corrosivi sempre più rapidi.

([47]) Gli ioni Fe^{2+} che abbandonano il metallo (in prevalenza nella zona sottostante al centro della goccia) precipitano come $Fe(OH)_2$ con gli ioni prodotti dalla riduzione dell'ossigeno (figura 5) e danno inizio all'arrugginimento con un meccanismo assolutamente analogo a quello visto nelle pagine precedenti. Si faccia attenzione al fatto che pur essendo l'O_2 il responsabile della corrosione sono proprio le zone più povere di ossigeno che vengono corrose preferenzialmente.

Da quanto esposto circa la *teoria della aerazione differenziale* si comprende perché le acque ferme causano fenomeni di corrosione su strutture metalliche in esse immerse più sensibili che non le acque in movimento: nelle prime infatti è più probabile che si creino differenze di concentrazione di ossigeno in zone diverse delle predette strutture.

15 - 17 Protezione contro la corrosione

E' un argomento di straordinaria ampiezza e varietà di cui diamo solo qualche schematica notizia, indicativa dei mezzi più usati in pratica nella lotta contro la corrosione:

a) *ricoperture metalliche*: vengono effettuate sul metallo da preservare o con metalli più nobili (ramatura, argentatura . . .) o con metalli che si passivano (zincatura, cromatura . . .);

b) *ricoperture non metalliche*: effettuate con vernici, smalti, vetri, materie plastiche, etc.;

c) *trattamenti superficiali*: il metallo da preservare viene trattato con particolari sostanze (ad es. soluzioni fosforiche o cromiche) che con reazioni non sempre note provocano la formazione di strati superficiali protettivi costituiti da ossidi o da sali insolubili;

d) *inibitori*: sono essenzialmente sostanze organiche che si adsorbono sul metallo e aumentano la sovratensione dell'ossigeno: esse vanno scelte caso per caso, in funzione della natura del metallo e dell'ambiente con cui questo è a contatto;

e) *protezione catodica*: è usata soltanto per grandi strutture interrate (o immerse in acqua marina) di ferro, talvolta di piombo e di alluminio. Nel terreno, ricco di umidità e di sali e spesso sede di correnti vaganti, si hanno notevoli effetti di corrosione che talvolta, in condizioni particolari, provocano danni abnormi in tempi assai brevi (mesi). La protezione catodica rappresenta un tipo di difesa anticorrosiva piuttosto costosa e consiste nel rendere catodiche le strutture metalliche da proteggere, rispetto ad opportuni blocchi metallici interrati vicino ad esse e che si corrodono in luogo delle strutture stesse; in fig. 6a è mostrato uno schema di protezione catodica di una conduttura di ferro, realizzata collegando questa al polo negativo di un generatore di corrente continua, al cui polo positivo sono collegati blocchi di rottame di ferro compresso posti ad opportuna distanza fra loro e dalla conduttura da proteggere.

In fig. 6b è mostrato un altro tipo di protezione elettrolitica, sempre di una conduttura di ferro, realizzata collegando questa con blocchi di metallo meno nobile, ad esempio di magnesio, interrati in posizioni opportune. Si viene così a creare una pila in cui è il magnesio, più riducente, ad ossidarsi, cioè a corrodersi ([48]).

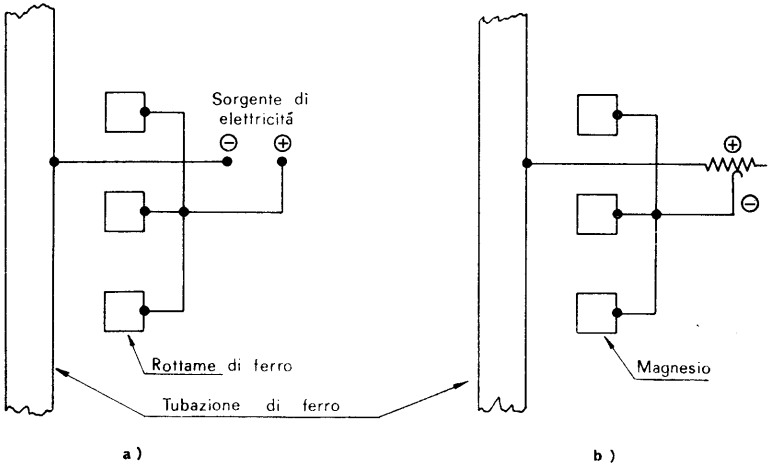


Fig. 6

In ambedue i casi esaminati è il blocco metallico di protezione che subisce processi ossidativi (cioè si corrode): nel caso dello schema 6a perché esso è anodo in una elettrolisi [15-10] ed in quello dello schema 6b perché è polo negativo in una pila (fig. 2 di [14-2]). E' ovvio che in questi due tipi di protezione anticorrosiva è necessario un accurato controllo del valore del potenziale da far assumere alle strutture da proteggere, rispetto all'elettrodo destinato a corrodersi.

([48]) E' interessante ricordare che nel 1824 H. Davy suggeriva di proteggere dalla corrosione le rivestiture di rame degli scafi marini mediante blocchi di zinco ad esse collegati, fornendo così il primo esempio di protezione elettrolitica di un metallo mediante collegamento con un metallo meno nobile.

16 - Cinetica chimica

16 - 1 Premessa

Nei precedenti capitoli si è avuto più volte occasione di prendere in esame reazioni chimiche, ma sempre e soltanto da un punto di vista termodinamico, ignorandone lo svolgimento e considerandone solo aspetti energetici legati allo *stato iniziale* ed allo *stato finale*.

Ogni reazione però, che essa conduca ad uno stato di equilibrio o meno, ha una sua *cinetica* ([1]), si svolge cioè con una certa velocità e con una certa sequenza di atti reattivi che la termodinamica ignora, ma la cui conoscenza è di enorme importanza teorica e pratica.

Velocità e meccanismo di reazione formano argomento di una particolare branca della chimica, la *cinetica chimica,* di cui ora daremo alcune notizie essenziali.

Il punto di partenza di ogni studio cinetico di una reazione è il rilevamento sperimentale della velocità con cui essa si svolge in determinate condizioni sperimentali; i dati di velocità costituiscono infatti la principale indicazione per stabilire il meccanismo secondo cui la reazione si compie.

16 - 2 Velocità di reazione

Allorché una sostanza A reagisce, essa scompare con una velocità espressa dalla derivata, col segno negativo, della sua concentrazione rispetto al tempo:

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad (^2) \qquad (1)$$

([1]) Dalla parola greca κίνησις = movimento.

([2]) Se durante la reazione la sostanza che si considera anziché scomparire $(dc < 0)$ si forma $(dc > 0)$, la velocità di reazione è data da $v = dc/dt$.

L'ovvio significato fisico della (1) è che durante il tempo di reazione dt, la concentrazione della sostanza A diminuisce del valore dc ([3]).

Il valore numerico della velocità di reazione dipende naturalmente dalle unità in cui essa viene espressa, e che debbono perciò essere sempre indicate; di norma tale velocità è data in moli di sostanza consumata o formata per litro e per unità di tempo (secondo, minuto, ora, a seconda che la reazione sia più o meno veloce).

La conoscenza dei valori numerici delle velocità di reazione si acquisisce soltanto per via sperimentale ([4]), ed ora mostreremo con un esempio come dalla elaborazione dei dati ottenuti sia possibile giungere a stabilire leggi quantitative che mettono in relazione velocità di reazione e concentrazione dei reagenti.

L'anidride nitrica, ad es., in soluzione di tetracloruro di carbonio si decompone dando luogo alla reazione

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2 \qquad (2)$$

Misurando in tempi successivi la quantità di ossigeno sviluppata, proporzionale secondo la (2) alla quantità di N_2O_5 che ha reagito, si ottengono (a $45\ ^oC$) i dati riportati in tab. 1 e diagrammati in fig. 1.

([3]) In pratica, data l'impossibilità di misurare quantità infinitesime (dc, dt), viene considerata la velocità media di reazione espressa dalla relazione

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

ove Δc, Δt sono quantità finite, anche se assai piccole.

([4]) I metodi sperimentali per determinare la velocità di una reazione possono essere i più disparati. Se una reazione consuma (o produce) gas, si può seguire la variazione del volume di questo in funzione del tempo; se una reazione in soluzione acquosa consuma (o produce) ioni si può seguire la conducibilità in funzione del tempo; se in una reazione in fase gassosa o in soluzione si formano o scompaiono specie chimiche di cui sia noto lo spettro, si può seguire la variazione di concentrazione di esse nel tempo mediante misure spettrofotometriche; possono anche usarsi misure di pH, di potenziale, di costante dielettrica, di paramagnetismo etc.

Moderne apparecchiature spettrofotometriche sono in grado di seguire la cinetica di più reazioni contemporaneamente, in modo continuo, automatico, fornendo alla fine i dati concentrazione-tempo già diagrammati per ciascuna reazione separatamente.

Tab. 1 — Dati cinetici relativi alla decomposizione di N_2O_5 in soluzione di CCl_4, a *45 °C*

tempo (secondi)	molarità di N_2O_5
0	*2,33*
184	*2,08*
319	*1,91*
526	*1,67*
867	*1,36*
1198	*1,11*
1877	*0,72*
2315	*0,55*
3144	*0,34*

Osservando questa figura 1, nella quale il valore di dc/dt (rappresentato dalla pendenza delle successive tangenti tracciate) va diminuendo con l'aumentare del tempo, si nota che la velocità di reazione diminuisce con il diminuire della concentrazione della specie reagente.

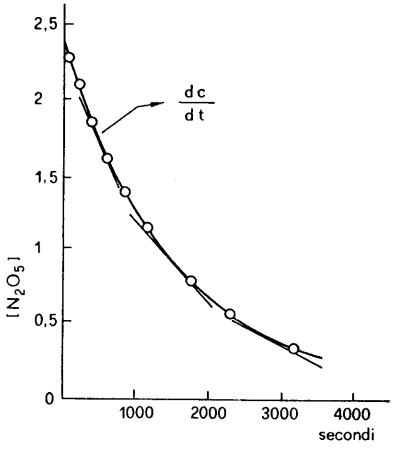


Fig. 1 — Decomposizione di N_2O_5 in soluzione di CCl_4, a *45 °C*.

Per trovare se esiste una relazione fra velocità e concentrazione dobbiamo ora procedere per tentativi; cominciamo dalla ipotesi più semplice, cioè che la velocità (di reazione) con cui la N_2O_5 scompare sia proporzionale alla concentrazione della N_2O_5 stessa.

Se questa ipotesi è esatta, i dati di tabella (1) debbono soddisfare l'equazione

$$-\frac{dc}{dt} = kc \tag{3}$$

che, integrata ([5]), dà

$$-\ln c = kt + cost \tag{4}$$

Indicando con c_0 il valore della concentrazione al tempo zero ($t = 0$: inizio dell'esperienza), dalla (4) si ottiene

$$cost = -\ln c_0 \tag{5}$$

In base alla (5), e passando dai logaritmi naturali ai decimali, la (4) può scriversi

$$\log \frac{c}{c_0} = -\frac{k}{2{,}303}\, t \tag{6}$$

Tab. 2 — Elaborazione dei dati della tabella 1.

$\log \frac{c}{c_0}$	tempo (secondi)
0	0
− 0,049	184
− 0,086	319
− 0,145	526
− 0,234	867
− 0,326	1198
− 0,510	1877
− 0,627	2315
− 0,836	3144

Sostituendo nella (6) i dati sperimentali della tab. 1 si ottengono i valori riportati in tab. 2 e graficati in fig. 2.

([5]) Separando le variabili si ha $\int -\frac{dc}{c} = \int k\,dt$, da cui la (4).

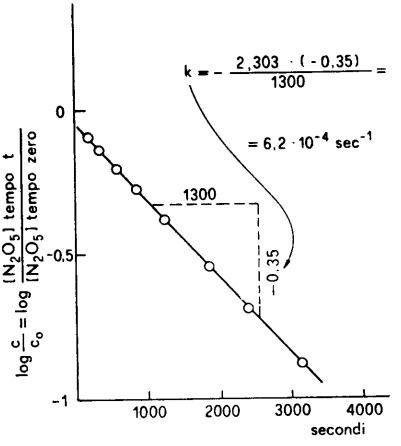


Fig. 2 — Calcolo grafico del valore della costante di velocità della reazione di decomposizione della N_2O_5 in CCl_4.

Il diagramma di fig. 2 è una retta, e la nostra ipotesi di proporzionalità tra velocità e concentrazione si dimostra quindi esatta; il coefficiente angolare di detta retta vale, in base alla (6), $-\dfrac{k}{2{,}303}$ e, calcolato graficamente, dà per k il valore $k = 6{,}2 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$ (6).

Alla costante k viene dato il nome di *costante di velocità* della reazione (2).

16 - 3 Ordine di reazione

Per la velocità della reazione di decomposizione della N_2O_5 vale quindi la relazione

$$v = k\,[N_2O_5]$$

e si dice che la reazione è del *primo ordine*.

(6) Le *dimensioni* della costante di velocità *(sec⁻¹)* risultano dalla seguente considerazione: la velocità di reazione è data in *moli litri⁻¹ sec⁻¹*, e poiché è

$$v = k\,[N_2O_5]$$

e $[N_2O_5]$, concentrazione molare, ha *dimensioni moli litri⁻¹*, le *dimensioni* di k risultano appunto sec^{-1}.

Le dimensioni della costante di velocità di una reazione dipendono dalla cinetica della reazione stessa e vanno determinate caso per caso; così ad es. l'espressione della velocità di reazione della reazione $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ è $v = k\,[HI]^2$, e di conseguenza le dimensioni della costante di velocità determinate in base alla relazione $\{moli\ litri^{-1}\ sec^{-1}\} = k\,\{moli^2\ litri^{-2}\}$ sono: *litri moli⁻¹ sec⁻¹*.

Se, analogamente a quanto si è fatto per la reazione di decomposizione della N_2O_5, si elaborassero i dati di velocità ottenuti sperimentalmente per la reazione

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$

la velocità di reazione risulterebbe proporzionale al quadrato della concentrazione dell'acido iodidrico

$$v = k\,[HI]^2$$

e in tal caso si direbbe che la reazione è del *secondo ordine.*

Analogamente per la reazione di formazione del cloruro di nitrosile

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

si trova, sperimentalmente,

$$v = k\,[NO]^2\,[Cl_2]$$

e si dice che la reazione è del secondo ordine rispetto ad NO, del primo ordine rispetto a Cl_2, e, complessivamente, del *terzo ordine.*

Le reazioni del 3° ordine sono rare, e non si hanno sicure evidenze sperimentali per reazioni di ordine superiore.

Generalizzando questi esempi definiamo *ordine di reazione* il numero che esprime la somma degli esponenti con cui le concentrazioni delle singole specie chimiche compaiono nella espressione della velocità di reazione; così la reazione la cui velocità è espressa dalla

$$v = k\,[A]^{\alpha}\,[B]^{\beta} \qquad (7)$$

è di ordine $\alpha+\beta$: essa è poi di ordine α rispetto ad A e di ordine β rispetto a B (7).

(7) L'esistenza di reazioni del primo ordine, proporzionali cioè alla concentrazione della specie che si trasforma, è spiegata dal fatto che le molecole di questa possiedono energie diverse, secondo la legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann [4-5], e che solo quelle che possiedono una sufficiente energia sono in condizioni di dar luogo all'atto reattivo; infatti le molecole, urtando contro altre molecole o contro le pareti del recipiente, trasformano parte della loro energia cinetica in energia vibrazionale degli atomi che le costituiscono e, se

(segue)

Va richiamata l'attenzione sul fatto che l'*ordine* di una reazione non può essere previsto dalla sua equazione stechiometrica, perché questa nella gran maggioranza dei casi esprime la somma di una successione di reazioni più semplici ([8]); l'unico modo per giungere alla conoscenza dell'ordine di una reazione è di effettuare opportune misure di velocità di reazione ([9]).

---

l'energia cinetica della molecola è sufficiente, si rompono legami fra gli atomi e si ha reazione.

Siccome a temperatura costante la frazione di molecole che possiedono l'energia sufficiente per dar luogo alla reazione è costante, la velocità della reazione è proporzionale, a temperatura costante, alla concentrazione della specie che si decompone.

Nonostante la semplicità di questa spiegazione, le reazioni del primo ordine sono per lo più di interpretazione assai complessa, principalmente a causa del fatto che spesso danno luogo a reazioni a catena.

([8]) Il fatto che l'ordine di reazione non sia prevedibile in base alla equazione stechiometrica e che una reazione possa avvenire in più stadi successivi è illustrato dall'esempio che segue.

I risultati delle analisi qualitative e quantitative dei prodotti finali formatisi (all'equilibrio e in certe condizioni sperimentali) nella reazione fra monocloruro di iodio ed idrogeno, indicano che tale reazione può scriversi

$$2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2 \qquad \text{(a)}$$

Lo studio cinetico della (a) mostra che essa è una reazione del 2° ordine, la cui velocità è proporzionale alla concentrazione di H_2 ed alla concentrazione di ICl:

$$v = k\,[H_2]\,[ICl] \qquad \text{(b)}$$

Da questo risultato sperimentale possono trarsi le seguenti informazioni:

1) la reazione (a) non avviene con un unico atto reattivo conseguente all'urto efficace di due molecole ICl con una molecola H_2 (in tal caso nella (b) il valore $[ICl]$ sarebbe comparso al quadrato e la reazione sarebbe stata del 3° ordine), ma in più stati successivi; ricerche in proposito hanno consentito di stabilire che tali stadi sono due, e che corrispondono alle reazioni

$$ICl + H_2 \rightarrow HCl + HI \qquad \text{(c)}$$

$$ICl + HI \rightarrow HCl + I_2 \qquad \text{(d)}$$

$$2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2 \qquad \text{(a)}$$

2) La reazione (c) è più lenta della reazione (d); infatti è la reazione (c), come risulta dalla espressione (b), che governa la velocità della reazione globale (a), e ciò significa che il tempo necessario per il verificarsi della (d) è tanto piccolo rispetto a quello necessario per il verificarsi della (c), che la velocità del processo globale (a) viene praticamente a coincidere con la velocità del solo stadio (c).

([9]) Esiste tutta una serie di equazioni generali non soltanto per ordine di reazione *1*

(segue)

La (7) consente di dare un particolare significato alla costante di velocità k: ponendo in essa $[A] = [B] = 1$ si ottiene

$$v = k$$

e quindi k rappresenta la velocità di reazione nel caso che tutte le specie reagenti siano a concentrazione unitaria (1 molare): in base a ciò k viene anche indicata col nome di *velocità specifica di reazione*.

16 - 4 Molecolarità di reazione

E' stato detto che l'equazione chimica di una reazione, salvo rarissime eccezioni, rappresenta la somma di un certo numero di reazioni intermedie da essa non desumibili. E' per questa ragione che, come si è visto, l'*ordine* di una reazione non può essere ricavato dall'equazione di reazione, ma va determinato sperimentalmente [16-3].

Definendo come *molecolarità* di una reazione il numero delle particelle (molecole, atomi, ioni) che è necessario si urtino per dar luogo ad un atto reattivo (reazione elementare), è chiaro, per quanto sopra detto, che non è possibile determinare un valore di *molecolarità* da una equazione stechiometrica.

Solo dopo aver ipotizzato, in base a dati di velocità di reazione e ad ogni altra informazione utile le singole reazioni elementari che costituiscono una reazione globale, soltanto allora, per ciascuna di queste, è possibile parlare di molecolarità.

Così, riferendosi all'equazione di reazione (nota 8)

$$2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2 \qquad (17)$$

si potrebbe erroneamente ritenere che affinché la reazione abbia luogo sia neces-

(come è la (6)), ma anche per ordini superiori; solo se i dati ottenuti sperimentalmente soddisfano una di queste equazioni si può conoscere l'ordine di reazione, e solo allora si possono fare ipotesi sul meccanismo di reazione, cioè sui successivi atti reattivi che portano dalle specie iniziali alle specie finali. Aggiungiamo che il valore dell'ordine di reazione può anche essere un numero non intero: ad es. per la reazione $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$, si trova $v = k\,[CO]\,[Cl_2]^{1,5}$, e la reazione è di ordine *2,5*. Esistono anche reazioni di ordine zero, nelle quali la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione della specie reagente, e di esse si dà un cenno nella successiva nota (28).

sario che due molecole ICl urtino una molecola H_2 (dando luogo alla formazione di due molecole HCl e di una molecola I_2).

In tal caso il singolo atto reattivo sarebbe dovuto all'urto di 3 molecole *(2 ICl, 1* H_2*)*, e quindi la reazione sarebbe trimolecolare: si è invece sperimentalmente dimostrato che la reazione (17) avviene mediante due successivi atti reattivi

$$ICl + H_2 \rightarrow HCl + HI$$

$$ICl + HI \rightarrow HCl + I_2$$

$$2ICl + H_2 \rightarrow 2HCl + I_2$$

ciascuno bimolecolare.

La probabilità che n molecole diverse $A_1, A_2, A_3 \ldots A_n$ si urtino contemporaneamente diminuisce assai rapidamente all'aumentare del valore di n, e sono già poco probabili urti trimolecolari di tre determinate molecole A_1, A_2, A_3.

Di conseguenza allorché nella equazione chimica di una reazione i reagenti compaiono con elevati coefficienti stechiometrici, la reazione avviene certamente con più stadi intermedi; se si ammettesse, ad esempio, che la reazione

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 8H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 12H_2O$$

avvenisse con un unico atto reattivo, essa non potrebbe praticamente aver luogo, perché la probabilità che si urtino contemporaneamente 2 ioni MnO_4^-, 10 ioni Fe^{2+} e 8 ioni H_3O^+, a prescindere da ostacoli sterici, è praticamente nulla, e quindi praticamente nulla sarebbe anche la velocità di reazione (la reazione è invece quasi istantanea).

Pertanto si può parlare di *molecolarità* di una reazione solo per reazioni elementari e siccome stabilire le singole reazioni elementari che costituiscono una reazione globale è materia assai complessa, le attribuzioni della *molecolarità* sono spesso incerte.

Mentre per una reazione è quasi sempre possibile parlare di *ordine di reazione,* che è un dato sperimentale e come tale sempre accettabile (posto, naturalmente, che sia possibile determinarlo), non avrebbe senso, invece, parlare di *molecolarità* di una reazione globale, risultante da più reazioni intermedie.

16 - 5 Costante di equilibrio e costanti di velocità

Negli esempi di cui ci siamo serviti finora per le nostre considerazioni

cinetiche abbiamo sempre considerato reazioni che si svolgevano in un senso soltanto:

$$2N_2O_5 \rightarrow 2N_2O_4 + O_2 \qquad \text{(in soluzione di } CCl_4\text{)}$$

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2 \qquad \text{(in fase gassosa)}$$

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl \qquad \text{(in fase gassosa)}$$

Ciò significa, nel caso di reazioni che conducono ad uno stato di equilibrio, avere tacitamente ammesso di essere tanto lontani da tale stato da poter trascurare la reazione inversa: ma questa ammissione non è però sempre lecita.

Man mano infatti che la reazione, procedendo, si avvicina all'equilibrio, diventa sempre più notevole l'effetto della controreazione fino a che, ad equilibrio raggiunto, la velocità della reazione diretta diventa uguale a quella della reazione inversa, come è stato già accennato [9-1] descrivendo il carattere dinamico dell'equilibrio chimico.

Consideriamo una reazione che ammettiamo per semplicità sia del primo ordine in ambedue i sensi ($\rightleftarrows$):

$$\begin{aligned} &1) \quad A \rightarrow B \\ &2) \quad B \rightarrow A \end{aligned} \tag{8}$$

Per la velocità di ciascuna delle (8), lontano dall'equilibrio (ad es. all'inizio della reazione) e indipendentemente una dall'altra, possiamo scrivere, ad un certo istante t,

$$v_1 = k_1 [A]_t \tag{8'}$$

$$v_2 = k_2 [B]_t \tag{8''}$$

Se però al tempo t' ci si è avvicinati all'equilibrio tanto da non poter trascurare gli effetti della controreazione, la velocità con cui A scompare non è più data dalla (8') ma dalla

$$v'_1 = k_1 [A]_{t'} - k_2 [B]_{t'} \tag{9}$$

Col procedere della reazione, cioè con l'aumentare del tempo (t), il valore del termine $k_1 [A]$, cioè della velocità v_1, va diminuendo perché diminuisce la concentrazione di A, ed il valore del termine $k_2 [B]$, cioè della velocità v_2, va aumentando perché aumenta la concentrazione di B. Dopo un certo tempo

le due velocità diverranno necessariamente uguali, ed in queste condizioni si dice che la reazione *è all'equilibrio*; la (9) diventa allora

$$v_{1\,(eq)} = k_1 [A]_{eq} - k_2 [B]_{eq} = 0 \qquad (10)$$

ove il subscritto *eq* indica che $[A]_{eq}$ $[B]_{eq}$ sono i valori delle concentrazioni delle specie A e B all'equilibrio. Considerando che in una reazione all'equilibrio le concentrazioni delle singole specie chimiche sono costanti ([10]), è $v_{1\,(eq)} = 0$, e la (10) può scriversi

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \qquad (10')$$

Poiché il secondo membro della (10') rappresenta la costante di equilibrio *(K)* della reazione $A \rightleftarrows B$, potremo scrivere:

$$\frac{k_1}{k_2} = K \qquad (11)$$

La (11), che mette in relazione costante di equilibrio (grandezza termodinamica) e costanti di velocità di reazione (grandezze cinetiche), è una relazione di grande importanza concettuale anche se la sua validità sperimentale è in pratica assai limitata; infatti per la validità sperimentale della (11) è necessario che ciascuna delle specie che fa parte dell'equilibrio compaia nelle espressioni della velocità di reazione delle reazioni diretta ($\rightarrow$) ed inversa ($\leftarrow$) con esponente uguale al coefficiente stechiometrico con cui compare nell'equazione chimica di reazione, e questa eventualità, come si è detto in [16-3] e [16-4], è assai rara. Così nel caso della reazione

$$\alpha A + \beta B \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} \gamma C + \delta D$$

la (11) è verificabile sperimentalmente se è

$$v_1 = k_1 [A]^{\alpha} [B]^{\beta}$$
$$v_2 = k_2 [C]^{\gamma} [D]^{\delta}$$

([10]) All'equilibrio si annulla la velocità della reazione nel suo insieme perché le velocità delle reazioni diretta ed inversa si uguagliano, non perché esse si annullano. Pertanto la specie A continua permanentemente a consumarsi con velocità uguale a quella con cui si forma come prodotto della controreazione; la sua concentrazione quindi resta costante, e la velocità di reazione $(v = dc/dt)$ risulta globalmente nulla.

perché solo in tal caso all'equilibrio $(v_1 = v_2)$, è

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^\gamma\ [D]^\delta}{[A]^\alpha\ [B]^\beta} = K$$

La relazione (11) è sempre verificabile nel caso in cui reazione diretta e reazione inversa siano ambedue processi elementari. Naturalmente all'equilibrio è però sempre vero che velocità della reazione diretta e velocità della reazione inversa sono uguali, anche se i meccanismi di reazione possono essere non noti.

16 - 6 Meccanismo di reazione

E' stato detto che i dati di velocità relativi ad una determinata reazione rappresentano il punto di partenza per ogni ragionevole ipotesi sul meccanismo secondo cui essa si compie; per lo più, però, anche reazioni apparentemente assai semplici non avvengono direttamente ma attraverso più reazioni intermedie, alcune lente altre veloci, e richiedono quindi trattazioni cinetiche complesse difficilmente generalizzabili.

Noi non parleremo del meccanismo di singole reazioni, inteso come serie di atti reattivi che costituiscono quelle determinate reazioni, ma del meccanismo (questo di validità generale) del singolo atto reattivo, sia che esso da solo costituisca la reazione globale, sia che rappresenti soltanto un anello di una catena di reazioni.

Assumiamo come singolo atto reattivo, per le nostre considerazioni, quello delle molecole (o atomi, o ioni) A e B che reagendo danno i prodotti C e D.

Perché A e B reagiscano è necessario:

1) che A e B si urtino;

2) che l'urto sia *efficace,* cioè che le molecole posseggano energia sufficiente per far avvenire la reazione e che l'urto avvenga in zone sensibili di esse ([11]).

Poiché tutte le molecole hanno la parte più esterna costituita da elettricità negativa, quando si trovano a distanze dell'ordine di pochissimi Å esse tendono

([11]) Quest'ultima condizione *(fattore sterico della reazione)* ha notevole importanza nelle reazioni in cui sono interessate grosse molecole organiche, nelle quali la possibilità di dare una certa reazione può risiedere soltanto in una particolare zona della molecola.

a respingersi tanto più fortemente quanto più sono vicine. D'altra parte perché le molecole A e B reagiscano è necessario che esse si avvicinino tanto da compenetrare le loro atmosfere elettroniche costituendo così, per un istante, una unica entità labile, il *complesso attivato,* che poi si rompe dando luogo alle molecole C e D nelle quali gli elettroni di A e di B sono disposti in modo diverso:

$$A + B \rightarrow (A \cdot B) \rightarrow C + D \qquad (12)$$

L'avvicinamento delle molecole e la formazione del complesso attivato avvengono a spese della energia cinetica delle molecole stesse; perché A e B si avvicinino tanto da dar luogo al complesso attivato, le forze repulsive fra esse, di entità progressivamente maggiore, debbono essere vinte a spese della loro energia cinetica. Se tale energia non consente la formazione del complesso attivato, A e B non reagiscono; se invece le due particelle possono avvicinarsi tanto da formare il complesso attivato, la reazione ha luogo ([12]).

Le variazioni di energia corrispondenti allo svolgimento della reazione (12), a temperatura costante, sono rappresentate schematicamente in fig. 3, e possono essere così illustrate: le molecole A e B che reagiscono secondo la $A + B \rightarrow C + D$ sono soltanto quelle il cui contenuto di energia ha un valore uguale o maggiore della *energia di attivazione* E_a, cioè dell'energia necessaria alla formazione del complesso attivato.

Se il numero di tali molecole è piccolo gli urti efficaci sono pochi e la reazione è lenta o lentissima; per accelerarla si può fornire dall'esterno energia al sistema (fig. 3), in modo da aumentare il numero delle molecole A e B fornite di energia sufficiente per dar luogo alla formazione del complesso attivato.

Si può riassumere il significato della fig. 3 dicendo che fra i prodotti iniziali e finali di una reazione esiste una barriera di energia non considerata dalla

---

([12]) Anche se la reazione consiste nella rottura o trasformazione di una singola molecola A, $(A \rightarrow B\,;\ A \rightarrow C + D)$ è ugualmente necessario fornire alla molecola A una certa quantità di energia per consentire la rottura dei legami che tengono uniti gli atomi che la costituiscono: è necessario cioè che la molecola A, per dar luogo alla reazione, passi in uno *stato attivato* A^*, che è il corrispondente del *complesso attivato* che si forma quando la reazione ha luogo fra più molecole.

Nelle reazioni fra ioni in soluzione (ad es. $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$) i valori delle *energie di attivazione,* necessarie cioè alla formazione del complesso attivato, sono usualmente piccolissime data la carica eteronima delle particelle, e le reazioni avvengono di norma a temperatura ambiente e assai velocemente.

termodinamica (che si interessa soltanto della differenza di energia ΔE), ma che ha enorme importanza pratica perché rappresenta l'ostacolo che va superato affinché la reazione abbia luogo ([13]); nella grande maggioranza dei casi questo ostacolo viene superato fornendo calore ai reagenti, cioè aumentandone la temperatura.

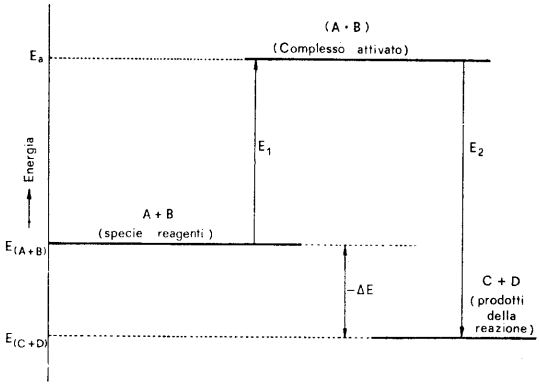


Fig. 3 — Energetica della reazione $A + B \rightarrow (A \cdot B) \rightarrow C + D$.

$E_{(A+B)}$ Contenuto di energia delle molecole A e B, separate, in determinate condizioni di temperatura e di pressione.

$E_{(C+D)}$ idem, come per $A + B$.

E_1 Energia da fornire ad $(A + B)$ per raggiungere il valore dell'energia di attivazione (E_a).

E_a Energia di attivazione: energia necessaria per la formazione del complesso attivato.

E_2 Energia liberata nella formazione di C e D dal complesso attivato.

ΔE Variazione di energia nella reazione $A + B \rightarrow C + D$.

16 - 7 Equazione di Arrhenius

E' intuibile a questo punto l'esistenza di una relazione fra energia di attivazione, velocità di reazione e temperatura.

([13]) La termodinamica decide, ad es., se una reazione $A + B \rightarrow C + D$ avviene spontaneamente $(\Delta G < 0)$ ma non si preoccupa del tempo necessario perché si raggiunga l'equilibrio; d'altra parte se la reazione è possibile essa arriverà certamente all'equilibrio in un tempo più o meno lungo, anche lunghissimo, perché esisterà sempre una percentuale di molecole reagenti, sia pure assai piccola [4-5], che ha energia almeno uguale a quella richiesta per la formazione del complesso attivato.

Per arrivare a questa relazione cominciamo col cercare empiricamente una relazione fra i valori della costante di velocità di una reazione [16-2] e della temperatura a cui tale costante è misurata.

In tab. 3 sono riportati i valori della costante di velocità della reazione di decomposizione della ipoazotide (NO_2) in fase gassosa (reazione del secondo ordine)

$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2 \qquad (12')$$

determinati sperimentalmente a varie temperature.

Tab. 3 — Valori della costante di velocità della reazione di decomposizione della NO_2 in funzione della temperatura

T (°K)	k (14) (*litri* · *moli*$^{-1}$ · *secondi*$^{-1}$)
603,5	0,775
627,0	1,81
641,0	2,88
651,5	4,11
656,0	4,74

Orbene, da tutti i tentativi di elaborazione di questi dati si trova che esiste una relazione lineare fra $log\ k$ ed $1/T$, e in fig. 4 sono diagrammati tali valori, calcolati dai dati di tab. 3 e riportati in tab. 4. Si può pertanto scrivere la relazione

$$log\ k \cdot \frac{1}{T}$$

od anche

$$k = Ae^{\frac{B}{T}} \qquad (13)$$

ove A e B sono due costanti.

(14) Le dimensioni di k si ricavano dalla espressione della velocità della reazione (12') $v = kc^2$. Essendo $v = \frac{\text{concentrazione}}{\text{tempo}}$, e concentrazione $= \frac{\text{moli}}{\text{litri}}$ le dimensioni di k sono *litri moli*$^{-1}$ *tempo*$^{-1}$.

S. Arrhenius e J. van't Hoff dimostrarono che la costante B vale $-\frac{E_a}{R}$ ([15]), ove E_a rappresenta l'energia di attivazione ed R la costante dei gas $(R = 1{,}987\ cal \cdot gradi^{-1} \cdot moli^{-1})$; pertanto la (13) può scriversi

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{14}$$

cioè anche

$$log\ k = -\frac{E_a}{2{,}303\ R} \cdot \frac{1}{T} + cost \tag{15}$$

$\frac{1}{T} \times 10^3$ ([16])	$log\ k$
1,657	− 0,1107
1,595	0,2577
1,560	0,4600
1,535	0,6138
1,525	0,6758

Tab. 4 — Elaborazione dei dati di tab. 3

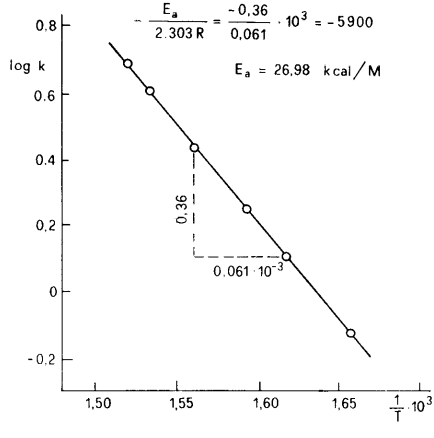


Fig. 4 — Calcolo grafico dell'energia di attivazione della reazione $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$

([15]) Per una reazione di equilibrio ($\rightleftarrows$) si hanno due costanti di velocità:

$$k_{\rightarrow} = A_1\, e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$k_{\leftarrow} = A_2\, e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

cioè ancora

$$\frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = Ae^{-\frac{E_1 - E_2}{RT}}$$

Ricordando la (11), ed indicando con K la costante di equilibrio della reazione si ha

$$ln\ K = -\frac{\Delta E}{RT} + cost$$

(segue)

La (15) mostra la possibilità di ricavare graficamente il valore dell'energia di attivazione dal diagramma *log k / 1/T* (fig. 4) ([17]), ottenuto in base ai dati di tab. 4, calcolati da quelli di tab. 3.

Vediamo ora di giungere alla (14) non partendo dal dato sperimentale della proporzionalità fra *log k* ed *1/T*, ma da considerazioni logiche:

a) la velocità di reazione è proporzionale al numero di urti efficaci (che danno cioè luogo alla formazione del complesso attivato);

b) il numero di urti efficaci è proporzionale al numero di molecole che possiedono una energia almeno uguale all'energia di attivazione (E_a, in *Kcal/M*);

c) fra *N* molecole, il numero (N_{E_a}) di esse che possiedono una energia almeno uguale ad E_a è dato dalla relazione [4-5]

$$N_{E_a} = Ne^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (16)$$

Essendo allora la costante di velocità di una reazione proporzionale ad N_{E_a} si potrà scrivere:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

cioè appunto la (14).

---

da cui

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

che è l'equazione di van't Hoff [9-3]. Noi siamo partiti dalla ammissione $B = -\frac{E_a}{R}$ e siamo giunti all'equazione di van't Hoff; Arrhenius e van't Hoff percorsero il cammino inverso: partirono da tale equazione ed arrivarono ad attribuire alla costante *B* la forma $-\frac{E_a}{R}$.

([16]) Per evitare di scrivere tabelle o tracciare grafici nei quali compaiono numeri decimali con molti zeri, è conveniente moltiplicare questi per una opportuna potenza del *10*; così in tab. 4 si scrive $1{,}657 \cdot 10^{-3}$ anziché *0,001657*, etc. Naturalmente, in tal caso, nell'intestazione della colonna compare il fattore 10^3 ($1{,}657 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 = 1{,}657$).

([17]) I valori delle energie di attivazione sono per lo più di poche decine di *Kcal/M* e vengono di norma calcolati dal coefficiente angolare della retta *log k / 1/T* (Fig. 4).

Nel cosiddetto *fattore preesponenziale A,* rientrano molti parametri fisici, fra cui il fattore sterico della reazione (nota 11) e la frequenza di collisione delle molecole ([18]).

16 - 8 Reazioni fotochimiche

Chiudiamo questi cenni di cinetica con alcune notizie riguardanti certe reazioni nelle quali l'energia di attivazione viene fornita sotto forma di energia radiante ([19]); se le radiazioni usate a tal fine sono comprese fra $\lambda \cong 10^3$ *Å* e

---

([18]) Aumentando la temperatura, aumenta la velocità media delle molecole e quindi il numero di urti per secondo; poiché tale velocità aumenta proporzionalmente alla radice quadrata della temperatura assoluta ((17) e (18) di [4-10]), anche il numero di urti per secondo aumenta con $\sqrt{T}$.

Pertanto nella (14) la temperatura interviene non soltanto esponenzialmente, come appare dalla equazione, ma anche come $\sqrt{T}$, inglobata questa nel termine A. All'aumentare della temperatura, k aumenta sia con $\sqrt{T}$ che con $e^{-1/T}$, ma l'aumento dovuto al primo fattore è così piccolo rispetto a quello dovuto al secondo, da essere trascurabile; pertanto per piccole variazioni di T il fattore preesponenziale può essere considerato, in prima approssimazione, costante.

([19]) Il contenuto di energia di una radiazione è calcolabile in base alla nota relazione $\varepsilon = h\nu$ ((8) di [1-2]); se ci si riferisce ad un numero di quanti pari ad un numero di Avogadro, si ha la quantità di energia radiante necessaria per fornire un quanto a ciascuna molecola contenuta in una mole di sostanza, ed essa prende il nome di *Einstein (E) di frequenza* ν:

$$1\,E = Nh\nu \ erg\,/\,mole \qquad \text{(a)}$$

Ricordando (nota 15 di [1-2]) che $\nu = c/\lambda$ (c: velocità della luce; λ: lunghezza d'onda della radiazione considerata), la (a) diventa $E = Nhc/\lambda$, e sostituendo in questa espressione i valori numerici delle costanti, si ha:

$$E = \frac{6{,}0226 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}6255 \cdot 10^{-27} \cdot 2{,}998 \cdot 10^{10}}{\lambda} \ erg\,/\,mole \qquad \text{(b)}$$

e poiché *1 caloria = 4,185 joule = 4,185* $\cdot\, 10^7$ *erg,* la (b) può scriversi, esprimendo il valore di λ in *Å,*

$$E = \frac{2{,}86}{\lambda} \cdot 10^5 \ Kcal/M \qquad \text{(c)}$$

L'Einstein nel campo della fotochimica è il corrispondente del Faraday nel campo dell'elettrochimica: $1\,E = 1$ *mole* di quanti di luce; $1\,F = 1$ *mole* di elettroni (1 mole di... [4-8] = 1 numero di Avogadro di...).

In base alla (c) le radiazioni interessate nelle reazioni fotochimiche ($\lambda \cong 10^3 \div 10^4$ *Å*) corrispondono a valori di energia compresi fra ~ 28 e ~ 280 *Kcal/mole.*

$\lambda \cong 10^4$ Å (ultravioletto, visibile, infrarosso), le reazioni da esse provocate prendono il nome di reazioni fotochimiche ([20]).

E' fondamentale, anche se ovvio, tener presente che dell'energia radiante che incide su una specie chimica è soltanto la frazione assorbita (e non quella trasmessa) che può dar luogo a reazioni fotochimiche (T. Grotthuss; 1817).

Un quanto di luce assorbito da un molecola *(A)* la porta ad uno stato attivato *(A*)*, cioè a contenuto energetico maggiore; la molecola *(A*)* successivamente ritorna al suo stato fondamentale *(A)* con meccanismi assai complessi, riemettendo l'energia assorbita o come energia radiante ([21]) o/e come energia cinetica, o/e dando luogo ad un atto reattivo primario.

Noi consideriamo soltanto quest'ultimo caso, quello cioè in cui la molecola usa l'energia radiante assorbita come energia di attivazione per dar luogo ad una reazione primaria, seguita o meno da altre (secondarie).

Si definisce rendimento quantico (Φ) della reazione fotochimica di una certa sostanza il numero di moli di questa che si decompongono a seguito dell'assorbimento di 1 Einstein di radiazione ([22]).

Le reazioni fotochimiche sono di norma assai complesse perché si svolgono frequentemente con più reazioni, anche contemporanee, in parallelo ed in serie; ad esempio nella decomposizione di vapori di acetone mediante irraggiamento *($\lambda \cong 3000$ Å)* si hanno inizialmente due reazioni in parallelo; fra le molecole di acetone che hanno assorbito un quanto di radiazione, alcune reagiscono dando etano ed ossido di carbonio (reazione (a)), e la reazione non prosegue, ed altre reagiscono dando gruppi insaturi (radicali liberi ([23])) $CH_3\cdot$ e $CH_3CO\cdot$ (b), che possono poi o ricombinarsi (c) dando di nuovo acetone e abbassando così

([20]) Lo studio di reazioni conseguenti a irraggiamento con radiazioni di elevata energia (ad es. raggi X, raggi γ) costituisce una branca della chimica indicata come *chimica delle radiazioni.*

([21]) La riemissione di energia radiante dà luogo a fenomeni di fluorescenza, fosforescenza, dispersione Raman, fondamentali per lo studio della struttura molecolare fine.

([22]) Il numero di quanti di luce assorbito viene misurato con opportuni sistemi, di cui uno dei più usati è la *termopila,* costituita da speciali coppie termoelettriche (spesso *Bi* — lega *Bi/Sn*) di superficie nota, che assorbono la radiazione, si riscaldano e forniscono una *d.d.p.* il cui valore è una misura dell'energia radiante erogata dalla sorgente.

([23]) Si chiama *radicale libero* un atomo o un aggruppamento di atomi che contiene almeno un elettrone non appaiato: i radicali liberi sono di norma assai reattivi perché tendono

(segue)

il rendimento quantico (che nella nostra reazione è $\Phi \cong 0{,}2$), o dar luogo ad etano e diacetile (d, e), o a radicali metilici e ad ossido di carbonio (f):

a) $CH_3 - CO - CH_3 + h\nu \rightarrow C_2H_6 + CO$

b) $CH_3 - CO - CH_3 + h\nu \rightarrow CH_3\cdot + CH_3CO\cdot$

c) $CH_3\cdot + CH_3CO\cdot \rightarrow CH_3 - CO - CH_3$

d) $2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$

e) $2CH_3CO\cdot \rightarrow (CH_3CO)_2$

f) $CH_3CO\cdot \rightarrow CH_3\cdot + CO$

Il rendimento quantico può anche arrivare a valori assai elevati ($\Phi = 10^5 \div 10^6$) nelle fotoreazioni a catena; ad esempio illuminando per un tempo brevissimo con $\lambda \cong 4000$ Å ($E \cong 70$ Kcal/M) una miscela di H_2 (energia dissociazione $H_2 = 104{,}2$ Kcal/M) e di Cl_2 (energia dissociazione $Cl_2 = 58$ Kcal/M) si ha formazione di HCl, con reazione a catena: la radiazione usata ($\lambda \cong 4000$ Å) dissocia la molecola Cl_2, ma non quella H_2, e la reazione primaria è

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$$

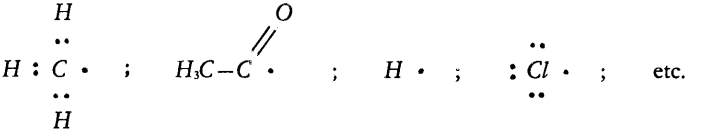
A questa reazione segue una catena di altre reazioni: l'atomo Cl può reagire infatti con una molecola H_2 dando HCl ed H; l'atomo H così formato può reagire a sua volta con una molecola Cl_2 dando HCl e Cl e così via:

$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl \qquad \text{etc.}$$

---

ad appaiare i predetti elettroni, e la loro vita media è di norma brevissima. Sono radicali liberi, ad esempio, il metile, l'acetile, gli atomi H, Cl, etc.



Ciascuna catena di reazioni può però venire interrotta da una delle reazioni

$$H + H \rightarrow H_2$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

$$H + Cl \rightarrow HCl$$

che non danno luogo a reazioni successive; per il rendimento quantico della reazione fotochimica fra H_2 e Cl_2 si trovano valori $\Phi > 10^5$.

Lo studio delle cinetiche fotochimiche, sempre complesso, diventa materia delicatissima per reazioni assai veloci: in queste la specie chimica in esame è illuminata per periodi di tempo brevissimo con intensità luminose elevatissime (tecnica del flash), e le reazioni provocate vengono poi studiate spettroscopicamente, con metodi oscillografici che permettono di seguirle per tempi dell'ordine del microsecondo ($1\ \mu s = 10^{-6}$ secondi).

La reazione fotochimica più studiata, e non ancora completamente chiarita, è certamente la *sintesi clorofilliana,* alla quale è dovuta la conservazione della vita sul nostro pianeta.

16 - 9 I catalizzatori

Un argomento di straordinaria importanza industriale, e strettamente legato alle nozioni cinetiche esposte, è quello dei catalizzatori: i *catalizzatori* sono sostanze che fanno variare la velocità di reazione, si ritrovano chimicamente inalterati alla fine di essa, non compaiono nelle equazioni globali di reazione e non provocano variazioni del valore della costante di equilibrio.

Usualmente i catalizzatori aumentano la velocità di reazione (catalizzatori positivi); talvolta la diminuiscono (catalizzatori negativi), ma in questi casi per lo più il catalizzatore negativo agisce eliminando catalizzatori positivi, preesistenti come impurezze ([24]).

([24]) Ad esempio tracce di impurezze, difficilmente evitabili, costituite da ioni metallici (qualche γ per litro: $1\ \gamma = 10^{-6}\ g$), accelerano la decomposizione dell'acqua ossigenata ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$).

L'azione di rallentamento che i polimetafosfati $(NaPO_3)_n$ (catalizzatori perciò *negativi*) presentano sulla velocità di decomposizione dell'H_2O_2 è dovuta alla capacità di queste sostanze di reagire con i pochi ioni metallici in soluzione, bloccandoli in composti complessi ed arrestando così la loro azione catalitica positiva.

(segue)

L'azione catalitica può manifestarsi talvolta con tracce indosabili di catalizzatore, talaltra con quantità di questo dell'ordine di qualche unità % in peso rispetto alle quantità dei reagenti: di regola piccole quantità di catalizzatore consentono di modificare la velocità della reazione fra grandi quantità di reagenti.

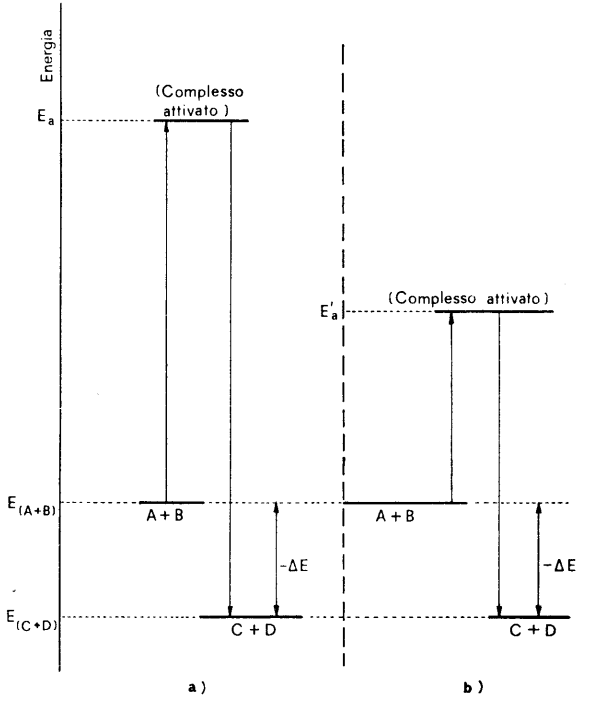


Fig. 5 — Azione di un catalizzatore sulla reazione $A+B \rightarrow (A \cdot B) \rightarrow \rightarrow C+D$:
(a) reazione non catalizzata: energia di attivazione E_a
(b) reazione catalizzata: energia di attivazione E'_a $(E'_a < E_a)$

L'azione del catalizzatore positivo si esplica nella diminuzione del valore dell'energia di attivazione della reazione catalizzata (fig. 5). Questa diminuzione avviene con meccanismi diversi e complessi, e per lo più è assai difficile arrivare

Un caso di catalisi negativa, assai noto, è quello degli *antidetonanti* delle benzine (per lo più piombo tetraetile $Pb(C_2H_5)_4$); queste sostanze rallentano certe reazioni fra vapori di benzina ed ossigeno, e impediscono che l'esplosione avvenga irregolarmente (*detonazione:* v. nota 18 di [21-8]); benché il meccanismo di azione degli antidetonanti non sia noto con certezza, si ritiene che essi agiscano interrompendo reazioni a catena che si hanno nella combustione degli idrocarburi che costituiscono la benzina.

alla conoscenza rigorosa del meccanismo d'azione di un catalizzatore in una reazione anche apparentemente assai semplice.

Il fatto che l'azione dei catalizzatori positivi, indipendentemente dal meccanismo con cui essa si manifesta, consista nel diminuire i valori delle energie di attivazione, porta come conseguenza:

a) che il catalizzatore non influenza il valore della costante di equilibrio della reazione catalizzata, perché detta costante non dipende dal valore dell'energia di attivazione ma soltanto dal valore di ΔE (figg. 3 e 5)

b) che il catalizzatore aumenta la velocità della reazione catalizzata, per la dipendenza del valore della costante di velocità dalla energia di attivazione (14). E' del resto intuitivo che se diminuisce l'energia richiesta per un certo evento, aumenta la probabilità che esso si compia.

In una reazione catalizzata il catalizzatore può esistere o in unica fase con i reagenti (ad es. catalizzatore solubile in una reazione che avviene in soluzione o catalizzatore gassoso in una reazione fra specie gassose) ed in tal caso si parla di *catalisi omogenea* o *catalisi di trasporto,* oppure può esistere in una fase a sé (ad es. catalizzatore solido in una reazione fra gas), ed in tal caso si parla di *catalisi eterogenea* o *catalisi di contatto.*

Vediamo ora qualche schema di meccanismi di catalisi caratteristici della catalisi eterogenea e della catalisi omogenea.

16 - 10 Catalisi eterogenea ([25])

Si consideri, ad esempio, un catalizzatore solido in una reazione fra gas: il primo passo è l'adsorbimento ([26]) dei gas sul catalizzatore.

Le forze in giuoco in questo adsorbimento possono essere aspecifiche (del tipo delle forze di van der Waals) o specifiche, (del tipo delle forze operanti

([25]) La parola *catalisi,* introdotta da J. Berzelius (1836) è di derivazione greca (κατάλυσις = scioglimento), e sta ad indicare che una reazione *legata* (cioè che avviene lentamente) viene *sciolta* (e avviene rapidamente).

([26]) Con la parola *adsorbimento* si indica il fenomeno per cui una specie chimica tende a concentrarsi sulla superficie di un'altra: ad es. gas su superficie solide, soluti alla superficie di soluzioni etc. Talvolta, particolarmente nel caso di specie gassose adsorbite su solidi, la specie absorbita penetra entro il reticolo cristallino del solido; in tal caso il fenomeno prende il nome di *absorbimento* e si ha una soluzione solida della specie absorbita nell'absorbente.

nei legami chimici); nel primo caso si parla di adsorbimento fisico, e le energie in giuoco sono dell'ordine della *Kcal/M,* e nel secondo si parla di chemiadsorbimento, e le energie in giuoco sono dell'ordine della decina di *Kcal/M.*

Allorché, a temperatura costante, molecole gassose si adsorbono spontaneamente su una superficie solida, diminuiscono i valori della energia libera $(\Delta G < 0)$ e dell'entropia $(\Delta S < 0)$; ricordando ((27) di [3-13]) che

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

si conclude che nei fenomeni di adsorbimento deve essere $\Delta H < 0$ ([27]), e ciò significa che tali fenomeni, raggiunto l'equilibrio fra specie adsorbita e specie allo stato gassoso, sono favoriti alle basse temperature [9-3].

L'adsorbimento di una specie gassosa su un solido avviene di preferenza su *centri attivi* della superficie del catalizzatore, costituiti da atomi *insaturi* o per difetti reticolari o per la loro posizione alla sommità di *punte* che esistono sempre, su scala atomica, anche sul metallo più levigato.

Nell'uso pratico dei catalizzatori il numero di questi centri attivi viene aumentato mediante aggiunte di particolari sostanze *(promotori)* durante la preparazione del catalizzatore, e/o usando il catalizzatore sotto forma di polvere sottilissima (diametro medio dei granuli $30 \div 200$ Å) per aumentarne la superficie.

I gas reagenti adsorbiti, oltre a trovarsi a concentrazioni più elevate che in fase gassosa, e già questo è un fattore favorevole all'aumento della velocità di reazione, danno luogo a complessi attivati dei quali possono far parte anche atomi del catalizzatore; dalla rottura di questi complessi attivati adsorbiti si originano poi i prodotti di reazione che abbandonano la superficie del catalizzatore lasciandola inalterata e di nuovo pronta ad adsorbire altre molecole di

([27]) Riportiamo, a titolo di esempio, alcuni valori di entalpie di adsorbimento di gas su solidi, valori essenzialmente indicativi: infatti essi sono poco riproducibili perché risentono fortemente dello stato della superficie del solido, ed è assai difficile poter disporre, nella ripetizione delle esperienze, di superficie chimicamente e fisicamente *uguali.*

gas adsorbito	solido adsorbente	ΔH (Kcal/M)
O_2	NiO	-55
CO	MnO	-65
C_2H_4	Cu_2O	-20
H_2	Mo	-40
H_2	Ni	-20

gas, e così via ([28]). La causa dell'aumento della velocità di reazione dovuto al catalizzatore risiede nel fatto che la formazione del complesso attivato adsorbito richiede una energia di attivazione minore che in fase gassosa: ad es. la decomposizione dell'NH_3 $(2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2)$ in assenza di catalizzatore richiede una energia di attivazione di $\sim 80\ Kcal/M$, mentre per la stessa decomposizione su tungsteno bastano $\sim 40\ Kcal/M$.

Talvolta si può anche avere formazione di composti intermedi col catalizzatore che richiedono energia di attivazione minore di quella richiesta dalla reazione diretta: così nella reazione $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ (che spontaneamente procede con velocità praticamente nulla) il rame si comporta da catalizzatore perché dà luogo a due reazioni intermedie veloci (a bassa energia di attivazione):

$$\begin{array}{l} 4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O \\ 2Cu_2O + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + 4Cu \\ \hline 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \end{array}$$

La natura chimica del catalizzatore ha grande importanza nello svolgimento della reazione catalizzata, particolarmente nel caso di reazioni fra molecole organiche di dimensioni notevoli; nell'adsorbimento di queste su catalizzatori di differente natura chimica è facile infatti che vengano bloccate zone diverse della molecola, che può così dar luogo a prodotti di reazione diversi a seconda del catalizzatore usato (*specificità* dei catalizzatori). Ad esempio a temperatura compresa fra 300 e 400 °C l'alcool etilico si decompone in aldeide acetica ed idrogeno su catalizzatore di Ni, ed in etilene ed acqua su catalizzatore di Al_2O_3

$$C_2H_5OH \begin{array}{l} \xrightarrow{(Ni)} C_2H_4O + H_2 \\ \xrightarrow[(Al_2O_3)]{} CH_2 = CH_2 + H_2O \end{array}$$

([28]) Circa il descritto meccanismo di catalisi eterogenea, è importante notare quanto segue: allorché la concentrazione delle specie reagenti (gassose nel nostro caso) è tale da consentire la permanente saturazione della superficie del catalizzatore (su cui avviene la reazione), è chiaro che ad un ulteriore aumento della concentrazione di dette specie in fase gassosa non corrisponde un aumento della velocità di reazione. Pertanto in queste reazioni esiste un valore di concentrazione oltre il quale la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione delle specie reagenti (*reazioni di ordine zero*: ad es. decomposizione di HI in H_2 ed I_2 su superficie di oro, oltre un certo valore della pressione).

Questo esempio fa intuire la grande importanza della specificità dei catalizzatori nei processi industriali.

Nei processi di catalisi eterogenea occorre porre particolare cura nell'evitare che il catalizzatore si *avveleni,* cioè perda le sue proprietà catalitiche; infatti bastano tracce di certe sostanze, che possono trovarsi come impurezze nei reagenti, per far perdere ogni attività al catalizzatore; ad esempio il platino è avvelenato da tracce di composti arsenicali, di H_2S, di HCN, di $HgCl_2$, di CO etc.

I veleni agiscono bloccando i gruppi attivi del catalizzatore, sui quali essi si adsorbono così fortemente da dar luogo, praticamente, a composti stabili.

Catalizzatori frequentemente usati nella catalisi eterogenea sono: Pt, Ni, Pd, Fe, Al_2O_3, ZnO, V_2O_5 etc.

16 - 11 Catalisi enzimatica

Un particolare e numeroso gruppo di sostanze a carattere catalitico altamente specifico sono gli *enzimi*; trattasi di sostanze organiche assai complesse, di natura proteica, la cui funzione è essenziale nella chimica degli organismi viventi perché esse fanno svolgere in determinata direzione, e con definita velocità, gran parte delle reazioni biologiche (idrolisi di varie sostanze, reazioni di ossidoriduzione, scissione di carboidrati etc.); in una singola cellula vivente esistono centinaia di enzimi.

Si conoscono oggi più di 800 enzimi, tutti di origine biologica, alcuni dei quali vengono usati come catalizzatori anche in processi industriali perché essi conservano le loro proprietà catalitiche anche al di fuori della cellula. Gli enzimi hanno pesi molecolari compresi fra $\sim 10^4$ e $\sim 10^6$, e le notevoli dimensioni delle loro molecole fanno sì che essi, nelle soluzioni in cui operano, siano presenti come dispersioni colloidali [24-20].

16 - 12 Catalisi omogenea

I meccanismi di catalisi omogenea sono forse tanti quanti sono i casi di catalisi, e ben di rado sono noti con ragionevole certezza. Tuttavia si può ritenere che i fenomeni di catalisi omogenea procedano, come schema generale, mediante la formazione di prodotti intermedi fra catalizzatore e reagenti, con energia di attivazione più bassa di quella necessaria al processo diretto fra i reagenti stessi.

In fig. 6 è riportato ed illustrato uno schema delle energie in giuoco nel caso di una reazione $A+B \rightarrow AB$, in assenza e in presenza di catalizzatore.

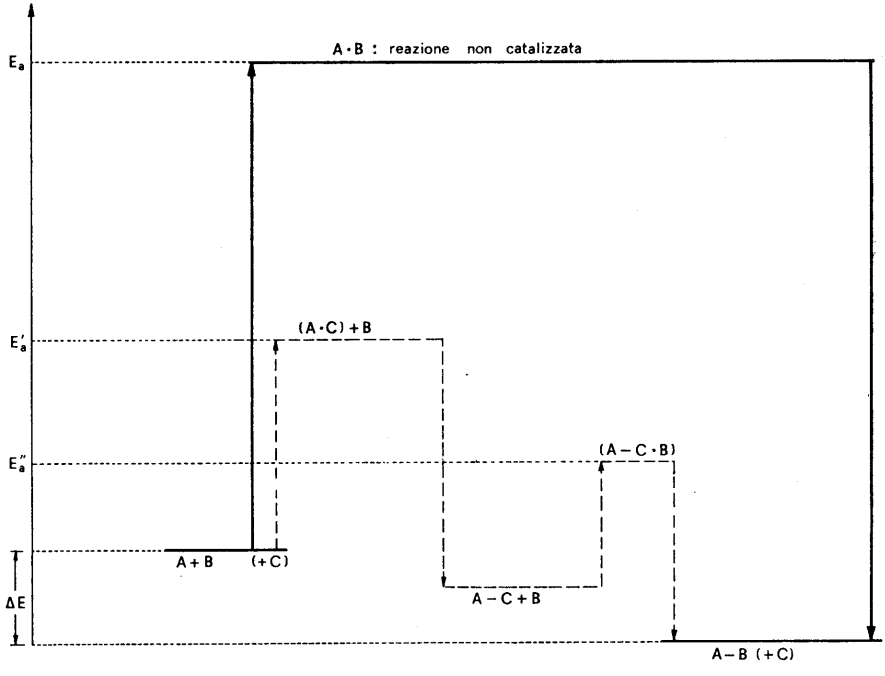


Fig. 6 — Schema della reazione $A + B \rightarrow A - B$ in assenza e in presenza di catalizzatore omogeneo (C).

Reazione non catalizzata (a tratto pieno)

$A + B \rightarrow A - B$ (alto valore di E_a: reazione lenta)

Reazione con catalizzatore (C):

$A + C \rightarrow A - C$ (basso valore di E'_a: reazione rapida)

$A - C + B \rightarrow A - B + C$ (basso valore di E''_a: reazione rapida)

$A + B \rightarrow A - B$ (reazione globale: rapida)

(il valore di ΔE non risente, naturalmente, dell'azione del catalizzatore).

Un esempio di catalisi omogenea si ha nella ossidazione, con ossigeno, della anidride solforosa ad anidride solforica usando ossido di azoto come catalizzatore; in assenza di NO la reazione fra SO_2 ed O_2 è tanto lenta da poter essere considerata inesistente, mentre diventa rapida in presenza di NO;

reazione non catalizzata:

(a) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (lenta)

reazione catalizzata da NO:

(b) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ (rapida)

(c) $2SO_2 + 2NO_2 \rightarrow 2SO_3 + 2NO$ (rapida)

(d) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (rapida)

Il catalizzatore NO non subisce, globalmente, modificazioni chimiche perché nella reazione (c) si rigenera l'NO scomparso nella reazione (b). La presenza dell'NO rende rapida (d) la reazione diretta (a), di per sé lenta, perché l'energia di attivazione di ciascuna delle reazioni (b), (c) è minore dell'energia di attivazione della reazione (a): un tale meccanismo è del tipo schematizzato in fig. 6 $(A = O_2 ; B = 2SO_2 ; C = 2NO)$.

Concludiamo questi pochi cenni sulla catalisi, notando che probabilmente buona parte delle reazioni che avvengono sono catalitiche, anche se ad un primo esame questa loro natura non appare evidente; talvolta il catalizzatore è rappresentato dalle pareti del recipiente, particolarmente nelle reazioni fra gas, talaltra da impurezze presenti in tracce non dosabili nei reattivi.

Un catalizzatore *latente,* presente quasi ovunque ed eliminabile solo con difficoltà, è l'acqua: molte reazioni che siamo abituati a considerare rapidissime diventano lente in assenza totale di acqua: $HCl_{(gas)}$ ed $NH_{3\,(gas)}$ reagiscono istantaneamente nelle normali condizioni sperimentali per dare $NH_4Cl_{(solido)}$, ma se HCl ed NH_3 sono assolutamente anidri la reazione diventa lenta; il carbone assolutamente anidro brucia con difficoltà in presenza di ossigeno assolutamente anidro, e così via.

Lo studio dei catalizzatori e della catalisi, assai complesso per la molteplicità dei suoi aspetti, è di enorme interesse scientifico e pratico.

Molte reazioni di grande interesse industriale, che si incontreranno nella parte inorganica, sono reazioni catalitiche: ricordiamo fra esse quelle per la fabbricazione dell'acido nitrico, dell'acido solforico, dell'ammoniaca, prodotti questi che vengono fabbricati nel mondo in quantità dell'ordine delle decine di milioni di tonnellate per anno. Reazioni catalitiche hanno grande importanza anche nella

fabbricazione di materie plastiche, come ad es. politene [30-35], moplen [30-36], polistirene [30-37].

* * *

Alcuni argomenti di carattere generale, come radioattività e stato colloidale, non sono stati trattati in questa prima parte del testo perché non indispensabili alla linea di graduale ampliamento delle nozioni di chimica generale che si è seguita. Essi saranno esposti, come paragrafi a sé, nel quadro di alcuni argomenti della parte inorganica.

INDICAZIONI BIBLIOGRAFICHE

Le indicazioni seguenti si riferiscono soltanto a libri scientifici a livello elementare, che possano essere agevolmente reperiti e consultati.

Electrons and chemical bonding (H. B. Gray)
Editore: Benjamin Inc. (1964)

Electronic structure and chemical bonding (D. K. Sebera)
Editore: Blaisdell Publ. Comp. (1964)

Struttura elettronica, proprietà delle sostanze e legge periodica (H. H. Sisler)
Editore: Progresso tecn. editoriale Milano (1964)

A new guide to modern valency theory (G. I. Brown)
Editore: Longmans (1967)

Valency and molecular structure (E. Cartmell - G. W. A. Fowles)
Ed Butterworths (1961)

Termodinamica (E. Fermi)
Editore: Boringhieri (1964)

Introduction to chemical thermodinamics (J. Klotz)
Editore: Benjamin Inc. (1964)

The principles of chemical equilibrium (K. Denbigh)
Editore: University Press - Cambridge (1964)

The phase rule and phase reactions (S. T. Bowden)
Editore: MacMillan (1960)

Acidi, basi, chimica del legame covalente (C. A. Vanderwerf)
Editore: Progresso tecn. editoriale Milano (1964)

Acid-Base Equilibria (E. J. King)
Editore: Pergamon Press (1965)

Electrochemistry (E. C. Potter)
Editore: Cleaver - Hume Press Ltd. (1961)

Elementary electrochemistry (A. R. Denaro)
Editore: Butterworths (1965)

Introduzione alla teoria cinetica molecolare (J. H. Hildebrand)
Editore: Progresso tecn. editoriale Milano (1965)

How chemical reactions occur (E. L. King)
Editore: Benjamin Inc. (1963)

Chemical Kinetics (K. J. Laidler)
Editore: Mc Graw - Hill (1965)

University Chemistry (B. H. Mahan)
Editore: Addison-Werley (1965)

General Chemistry (J. H. Secrist - W. H. Powers)
Editore: D. Van Nostrand Co. (1966)

College Chemistry (H. Sisler, C. Vanderwerf, A. Davidson)
Editore: MacMillan (1967)

Indichiamo ancora alcuni testi di Chimica-Fisica nei quali si trovano esposti più ampiamente gran parte degli argomenti trattati.

Trattato di Chimica-Fisica (S. Glasstone)
Editore: Manfredi - Milano (1963)

Physical Chemistry (G. M. Barrow)
Editore: Mc Graw - Hill (1961)

Physical Chemistry (W. J. Moore)
Editore: Longmans (1963)

Experimental physical chemistry (F. Daniels et al.)
Editore: Mc Graw - Hill (1962)

Dati numerici riguardanti le proprietà chimiche, chimico-fisiche e fisiche di un gran numero di composti inorganici ed organici sono reperibili in

Handbook of chemistry and physics (a cura di R. C. Weast)
Editore: The Chemical Rubber Publ. Co. (48ª edizione, 1967-68)

Parte II

CHIMICA INORGANICA

Tabella dei pesi atomici internazionali (anno 1966) (*)

Elemento	Simbolo	Num. atom.	Peso atomico	Elemento	Simbolo	Num. atom.	Peso atomico
Afnio	Hf	72	178,49	Mendelevio	Md	101	(256)
Alluminio	Al	13	26,9815	Mercurio	Hg	80	200,59
Americio	Am	95	(243)	Molibdeno	Mo	42	95,94
Antimonio	Sb	51	121,75	Neodimio	Nd	60	144,24
Argento	Ag	47	107,868	Neon	Ne	10	20,183
Argon	Ar	18	39,948	Neptunio	Np	93	(237)
Arsenico	As	33	74,9216	Nichel	Ni	28	58,71
Astato	At	85	(210)	Niobio	Nb	41	92,906
Attinio	Ac	89	(227)	Nobelio	No	102	(254)
Azoto	N	7	14,0067	Olmio	Ho	67	164,930
Bario	Ba	56	137,34	Oro	Au	79	196,967
Berillio	Be	4	9,0122	Osmio	Os	76	190,2
Berkelio	Bk	97	(247)	Ossigeno	O	8	15,9994
Bismuto	Bi	83	208,980	Palladio	Pd	46	106,4
Boro	B	5	10,811	Piombo	Pb	82	207,19
Bromo	Br	35	79,909	Platino	Pt	78	195,09
Cadmio	Cd	48	112,40	Plutonio	Pu	94	(242)
Calcio	Ca	20	40,08	Polonio	Po	84	(210)
Californio	Cf	98	(249)	Potassio	K	19	39,102
Carbonio	C	6	12,01115	Praseodimio	Pr	59	140,907
Cerio	Ce	58	140,12	Prometeo	Pm	61	(147)
Cesio	Cs	55	132,905	Protattinio	Pa	91	(231)
Cloro	Cl	17	35,453	Radio	Ra	88	(226)
Cobalto	Co	27	58,9332	Radon	Rn	86	(222)
Cromo	Cr	24	51,996	Rame	Cu	29	63,546
Curio	Cm	96	(247)	Renio	Re	75	186,2
Disprosio	Dy	66	162,50	Rodio	Rh	45	102,905
Einsteinio	Es	99	(254)	Rubidio	Rb	37	85,47
Elio	He	2	4,0026	Rutenio	Ru	44	101,07
Erbio	Er	68	167,26	Samario	Sm	62	150,35
Europio	Eu	63	151,96	Scandio	Sc	21	44,956
Fermio	Fm	100	(253)	Selenio	Se	34	78,96
Ferro	Fe	26	55,847	Silicio	Si	14	28,086
Fluoro	F	9	18,9984	Sodio	Na	11	22,9898
Fosforo	P	15	30.9738	Stagno	Sn	50	118,69
Francio	Fr	87	(223)	Stronzio	Sr	38	87,62
Gadolinio	Gd	64	157,25	Tallio	Tl	81	204,37
Gallio	Ga	31	69,72	Tantalio	Ta	73	180,948
Germanio	Ge	32	72,59	Tecneto	Tc	43	(99)
Idrogeno	H	1	1,00797	Tellurio	Te	52	127,60
Indio	In	49	114,82	Terbio	Tb	65	158,924
Iodio	I	53	126,9044	Titanio	Ti	22	47,90
Iridio	Ir	77	192,2	Torio	Th	90	232,038
Itterbio	Yb	70	173,04	Tulio	Tm	69	168,934
Ittrio	Y	39	88,905	Tungsteno	W	74	183,85
Kripton	Kr	36	83,80	Uranio	U	92	238,03
Lantanio	La	57	138,91	Vanadio	V	23	50,942
Lawrencio	Lw	103	(257)	Xenon	Xe	54	131,30
Litio	Li	3	6,939	Zinco	Zn	30	65,37
Lutezio	Lu	71	174,97	Zirconio	Zr	40	91,22
Magnesio	Mg	12	24,312	Zolfo	S	16	32,064
Manganese	Mn	25	54,9380				

(*) Riferiti all'isotopo C^{12}. Le parentesi stanno ad indicare che il valore del peso atomico non è ancora determinato con soddisfacente esattezza. Si noti che Niobio e Tungsteno vengono anche indicati, rispettivamente, coi nomi di Columbio e Volframio.

Argomento di questa seconda parte del corso è lo studio delle proprietà e del comportamento di alcuni dei più comuni elementi e di un ridotto numero di loro composti.

Sappiamo che esistono strette relazioni fra proprietà chimiche e configurazione elettronica esterna degli atomi, e che, ordinati questi secondo i rispettivi numeri atomici, tali configurazioni si ripetono periodicamente. Questa periodicità delle configurazioni elettroniche esterne degli atomi e quindi delle loro proprietà chimiche trova la sua espressione nel *sistema periodico,* che rappresenta così il naturale schema logico su cui articolare ogni trattazione di carattere generale sul comportamento chimico degli elementi e dei loro composti.

Tale trattazione comporta quindi che le proprietà chimiche di ciascun elemento e dei suoi composti vengano studiate non soltanto in modo individualistico, in relazione cioè alla struttura elettronica dell'elemento stesso, ma anche in modo più lato, correlandole con quelle degli altri elementi del *gruppo* e del *periodo* e mostrando analogie e diversità prevedibili o impreviste.

Nella breve trattazione che segue della chimica inorganica si è cercato di perseguire, per quanto possibile, il duplice scopo di dare informazioni circa proprietà e comportamenti chimici e di mostrare che questi, nelle loro linee essenziali e nella gran parte dei casi, possono essere interpretati, generalizzati e spesso previsti in base alle conoscenze acquisite nello studio della chimica generale.

Si è cioè cercato di rendere familiare al lettore il collegamento fra comportamento chimico e dati chimico-fisici (energia libera, potenziali, costanti di equilibrio, elettronegatività, solubilità etc.), e di abituarlo ad individuare quali di questi sia necessario conoscere, e in che modo debbano poi essere utilizzati, per risolvere elementari quesiti di chimica inorganica.

Scrivere una equazione di reazione o interpretare un comportamento chimico deve essere il risultato di una serie di atti razionali, e non uno sterile esercizio di memoria.

17 - Reazioni chimiche

17 - 1 Generalità sulle reazioni chimiche

Poiché lo studio della sistematica inorganica comporta il continuo uso di reazioni, ci soffermeremo, in questo capitolo propedeutico, sul significato, sulla classificazione e sull'interpretazione di esse, limitatamente ai tipi di reazione che saranno più frequentemente incontrate nel seguito.

Ogni reazione chimica comporta la rottura di alcuni legami e la formazione di nuovi legami.

Le reazioni possono dividersi in due grandi classi:

a) *reazioni di ossidoriduzione* nelle quali uno o più atomi presenti nelle specie reagenti variano il numero di ossidazione;

b) *reazioni non di ossidoriduzione* nelle quali nessun atomo varia il suo numero di ossidazione.

Parallelamente a questa grande divisione, le reazioni (di ossidoriduzione o meno) possono essere raggruppate anche in base a qualche loro caratteristica preminente: si parla così di *reazioni di idrolisi,* di *precipitazione,* di *complessazione,* di *reazioni acido-base,* di *reazioni elettrolitiche* etc.

Prima di illustrare le caratteristiche essenziali delle reazioni appartenenti a questi gruppi premettiamo alcune considerazioni generali sulla rappresentazione delle reazioni mediante *equazioni chimiche.*

a) Una reazione è rappresentata da una *equazione chimica* costituita da due membri: nel primo sono indicate le specie chimiche che entrano in reazione e nel secondo quelle prodotte dalla reazione; a ciascuna delle specie chimiche è attribuito un *coefficiente stechiometrico,* ed i coefficienti stechiometrici, nel loro insieme, definiscono le proporzioni secondo cui in quella data reazione le varie specie chimiche scompaiono e si formano (v. anche [9-1]).

La trasformazione delle specie chimiche che entrano in reazione in quelle prodotte dalla reazione può essere totale (o praticamente totale), e si dice che la reazione è *completa o quantitativa,* oppure parziale, e si dice che la

reazione è di *equilibrio*: nel primo caso i due membri sono separati da una freccia ($\rightarrow$), nel secondo da due ($\rightleftarrows$) (1).

Il caso più frequente è che la reazione porti ad uno stato di equilibrio (più o meno spostato), ed è raro il caso in cui si riesce a far reagire il 100% delle quantità delle specie che entrano in reazione. Raramente una reazione si svolge unicamente secondo l'equazione che la rappresenta: spesso esistono reazioni parallele e collaterali che però, se interessano solo una trascurabile percentuale delle specie reagenti, vengono di norma ignorate (2).

Ricordiamo infine che una equazione chimica non dà alcuna informazione sulla cinetica della reazione da essa rappresentata, né sui suoi aspetti energetici che, ove interessino, vengono indicati a parte (ΔG, ΔH di reazione etc.).

b) Nella equazione chimica che rappresenta una reazione vengono indicate soltanto le specie che scompaiono o si formano, ignorando le altre specie eventualmente presenti che si conservano inalterate. Così, ad es., in una reazione che avviene in soluzione, il solvente, che pure in generale è indispensabile per far avvenire la reazione, compare nell'equazione chimica di questa solo nel caso che venga consumato o prodotto durante la reazione stessa.

c) Tutti gli atomi che costituiscono le specie che entrano in reazione si ritrovano nelle specie prodotte dalla reazione.

d) Nelle equazioni chimiche di reazioni che hanno luogo in soluzione, le singole specie chimiche vengono usualmente scritte senza tener conto del fatto che esse sono, di norma, solvate (si scrive ad es. Mg^{2+} e non, come sarebbe più corretto, $Mg^{2+}{}_{(H_2O)_n}$ oppure $Mg^{2+}{}_{(aq)}$).

e) Quando in una reazione ionica compaiono elettroliti forti e deboli, tale diversa natura è messa in evidenza scrivendo i primi in forma ionica ed i secondi in forma indissociata ($Na^+CN^- + H_2O \leftrightarrows HCN + Na^+OH^-$).

---

(1) Ricordiamo che frecce di diversa lunghezza ($\leftrightarrows$) indicano che la reazione è molto spostata da una parte.

Da evitare il segno di uguaglianza (=) fra i due membri della equazione chimica, di poco significato.

(2) Una conseguenza dell'esistenza di queste reazioni secondarie, è la difficoltà di ottenere una specie chimica ad elevato grado di purezza direttamente dalla reazione di preparazione, anche partendo da reagenti purissimi; per lo più il prodotto ottenuto deve poi essere purificato, mediante procedimenti che sono tanto più lunghi e complessi quanto più le impurezze da eliminare sono chimicamente simili al composto che si intende purificare.

f) Se si vuol mettere chiaramente in evidenza il significato chimico di una reazione ionica, si preferisce non scrivere, nella relativa equazione, gli ioni che restano inalterati: così la reazione riportata come esempio al punto e) si scrive, più correttamente, $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$.

g) Quando una reazione è scritta sotto forma ionica, la somma algebrica delle cariche elettriche deve essere uguale nei due membri della equazione di reazione $(Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O + 3I_2)$.

h) Se in una reazione si forma un precipitato si pone il segno ↓ a destra della relativa formula; analogamente se si sviluppa un gas si pone il segno ↑:

$$PH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 6HNO_3 + 6Ag\downarrow$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$$

Illustriamo ora i tipi di reazione che più frequentemente saranno incontrati nel seguito.

17-2 Reazioni di idrolisi

Studiando il fenomeno dell'idrolisi di sali [13-2] sono state già illustrate alcune reazioni di questo tipo, tutte riducibili agli schemi

$$A^- + H_2O \rightleftarrows AH + OH^-$$

$$C^+ + 2H_2O \rightleftarrows COH + H_3O^+$$

$$A^-C^+ + H_2O \rightleftarrows AH + COH$$

nei quali A^- rappresenta l'anione di un acido debole e C^+ il catione di una base debole.

Il campo delle reazioni di idrolisi non è tuttavia limitato soltanto ai sali: ogni specie chimica che reagisce con molecole H_2O, spezzandole e formando nuove specie chimiche, è una reazione di idrolisi: così, ad esempio, si prepara acido bromidrico per *idrolisi* del tribromuro di fosforo

$$PBr_3 + 3H_2O \rightleftarrows 3HBr + H_3PO_3$$

e si prepara acqua ossigenata per *idrolisi* dell'acido perossi-di-solforico:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Casi di idrolisi sono frequenti anche fra i composti organici: ad es. per *idrolisi* ad elevata temperatura della trioleina (estere trioleico della glicerina, che costituisce circa il 55% dell'olio di oliva) si ottiene acido oleico (indicato come $R-COOH$) ([3]) e glicerina:

$$\begin{array}{l} CH_2 - \boxed{\begin{array}{c} O \\ \| \\ O - C - R \end{array}} H - OH \\ | \\ CH - \boxed{\begin{array}{c} O \\ \| \\ O - C - R \end{array}} + H - OH \\ | \\ CH_2 - \boxed{\begin{array}{c} O \\ \| \\ O - C - R \end{array}} H - OH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} + 3\,R - COOH$$

(estere trioleico della glicerina) (glicerina) (acido oleico)

17-3 Reazioni di precipitazione

Nelle reazioni in soluzione che danno luogo alla formazione di sostanze poco solubili (precipitati) il fenomeno è messo in evidenza, come già è stato detto, mediante il segno ↓ posto a destra della formula della specie che precipita: una soluzione che contiene ioni solforici, ad es., dà luogo, in presenza di ioni bario, ad un precipitato di solfato di bario, sale assai poco solubile (tab. 3 di [13-18]):

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl \qquad (1)$$

([3]) Allorché si vuol mettere in evidenza un certo gruppo funzionale presente in una molecola organica, si scrive, per brevità, soltanto tale gruppo, e si indica con R il restante della molecola; così l'acido oleico ha formula

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

e volendo mettere in evidenza il gruppo acido $-COOH$, si scrive $R-COOH$ (R rappresenta, in tal caso, il radicale acido $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 -$).

La (1), considerando che gli ioni Na^+, Cl^- non prendono parte alla reazione, può scriversi, più correttamente e più brevemente,

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \qquad (2)$$

La reazione (1) non avrebbe senso se non si formasse un precipitato (messo in evidenza dal segno ↓); un esempio mostra ciò chiaramente: la equazione chimica

$$Na_2SO_4 + MgCl_2 \rightarrow MgSO_4 + 2NaCl \qquad (3)$$

è assolutamente analoga, formalmente, alla (1), ma l'assenza del segno ↓ significa che non si forma alcun precipitato; in tal caso la (3) è priva di senso perché in realtà ad essa non corrisponde alcuna reazione. Infatti le specie chimiche indicate nel primo membro della (3) danno luogo, in soluzione, agli ioni $2Na^+$, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, $2Cl^-$, che sono esattamente gli stessi ioni corrispondenti alla dissociazione delle specie chimiche indicate nel 2° membro; lo scambio di ioni rappresentato nella (3) non ha quindi alcuna rispondenza nella realtà, e primo e secondo membro rappresentano le stesse specie chimiche.

Nelle reazioni di precipitazione la sostanza che precipita si sottrae all'equilibrio (omogeneo), e tanto meno essa è solubile tanto più le reazioni di precipitazione sono spostate « verso destra » (sono *quantitative*).

Una reazione di precipitazione può essere di ossidoriduzione o meno: la (2) ad esempio non è una reazione di ossidoriduzione, mentre lo è la reazione di precipitazione del biossido di manganese per disproporzione [2-20] di un manganato:

$$3\overset{(+6)}{Mn}O_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow 2\overset{(+7)}{Mn}O_4^{-} + \overset{(+4)}{Mn}O_2 \downarrow + 4OH^-$$

17 - 4 Reazioni con sviluppo di gas

Analogamente a quanto si è visto per le reazioni nelle quali si forma un composto poco solubile che precipita, anche le reazioni che portano alla formazione di un gas, che si sviluppa, sono quantitative e possono essere di ossidoriduzione o meno:

a) riscaldando una soluzione contenente un sale di ammonio ed una base forte si libera quantitativamente ammoniaca secondo la reazione (non redox)

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + NH_3 \uparrow$$

che può scriversi, più sinteticamente e più chiaramente,

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

b) facendo reagire zinco con una soluzione di acido cloridrico si ha sviluppo di idrogeno secondo la reazione (redox)

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

che può scriversi

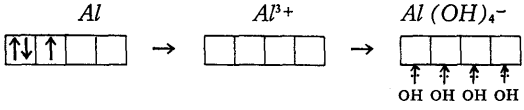
$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O + H_2\uparrow$$

17-5 Reazioni di complessazione

Nel seguito [28-2], descrivendo le proprietà generali degli elementi di transizione, si darà qualche dettaglio sul meccanismo di formazione dei *complessi,* meglio indicati col nome di *composti di coordinazione*; diciamo per ora soltanto che si forma un complesso allorché un atomo o uno ione che dispone di orbitali vuoti di bassa energia, e che può quindi accettare *lone pairs* (nota 28 di [2-7]), è posto in presenza di ioni o molecole in grado di fornirli ([4]).

I legami dativi fra gruppi coordinati e ione coordinante danno luogo ad ibridizzazioni [2-8], e gli ioni complessi possono avere forma ottaedrica (ibridizzazione d^2sp^3) come $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, forma tetraedrica (ibridizzazione sp^3) come $Al(OH)_4^-$, forma quadrata (ibridizzazione dsp^2) come $[Ni(CN)_4]^{2-}$, etc.

([4]) Ad esempio: l'atomo Al ha struttura $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p$ (tab. 5 di [1-10]), e nello ione Al^{3+} esistono quindi un orbitale $3s$ e tre orbitali $3p$ vuoti; lo ione Al^{3+} può quindi accettare 4 lone pairs forniti ad es. da 4 ioni OH^- formando lo ione complesso tetraedrico (ibridizzato sp^3) $Al(OH)_4^-$:



Tale complesso si forma ponendo un sale di alluminio, ad esempio $AlCl_3$, in una soluzione concentrata di $NaOH$:

$$AlCl_3 + 4NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$$

$$(Al^{3+} + 4OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^-)$$

Spesso le reazioni di complessazione comportano cambiamenti di colore delle specie chimiche reagenti o passaggio in soluzione di precipitati:

a) una soluzione acquosa diluita di solfato di rame, praticamente incolore, assume una intensa colorazione blu per aggiunta di una soluzione di ammoniaca, anch'essa incolore; la colorazione è dovuta alla formazione dello ione *complesso* $Cu(NH_3)_4^{2+}$, secondo la reazione

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]\,SO_4$$

che può scriversi, meglio,

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

b) se ad una soluzione nella quale è presente $AgCl$ indisciolto si aggiunge tiosolfato di sodio, il cloruro di argento passa in soluzione per formazione dello ione complesso solubile $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ secondo la reazione

$$AgCl_{(s)} + 2Na_2S_2O_3 \rightleftarrows NaCl + [Ag(S_2O_3)_2]Na_3$$

ovvero

$$AgCl_{(s)} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

17 - 6 Reazioni acido-base

Secondo Brönsted [12-3] ogni volta che un protone passa da una specie chimica ad un'altra si ha una reazione acido base. Fra queste le più comuni, in soluzione acquosa, sono quelle (di *neutralizzazione*) rappresentate dalla

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$$

Altri esempi di reazione acido-base sono

$$H_3O^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O \quad (\text{ad es. } HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl)$$

$$H_3O^+ + N_2H_4 \rightleftarrows N_2H_5^+ + H_2O \quad (\text{ad es. } HCl + N_2H_4 \longrightarrow N_2H_5Cl)$$

$$H_3O^+ + PH_3 \rightleftarrows PH_4^+ + H_2O \quad (\text{ad es. } HCl + PH_3 \longrightarrow PH_4Cl)$$

nelle quali le basi NH_3 (ammoniaca), N_2H_4 (idrazina), PH_3 (fosfina) accettano un protone dall'acido H_3O^+ (formando, negli esempi riportati, cloruri di ammonio, di idrazonio, di fosfonio).

Aggiungiamo che secondo la definizione di acido e di base di Lewis ([5]) le reazioni di complessazione [17-5] rientrano nella categoria delle reazioni acido-base.

17-7 Reazioni elettrolitiche

Sono reazioni di ossidoriduzione in cui le due semireazioni [2-20] avvengono separatamente e contemporaneamente ai due elettrodi: ossidazione all'anodo, riduzione al catodo. Esempi di reazioni elettrolitiche sono stati già incontrati (da [15-6] a [15-9]), e riportiamo qui, come unico esempio, la preparazione del perossidicarbonato di potassio $(K_2C_2O_6)$ per elettrolisi di una soluzione acquosa di bicarbonato di potassio $(KHCO_3)$.

La soluzione di $KHCO_3$ è satura, e l'elettrolisi viene condotta, con elettrodi di platino, ad una temperatura di circa $-10\ ^oC$; i processi agli elettrodi sono i seguenti:

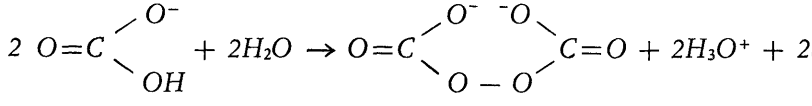
$$\text{anodo)} \quad 2HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow C_2O_6^{2-} + 2H_3O^+ + 2e$$

$$\text{catodo)} \quad 2H_3O^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2H_2O$$

ed in base ad essi si può scrivere la reazione globale

$$2KHCO_3 \rightarrow K_2C_2O_6\downarrow + H_2\uparrow$$

nella quale si ha riduzione di due atomi di idrogeno (da $+1$ a 0) e ossidazione di due atomi di ossigeno (da -2 a -1) per la formazione del ponte perossidico



il $K_2C_2O_6$ che si forma, poco solubile, si deposita sotto forma di cristalli azzurri nelle immediate vicinanze dell'anodo.

([5]) Acido è una specie in grado di accettare lone pairs, base è una specie in grado di fornirli [12-4].

17-8 Reazioni di ossidoriduzione

Il meccanismo delle reazioni di ossidoriduzione (e di disproporzione) è stato già illustrato precedentemente [2-21], e non richiede ulteriori chiarimenti.

Riportiamo quindi un solo esempio di reazione di ossidoriduzione: in soluzione acquosa acida i nitriti vengono ossidati a nitrati dal permanganato di potassio che si riduce a manganese bivalente, e pertanto lo schema della reazione è

$$a\ NO_2^- + b\ MnO_4^- + c\ H_3O^+ \rightarrow a\ NO_3^- + b\ Mn^{2+} + d\ H_2O$$

Considerando separatamente la reazione di ossidazione del nitrito e quella di riduzione del permanganato, in ambiente acido, è:

$$NO_2^- + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H_3O^+ + \boxed{2e} \qquad (\times 5)$$

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + \boxed{5e} \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \qquad (\times 2)$$

e quindi

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H_3O^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 9H_2O$$

od anche

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

17-9 Impostazione e discussione di equazioni di reazione

Abbiamo detto che scrivere e/o interpretare una equazione di reazione non deve rappresentare un esercizio di memoria, ma il risultato di una serie di atti razionali; per la scelta di questi non esistono però regole di validità generale.

Scrivere e/o interpretare una equazione di reazione può costituire un problema di assai difficile soluzione, ma per casi semplici, quali quelli proponibili al livello del nostro corso, è possibile dare alcuni criteri generali.

Consideriamo tre tipi di quesiti:

a) data un'equazione chimica stabilire se la reazione da essa rappresentata può avvenire realmente o meno (6);

(6) Si consideri che mentre ad ogni reazione corrisponde una equazione chimica, non ogni equazioni chimica che può scriversi rappresenta una reazione che avviene in realtà.

b) date due o più specie reagenti stabilire i prodotti certi o possibili (7) della reazione e scrivere l'equazione chimica;

c) date una o più specie reagenti ed uno o più prodotti della reazione, scrivere l'equazione chimica della reazione completa.

La risposta al quesito di cui al punto a) è data dal valore della costante di equilibrio *(K)* della reazione, facilmente calcolabile dal valore del ΔG^0 della reazione stessa (8): tanto maggiore è il valore di *K*, tanto più la reazione, all'equilibrio, è spostata verso destra. Pertanto per valori di *K* assai grandi la reazione può essere praticamente completa, per valori di *K* assai piccoli in pratica non ha luogo (9).

---

(7) La frase « certi o possibili » richiede alcuni chiarimenti: frequentemente i prodotti di una reazione dipendono dalla concentrazione delle specie reagenti, dal *pH* del mezzo etc., e se questi dati quantitativi non sono noti è solo possibile scrivere prodotti di reazione *possibili*, non *certi*. Così ad esempio rame ed acido nitrico possono reagire secondo le due reazioni

$$3Cu + 2NO_3^- + 8H_3O^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 12H_2O$$

$$3Cu + 6NO_3^- + 12H_3O^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 6NO_2\uparrow + 18H_2O$$

a seconda che l'acido nitrico sia, rispettivamente, diluito o concentrato: se la concentrazione dell'acido non è nota, non è possibile decidere quale delle due reazioni avvenga in realtà, e in tal caso ambedue sono accettabili, perché *NO* ed NO_2 sono ambedue prodotti *possibili* della reazione.

(8) Il valore della variazione di energia libera standard di una reazione (ΔG^0) si calcola ((28) di [3-13]) come differenza fra la somma delle energie libere standard di formazione (ΔG_f^0) delle specie ottenute della reazione, e l'analoga somma relativa alle specie entrate in reazione. Noto il valore ΔG^0 è possibile calcolare mediante la relazione $\Delta G^0 = -RT \ln K$ ((8) di [9-2]) il valore della costante di equilibrio della reazione considerata.

Tale valore dà una indicazione di quanto la reazione risulta spostata verso destra nel suo stato di equilibrio, cioè di quanto essa in realtà possa avvenire. Un esempio di quanto esposto in questa nota è dato subito appresso nel testo (esempio 1).

(9) Si tenga presente che le informazioni desumibili dal valore di *K*, informazioni termodinamiche, riguardano soltanto la possibilità per una reazione di avvenire o meno, non la velocità con cui essa avviene; una reazione con costante di equilibrio elevatissima può avvenire con velocità tanto piccola da poter affermare che in pratica essa non avviene; così la reazione $\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$, $K \cong 10^{42}$, è tanto lenta a condizioni standard da poter affermare che in tali condizioni idrogeno ed ossigeno in pratica non reagiscono. Casi di questo genere stanno ad indicare che la reazione richiede un elevato valore dell'energia di attivazione [16-6] (v. anche nota 14).

Per quanto riguarda il punto b) occorre prima accertare se si tratta di reazione redox o meno mediante confronto dei potenziali redox delle specie proposte. Se la reazione è di ossidoriduzione vanno fissati, in base alle semireazioni di ossidazione e di riduzione, i prodotti di riduzione della specie ossidante e di ossidazione di quella riducente, e poi si procede al completamento della reazione [17-8]. Se la reazione non è di ossidoriduzione va esaminata la possibilità che si formino specie poco solubili che precipitano o gas che si sviluppano, che si tratti di reazione acido-base, di complessazione, di idrolisi.

Per quanto riguarda il punto c), il confronto fra i numeri di ossidazione nelle specie reagenti e nei prodotti di reazione proposti consente di decidere immediatamente se si tratta di reazione di ossidoriduzione o meno.

In caso affermativo, e tenendo presente che lo schema di una reazione redox è

$$ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$$

si individuano le specie mancanti:
se ad esempio la reazione proposta è del tipo

$$ox_1 + \ldots \rightarrow red_1 + ox_2$$

occorre individuare il riducente il cui prodotto di ossidazione sia ox_2 e il cui potenziale redox sia tale da poter essere ossidato dalla coppia ox_1/red_1; se fosse del tipo

$$\ldots + red_2 \rightarrow \ldots + ox_2$$

va cercata una specie in grado di ossidare il sistema ox_2/red_2; se fosse del tipo

$$ox_1 + \ldots \rightarrow \ldots + ox_2$$

occorre individuare la forma ridotta (red_1) dell'ossidante ox_1 e la forma ridotta (red_2) corrispondente alla forma ossidata ox_2; etc.

Naturalmente la reazione redox va poi completata con eventuali altre specie necessarie (per lo più acido o base e/o acqua) ed infine bilanciata elettronicamente.

Se la reazione incompleta proposta non è di ossidoriduzione va esaminata la possibilità che si possa trattare di una reazione di idrolisi o del tipo acido-base o di complessazione, oppure che si formino precipitati o gas che si sviluppano.

Diamo ora una serie di esempi relativi ai quesiti a, b, c.

Esempio 1

Si voglia illustrare la reazione di formazione dell'ossido di azoto dagli elementi:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \qquad (4)$$

Poiché l'energia libera di formazione dell'NO dagli elementi è positiva (tab. 4 di [3-13]: $\Delta G_f^0 = 20{,}72\ Kcal/M$), la costante di equilibrio della (4) avrà un valore piccolissimo ($\Delta G^0 = -RT\ ln\ K$; $K^{(25°C)} \cong 4 \cdot 10^{-31}$) ([10]), e la reazione sarà perciò fortemente spostata verso sinistra. In casi di questo genere si usa dire che la reazione *non avviene spontaneamente* (a condizioni ambiente).

Nel caso nostro la reazione (4) può essere sensibilmente spostata verso destra aumentando la temperatura ([11]).

Esempio 2

Si domanda se è possibile ossidare apprezzabilmente un tiosolfato (ad esempio di sodio: $Na_2S_2O_3$) in soluzione acquosa a tetrationato ($Na_2S_4O_6$) mediante iodio.

([10]) Applicando alla (4) la relazione $\Delta G^0 = -RT\ ln\ K$ nella quale ΔG^0 ed R sono dati in calorie e $T = 273{,}16 + 25\ °K$, si ha, passando dai logaritmi naturali a quelli decimali,

$$(2 \cdot 20720) = -1{,}987 \cdot 298{,}16 \cdot 2{,}3026\ log\ K$$

$$log\ K = -30{,}4\ ; \qquad K \cong 4 \cdot 10^{-31}$$

([11]) L'NO può essere preparato dagli elementi solo ad elevata temperatura (arco elettrico): a $\sim 3000\ °C$, ad es., si forma NO solo per il 3%. Ciò in accordo, in base all'equazione di van't Hoff $\frac{d\ ln\ K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$, col valore notevolmente elevato del ΔH^0 della (4) $\Delta H^0 = 43{,}2\ Kcal.$ (tab. 1 di [3-4]).

Trattandosi di reazione redox possiamo servirci dei valori dei potenziali standard (tab. 1 di [14-14]) per decidere della possibilità di reazione:

$$E_{0_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}}} = 0{,}08\ V\ ; \qquad E_{0_{I_2/2I^-}} = 0{,}536\ V$$

Tali valori indicano che è possibile ossidare con iodio in soluzione acquosa un tiosolfato a tetrationato, e quindi può scriversi:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightleftarrows 2NaI + Na_2S_4O_6$$

o meglio

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightleftarrows 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (5)$$

Aggiungiamo che la (5) sarà molto spostata verso destra (cioè *quantitativa*) essendo, a *25 °C* ((31) di [14-19]),

$$log\ K = \frac{2(0{,}536 - 0{,}08)}{0{,}059}$$

e quindi $K \cong 2{,}5 \cdot 10^{15}$.

Alle stesse conclusioni si giunge, ovviamente, anche operando con i valori dell'energia libera (tab. 4 di [3-13]) anziché con quelli dei potenziali; si ha:

$$\Delta G_f^0\ S_2O_3^{2-}{}_{(soluz.)} = -\ 124\ Kcal/M\ ; \quad \Delta G_f^0\ S_4O_6^{2-}{}_{(soluz.)} = -\ 244{,}3\ Kcal/M$$

$$\Delta G_f^0\ I^-{}_{(soluz.)} = -\ 12{,}35\ Kcal/M\ ; \qquad \Delta G_f^0\ I_2 = 0 \quad \text{(per convenzione)}$$

e quindi

$$\Delta G^0{}_{(reaz.\ (5))} = [2 \cdot (-\ 12{,}35) - 244{,}3] -$$

$$-\ [2 \cdot (-\ 124) + 0] = -\ 21\ Kcal/M$$

Essendo $\Delta G^0 < 0$ la (5) è spontanea ((25) di [3-13]); dal valore di $\Delta G^0{}_{(reaz.)}$ è possibile calcolare (nota 10) il valore della costante di equilibrio ($\Delta G^0 = -\ RT\ ln\ K$), che naturalmente dà lo stesso valore $K^{(25°C)} \cong 2{,}5 \cdot 10^{15}$ già ottenuto poco sopra operando sui potenziali.

Esempio 3

Si considerino le due equazioni chimiche

$$\begin{aligned} &1) \quad 2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + 2KNO_3 \\ &2) \quad AgNO_3 + KF \rightarrow AgF + KNO_3 \end{aligned} \qquad (6)$$

e si voglia stabilire se ad esse, in soluzione acquosa, corrispondono o meno reazioni reali.

Le (6) non sono reazioni di ossidoriduzione perché in esse non si riscontra alcuna variazione di numero di ossidazione. Poiché nelle (6) compaiono soltanto sali (che se solubili sono completamente dissociati), esse possono aver senso solamente se una o più delle specie chimiche formate sia poco solubile, dia cioè luogo ad un precipitato, e quindi *sposti* la reazione verso destra (in tal caso la reazione avviene). Dalla tab. 3 di [13-18] risulta che il cromato di argento è un sale praticamente insolubile ($K_s^{(25°C)} = 9 \cdot 10^{-12}$), mentre dalla tab. 1 di [7-13] risulta che KNO_3 ed AgF sono sali solubilissimi; pertanto delle reazioni (6) la 2) è priva di senso, e la 1), che avviene realmente, va scritta, correttamente,

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$$

Esempio 4

Si vuole stabilire se trattando iodio con idrogeno solforato in soluzione o in fase gassosa abbiano luogo le reazioni:

$$\textit{(soluzione)} \qquad I_{2\,(\text{solido})} + H_2S_{(\text{soluz.})} \rightarrow 2HI_{(\text{soluz.})} + S_{(\text{solido})} \qquad (7)$$

$$\textit{(fase gassosa)} \qquad I_{2\,(\text{solido})} + H_2S_{(\text{gas})} \rightarrow 2HI_{(\text{gas})} + S_{(\text{solido})} \qquad (8)$$

La risposta al quesito è data dai valori del ΔG^0 delle due reazioni: i valori di ΔG^0 a noi necessari sono (ricordando [3-13] che $\Delta G_f^0\, S_{(\text{solido})} = \Delta G_f^0\, I_{2\,(\text{solido})} = 0$)

$$\Delta G_f^0\, H_2S \begin{cases} \textit{soluz.} & -6{,}54\ Kcal/M \\ \textit{gas} & -7{,}89\ Kcal/M \end{cases} \quad ; \quad \Delta G_f^0\, HI \begin{cases} \textit{soluz.} & -12{,}35\ Kcal/M \\ \textit{gas} & 0{,}30\ Kcal/M \end{cases}$$

e in base a questi si ha:

Condizioni di reazione	$\Sigma\Delta G^0$ 1° membro (*Kcal/M*)	$\Sigma\Delta G^0$ 2° membro (*Kcal/M*)	ΔG^0 reazione (*Kcal/M*)
in soluzione	$0 - 6{,}54$	$2 \cdot (-12{,}35)$	$-18{,}16$
allo stato gassoso	$0 - 7{,}89$	$2 \cdot (0{,}3)$	$8{,}49$

Pertanto la (7) avviene spontaneamente (è infatti un metodo di laboratorio per preparare HI), mentre la (8) praticamente non avviene; essa avviene spontaneamente in senso opposto (e può rappresentare un metodo per preparare H_2S):

$$2HI_{(gas)} + S_{(solido)} \rightarrow I_{2\,(solido)} + H_2S_{(gas)} \qquad (8')$$

L'esempio riportato è istruttivo, perché mostra quanto sia necessario conoscere nel modo più completo possibile le condizioni sperimentali per poter decidere sulla possibilità o meno di una reazione. Nel nostro caso, responsabile del diverso andamento delle (7), (8) è il fatto che l'entalpia di soluzione dell'HI (~ -19 *Kcal/M*) è, in valore assoluto, assai più elevata di quella dell'H_2S ($\sim -4{,}5$ *Kcal/M*).

Esempio 5

Riscaldando a *180 °C*, in recipiente aperto, acido fosforoso (H_3PO_3), si sviluppa un gas costituito totalmente da fosfina (PH_3): si vuol scrivere l'equazione di reazione.

Poiché nell'acido fosforoso il fosforo ha numero di ossidazione $+3$ e nella fosfina -3, la fosfina si forma per riduzione dell'H_3PO_3; è quindi necessario che, parallelamente a questa riduzione, l'H_3PO_3 (che è l'unico reagente) subisca anche una ossidazione: la nostra reazione sarà quindi una disproporzione [2-20] dell'acido fosforoso, che in parte si riduce a fosfina (P^{3-}) ed in parte si ossida ad acido fosforico (P^{5+}), solo prodotto di ossidazione dell'H_3PO_3 possibile nella nostra reazione.

Qualitativamente: $H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_4 + PH_3\uparrow$, e poiché

$$P^{3+} + 6e \rightarrow P^{3-}$$

$$P^{3+} - 2e \rightarrow P^{5+}$$

per ogni mole PH_3 che si forma, dovranno formarsi tre moli H_3PO_4 e la reazione sarà ([12])

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow$$

Esempio 6

Si considerino le due equazioni chimiche

$$2NH_3 + Cl_2 \rightarrow N_2H_4 + 2HCl \qquad (9)$$

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 6HCl \qquad (10)$$

ipotizzate per la reazione fra ammoniaca e cloro in soluzione acquosa. Da un punto di vista stechiometrico le (9) (10) sono ambedue corrette: si vuol decidere circa la possibilità che esse avvengano realmente o meno.

In letteratura si trovano, per i ΔG_f^0 delle specie chimiche in soluzione acquosa che compaiono nelle (9) (10), i seguenti valori (in $Kcal/M$):

$$NH_{3\,(aq)} : -6{,}37 \quad ; \quad N_2H_{4\,(aq)} : 30{,}56 \quad ; \quad HCl_{(aq)} : -31{,}35$$

$$Cl_{2\,(aq)} : 1{,}65 \quad ; \quad N_{2\,(aq)} : 1{,}00 \quad ([13])$$

I valori dei ΔG^0 delle reazioni (9) e (10) sono pertanto:

$$\Delta G^0_{(9)} = [30{,}56 + 2\,(-31{,}35)] - [2\,(-6{,}37) + 1{,}65] = -21{,}05\ Kcal$$

$$\Delta G^0_{(10)} = [1{,}00 + 6\,(-31{,}35)] - [2\,(-6{,}37) + 3\,(1{,}65)] = -179{,}31\ Kcal$$

([12]) La reazione non è di equilibrio perché PH_3 si libera nella atmosfera, come indicato dalla frase « in recipiente aperto » che compare nella enunciazione del quesito.

([13]) Si consideri che l'energia libera molare standard di formazione degli elementi è posta convenzionalmente uguale a zero [3-13] per elementi nel loro stato standard; nel caso nostro N_2 e Cl_2 sono in soluzione acquosa e pertanto i valori dei rispettivi ΔG_f^0 sono diversi da zero.

e ad essi, in base alla relazione $\Delta G^0 = -RT \ln K$, corrispondono i valori delle costanti:

$$K_{\text{reaz.}(9)} \cong 2{,}6 \cdot 10^{15} \qquad K_{\text{reaz.}(10)} \cong 2{,}7 \cdot 10^{131}$$

Ponendo a reagire a condizioni ambiente ammoniaca e cloro in soluzione acquosa, la reazione che realmente ha luogo è la reazione (10), essendo rispetto a questa assolutamente trascurabile l'entità della reazione (9), ed essendo comparabili i valori delle energie di attivazione per le due reazioni ([14]).

([14]) I valori delle energie di attivazione hanno grande importanza circa la reale effettuazione delle reazioni [16-6]; così ponendo insieme, a condizioni ambiente, NO, O_2, H_2 la conoscenza dei valori ΔG^0 delle reazioni

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad (\Delta G^0 = -109{,}28\ Kcal)$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (\Delta G^0 = -\ 16{,}66\ Kcal)$$

porterebbe a concludere che è la reazione fra idrogeno ed ossigeno quella che ha luogo; in realtà invece a condizioni ambiente reagiscono NO ed O_2 perché l'energia di attivazione richiesta per questa reazione è assai minore dell'energia di attivazione richiesta per l'altra reazione.

Si richiama ancora una volta l'attenzione sul fatto che la termodinamica fornisce dati relativi a reazioni che abbiano raggiunto l'equilibrio, ma ignora il tempo necessario per raggiungerlo: perciò i dati termodinamici, in mancanza di dati cinetici, non consentono di prevedere se una reazione avvenga o meno in realtà (cioè in un ragionevole lasso di tempo).

18 - Il sistema periodico

18-1 Cenno storico sulla classificazione periodica degli elementi

Fin dai primordi della chimica fu sentita la necessità di ordinare le disparate conoscenze che venivano accumulandosi, e fu lo stesso A. L. Lavoisier a proporre (nel 1789) una prima rudimentale forma di sistematica chimica.

Sorvoliamo sullo sviluppo storico del concetto di periodicità delle proprietà chimiche degli elementi, che attraverso le idee di J. Dobereiner (1825), M. Pettenkofer (1850), J. Parsons (1857) A. De Chancourtois (1863), J. Newlands (1864), portarono D. Mendeleeff a stabilire nel 1869 il suo *sistema periodico*, nel quale gli elementi erano opportunamente ordinati secondo i valori crescenti del loro peso atomico e tenendo conto delle analogie fra le loro proprietà chimiche. Successivamente B. Brauner (1899) aggiunse al sistema periodico di Mendeleeff il gruppo dei gas nobili (scoperti fra il 1894 ed il 1898 da R. G. Rayleigh e da G. Ramsay), e raggruppò gli elementi delle terre rare (lantanidi).

Nel 1914 G. J. Moseley scoprì che il parametro ordinatore degli elementi nel sistema periodico non era il peso atomico ma il *numero atomico,* che egli valutò in base a dati spettroscopici, e che esprime il numero delle cariche positive del nucleo di un atomo.

Oggi il sistema periodico viene rappresentato con più forme, praticamente equivalenti, e tutte legate alla struttura atomica che, come si è detto [1-10], rappresenta la base razionale della periodicità delle proprietà chimiche. Poiché però le proprietà chimiche di un elemento sono essenzialmente condizionate, come vedremo, non soltanto dalla struttura elettronica dell'atomo ma anche dalle sue dimensioni, noi faremo riferimento nella nostra trattazione del sistema periodico e nel seguito a due diverse rappresentazioni di esso: l'una, detta *tabella periodica di Bohr* o *tabella periodica lunga,* (fig. 1), che riflette essenzialmente la struttura elettronica degli elementi; l'altra, di J. A. Campbell, che riporta, sullo schema della tabella periodica di Bohr, le dimensioni degli atomi e degli ioni (fig. 2).

Gruppi / Periodi	I	II	Elementi di transizione	III	IV	V	VI	VII	0	livelli che si riempiono lungo il periodo
1°	1 H								2 He	1s
2°	3 Li	4 Be		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2s2p
3°	11 Na	12 Mg		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3s3p
4°	19 K	20 Ca	21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4s(3d) 4p
5°	37 Rb	38 Sr	39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5s(4d) 5p
6°	55 Cs	56 Ba	57* La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6s(4f)(5d) 6p
7°	87 Fr	88 Ra	89** Ac							7s(5f)

* Lantanidi 4f	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sa	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

** Attinidi 5f	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

Fig. 1 — Sistema periodico (« lungo »)

18-2 La tabella periodica di Bohr

La tabella periodica lunga di fig. 1 compendia la tab. 5 e la fig. 7 di [1-10] che, a suo tempo ottenute ed illustrate, hanno rappresentato la conclusione chimica di quanto è stato detto sulla struttura dell'atomo. Ci limiteremo perciò o richiamare soltanto alcuni punti:

a) ogni periodo (linee orizzontali della tabella periodica) inizia, a partire dal secondo, con un elemento (metallo alcalino) il cui atomo ha come configurazione elettronica esterna un elettrone s [1-6] e termina con un elemento (gas nobile) a configurazione esterna s^2p^6 (ottetto, assai stabile [2-1]);

b) ogni gruppo (linee verticali della tabella periodica) comprende elementi i cui atomi hanno stessa configurazione elettronica esterna (quindi proprietà chimiche simili), e le cui dimensioni aumentano (fig. 2) nel passaggio da un elemento al successivo. Il numero del gruppo indica il numero di elettroni presenti nella configurazione elettronica esterna degli atomi del gruppo

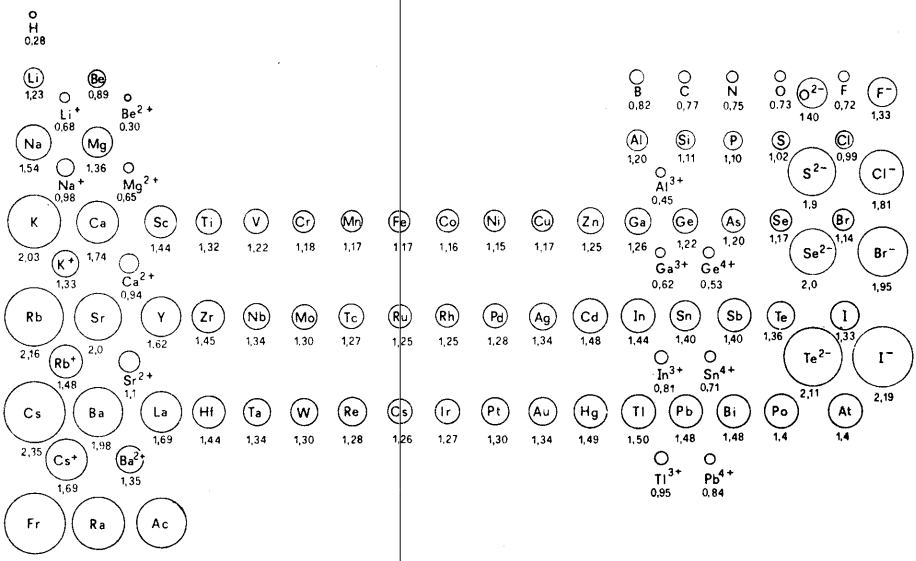


Fig. 2 — Tavola periodica di Campbell (raggi atomici e ionici in *Å*)

stesso: così, ad esempio, tutti gli atomi del quinto gruppo hanno 5 elettroni sugli orbitali esterni, con configurazione del tipo s^2p^3 : $2s^22p^3$ per l'azoto, $3s^23p^3$ per il fosforo, $4s^24p^3$ per l'arsenico, e così via;

c) il fatto che i successivi orbitali, nella *Aufbau,* vengano occupati dagli elettroni secondo l'ordine delle loro energie crescenti (1) fa sì che nel 4° periodo dopo i primi due elementi (potassio, calcio), corrispondenti al com-

(1) Ricordiamo che la sequenza, in ordine crescente, dei valori delle energie dei successivi orbitali (tab. 3 di [1-9]), nel processo di Aufbau è:

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s

pletamento dell'orbitale *4s*, seguano 10 elementi (dallo scandio allo zinco) corrispondenti al riempimento dei 5 orbitali *3d*, e successivamente altri 6 elementi (dal gallio al kripton) corrispondenti ai 3 orbitali *4p*.

Nel 5° periodo si ripete, con l'aumento di una unità del numero quantico principale, l'andamento del 4°.

Nel 6° periodo dopo il riempimento dell'orbitale *6s* (cesio, bario), e sempre in base all'ordine delle energie degli orbitali, segue il riempimento dei 7 orbitali *4f* (dal cerio al lutezio) (v. nota 3), poi dei 5 orbitali *5d* (dal lantanio al mercurio), ed infine dei 3 orbitali *6p* (dal tallio al radon).

Gli elementi che corrispondono al riempimento degli orbitali *3d* nel quarto periodo, degli orditali *4d* nel quinto e di quelli *4f* e *5d* nel sesto (fig. 1), prendono il nome di *elementi di transizione*; essi si raggruppano in tre *serie di transizione*:

1ª serie di transizione: dallo scandio allo zinco (numeri atomici 21 ÷ 30):

2ª serie di transizione: dall'ittrio al cadmio (numeri atomici 39 ÷ 48);

3ª serie di transizione: dal lantanio al mercurio (numeri atomici 57 ÷ 80).

Poiché le proprietà chimiche degli atomi sono essenzialmente legate alla struttura elettronica esterna, gli elementi di transizione di ciascuna delle tre serie, che differiscono tra loro nella struttura dello strato elettronico sottostante quello esterno (tab. 5 di [1-10]) e che per di più hanno dimensioni atomiche poco diverse, manifestano molte proprietà chimiche simili.

I lantanidi (dal cerio al lutezio) infine, ancor meno diversi per dimensioni atomiche e che differiscono fra loro per la struttura dello strato *4f*, hanno proprietà tanto simili che ne è assai difficile la separazione per via chimica.

Dopo questo sguardo d'insieme alla strutturazione del sistema periodico, esaminiamone ora alcuni aspetti che saranno assai spesso richiamati nel seguito.

18-3 Elementi di uno stesso gruppo

Gli elementi di uno stesso gruppo hanno configurazione elettronica esterna

di stesso tipo: così, ad esempio, nel 5° gruppo (fig. 1) gli atomi *N, P, As, Sb, Bi,* hanno tutti configurazione esterna s^2p^3:

N	$1s^2$	$\boxed{2(s^2p^3)}$			
P	$1s^2$	$2(s^2p^6)$	$\boxed{3(s^2p^3)}$		
As	$1s^2$	$2(s^2p^6)$	$3(s^2p^6d^{10})$	$\boxed{4(s^2p^3)}$	
Sb	$1s^2$	$2(s^2p^6)$	$3(s^2p^6d^{10})$	$4(s^2p^6d^{10})$	$\boxed{5(s^2p^3)}$
Bi	$1s^2$	$2(s^2p^6)$	$3(s^2p^6d^{10})$	$4(s^2p^6d^{10}f^{14})$	$5(s^2p^6d^{10})$ $\boxed{6(s^2p^3)}$

Poiché, come sappiamo, sono gli elettroni esterni di un atomo quelli che entrano in gioco nei fenomeni chimici, le proprietà chimiche degli atomi di uno stesso gruppo presentano analogie; si noti però che queste analogie sono assai evidenti fra gli elementi successivi al secondo, mentre i primi due elementi, particolarmente il primo, presentano comportamenti sensibilmente diversi: così nel 5° gruppo, ad esempio, le proprietà fisiche e chimiche di *As, Sb, Bi* sono assai simili fra loro, ma poco simili a quelle del fosforo e ancor meno a quelle dell'azoto.

Questo comportamento può essere qualitativamente spiegato considerando che pur essendo le proprietà chimiche di un elemento essenzialmente dipendenti dal tipo di configurazione elettronica esterna, esse sono però anche sensibilmente condizionate dai valori dei raggi atomici e quindi delle energie con cui gli elettroni esterni sono legati al nucleo *(potenziali di ionizzazione)*. Pertanto affinché due elementi abbiano proprietà chimiche assai simili è necessario non soltanto che i loro atomi abbiano configurazione elettronica esterna uguale, ma anche che i raggi atomici ed i potenziali di ionizzazione abbiano valori assai vicini.

In ciascuno dei gruppi del sistema periodico i successivi atomi hanno uguale configurazione elettronica esterna, ma con l'aumentare del numero atomico diminuisce l'energia con cui gli elettroni esterni sono legati al nucleo, ed aumenta il raggio atomico (2).

(2) Scendendo lungo il gruppo aumenta il numero atomico e quindi il numero degli elettroni presenti nei successivi atomi; di conseguenza passando da un elemento al successivo

(segue)

Questa diminuzione di energia e questo aumento del raggio atomico non sono però costanti nel passaggio da un elemento al successivo: passando dal primo al secondo elemento le variazioni del raggio atomico e dell'azione di schermo sono massime, e diventano di norma sempre meno sensibili passando dal secondo al terzo elemento, dal terzo al quarto, dal quarto al quinto.

E' per questa ragione che le proprietà del primo elemento, e subordinatamente del secondo, si discostano da quelle degli altri elementi del gruppo, che sono invece fra loro assai simili. Queste differenziazioni non sono però di uguale entità in tutti i gruppi; così ad esempio nel primo gruppo anche il primo elemento ha proprietà assai simili a quelle degli elementi successivi, mentre negli altri gruppi le proprietà del primo elemento si discostano sempre, più o meno nettamente, da quelle degli altri elementi, e le proprietà del secondo sono intermedie fra quelle del primo e quelle del 3° - 4° - 5° elemento che, come si è visto, hanno sempre proprietà fra loro assai simili.

Da quanto si è detto risulta che scendendo lungo un gruppo i successivi atomi hanno gli elettroni esterni legati sempre meno fortemente e che quindi anche il valore della energia di ionizzazione [2-1] diminuisce: ciò è mostrato, ad esempio nel caso del 1° gruppo, in tab. 1.

Tab. 1 — Raggi atomici ed energie di ionizzazione degli elementi del primo gruppo

Numero atomico	Elemento	Raggio atomico (Å)	Energia di ionizzazione (Kcal/M)
3	*Li*	1,35	124,3
11	*Na*	1,60	118,1
19	*K*	2,05	100,1
37	*Rb*	2,15	96,4
55	*Cs*	2,35	89,9

Ricordando [2-1] che il carattere metallico di un elemento risiede nella possibilità di perdere facilmente elettroni, e che più facilmente questi vengono perduti più l'elemento gode di proprietà metalliche, diremo che il carattere

l'energia con cui gli elettroni esterni sono legati al nucleo diminuisce: a) perché aumenta la distanza fra essi ed il nucleo, b) perché aumenta la schermatura elettrica di questo ad opera del numero sempre crescente di elettroni che si interpongono fra nucleo ed elettroni esterni.

metallico degli elementi di ciascun gruppo aumenta con il numero atomico, cioè, come si usa dire, « dall'alto al basso ».

Il carattere elettronegativo [2-6] degli elementi di uno stesso gruppo presenta invece una prevedibile variazione contraria rispetto al carattere metallico, e, procedendo sempre dall'alto al basso, il valore della elettronegatività dei successivi atomi del gruppo va diminuendo (fig. 3).

Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,6	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,7	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,6	Mo 1,7	Tc 1,9	Ru 2,0	Rh 2,0	Pd 2,0	Ag 1,7	Cd 1,5	In 1,5	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,4	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,0	Ir 2,0	Pt 2,0	Au 2,0	Hg 1,9	Tl 1,4	Pb 1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,4	Pa 1,5	U 1,7	Np 1,3										

Fig. 3 — Valori di elettronegatività (scala Pauling)
(elettronegatività dell'atomo H : $x_H = 2,1$)

18 - 4 Elementi di uno stesso periodo

Si è detto che gli elementi di uno stesso gruppo, i cui atomi hanno configurazione elettronica esterna di stesso tipo, manifestano proprietà chimiche simili; gli elementi di uno stesso periodo invece, i cui atomi hanno struttura elettronica esterna che varia regolarmente lungo il periodo, sono caratterizzati da una regolare variazione di proprietà, parallela alla regolare variazione della struttura elettronica.

Così ad esempio gli elementi del terzo periodo completano, passando dal sodio all'argon (fig. 1), lo strato elettronico esterno a partire dalla configurazione *3s (Na)* e fino all'ottetto $3s^2\,3p^6$ *(Ar)* come è mostrato in tab. 2.

Tab. 2 — Configurazione elettronica degli elementi del terzo periodo

Elemento	Configurazione elettronica
Na	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3s$
Mg	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3s^2$
Al	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p)$
Si	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p^2)$
P	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p^3)$
S	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p^4)$
Cl	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p^5)$
Ar	$1s^2 \; 2(s^2p^6) \; 3(s^2p^6)$

A partire dal quarto periodo ciascuno dei successivi periodi comprende una serie di elementi di transizione corrispondente, come si è detto, al riempimento di orbitali *d* (1ª e 2ª serie) e di orbitali *d* ed *f* (3ª serie), sottostanti lo strato elettronico esterno ([3]). Lungo tali serie di transizione si riscontrano variazioni assai modeste del raggio atomico, del potenziale di ionizzazione e della elettronegatività fra gli atomi degli elementi che le costituiscono; invece gli elementi non di transizione presentano lungo ciascun periodo, procedendo *da sinistra verso destra,* sensibili variazioni di tali parametri: i raggi atomici

([3]) Nel sesto periodo il riempimento del livello *4f* nei lantanidi richiede una precisazione. Passando dal bario $(5s^2 \; 5p^6 \; 6s^2)$ all'elemento successivo, il lantanio $(5s^2 \; 5p^6 \; 5d \; 6s^2)$, inizia il riempimento del livello *5d* (fig. 1; tab. 5 di [1-10]), e con l'elemento successivo, il cerio, inizia il riempimento del livello *4f*; nel riarrangiamento elettronico dovuto alla presenza di una carica positiva nucleare in più rispetto al *La* (tab. 5 di [1-10]), la struttura elettronica esterna del *Ce* risulta $4s^2 \; 4p^6 \; 4d^{10} \; 4f^2 \; 5s^2 \; 5p^6 \; 6s^2$, cioè l'elettrone *5d* del *La* diventa un elettrone *4f* nel *Ce*. Dal cerio all'itterbio si completa poi regolarmente il livello *4f*, e l'ultimo elemento, il lutezio, differisce dall'itterbio per un elettrone *5d* (il livello *4f* è in ambedue completo). Pertanto il *Lu* dovrebbe essere escluso dal gruppo dei lantanidi, che risulterebbe così costituito da 13 elementi anziché da 14, ma dato che le proprietà fisiche e chimiche del *Lu* sono estremamente simili a quelle dei lantanidi, al Lu si attribuisce, nel sistema periodico, la posizione mostrata in fig. 1.

diminuiscono (fig. 2), ed i valori dei potenziali di ionizzazione (fig. 4) e della elettronegatività (figura 3) aumentano.

Queste variazioni indicano che procedendo da sinistra verso destra lungo ciascun periodo (escludendo le serie di transizione) diminuisce il carattere metallico degli elementi; essi passano, man mano che va completandosi il riempimento degli orbitali che costituiscono la struttura elettronica esterna, da elementi con proprietà metalliche ad elementi con proprietà anfotere [12-6] ed infine ad elementi con proprietà nonmetalliche; ciascun periodo si chiude con un gas nobile, che possiede ridottissima reattività chimica. Questo andamento è illustrato in tab. 3 per gli elementi del 3° periodo, la cui configurazione elettronica è stata riportata in tab. 2.

Tab. 3 — Comportamento chimico degli elementi del terzo periodo

Elemento	Caratteristiche metalliche	Comportamento nei composti
Na	metallo (>>>)	catione (Na^+)
Mg	metallo (>>)	catione (Mg^{2+})
Al	nettamente anfotero	catione (Al^{3+} in $Al(ClO_4)_3$) e covalente (H_3AlO_3)
Si	anfotero-nonmetallo	50% ionico in SiF_4; di norma covalente (SiH_4)
P	nonmetallo (>)	covalente (PH_3, H_3PO_4)
S	nonmetallo (>>)	anione (S^{2-}) e covalente (H_2SO_4)
Cl	nonmetallo (>>>)	anione (Cl^-) e covalente (Cl_2O)

Possiamo concludere quanto detto nei punti a), b) affermando che nel sistema periodico le proprietà metalliche si rafforzano andando verso sinistra nei periodi e verso il basso nei gruppi (4).

(4) Se nella tabella periodica di fig. 1 si traccia la diagonale passante per *B, Si, As, Te,* si può affermare, con una certa approssimazione, che gli elementi a sinistra di tale diagonale sono *metalli*, quelli a destra *nonmetalli* e quelli sulla diagonale *semimetalli* (sono *semiconduttori* [2-15]).

Perciò l'elemento con le più spiccate caratteristiche metalliche è il cesio *(Cs)* ([5]), quello con le più spiccate caratteristiche nonmetalliche il fluoro *(F)*.

18-5 Sistema periodico e proprietà chimiche

Finora si è essenzialmente parlato più che di sistema periodico nel suo insieme, di gruppi e di periodi, e si è visto che lungo ciascuno di essi, considerato indipendentemente dagli altri, si riscontra una variazione monotòna delle proprietà degli atomi che lo costituiscono.

Articolando fra loro gruppi e periodi a costituire appunto il *sistema periodico,* detta variazione, monotòna per ogni gruppo e per ogni periodo, dà luogo ad una variazione ricorrente delle proprietà degli elementi considerati ordinati in una unica successione secondo i valori crescenti del numero atomico.

Seguire un tale ordine significa muoversi orizzontalmente nel sistema periodico, percorrendo successivamente i vari periodi, separati uno dall'altro da un gas nobile. Ogni volta che percorso un periodo *si va a capo* ([6]) per iniziare il successivo, si incontra la brusca variazione

elemento fortemente nonmetallico	*(F, Cl, Br, I)*
elemento inerte (gas nobile)	(rispettivamente *Ne, A, Kr, Xe*)
elemento fortemente metallico	(rispettivamente *Na, K, Rb, Cs*)

Dopo ciascuna di queste brusche variazioni di proprietà si ripete lungo il periodo la variazione regolare di esse, mostrata in tab. 3 per il 3° periodo.

Un esempio di periodicità di proprietà fisiche degli elementi è mostrato in fig. 4, nella quale sono riportati i valori del potenziale di ionizzazione in funzione del numero atomico. Se invece dei potenziali di ionizzazione si fossero riportati, sempre in funzione del numero atomico, le temperature di fusione o i

---

([5]) In realtà l'elemento con le più spiccate caratteristiche metalliche è il francio *(Fr)*, ma esso è instabile, subisce trasformazioni nucleari spontanee [29-5] ed ha una vita media piuttosto breve (dell'ordine dei minuti).

([6]) *Andare a capo* (v. fig. 1) significa che ha inizio il riempimento di un successivo livello quantico (con numero quantico principale n maggiore di una unità rispetto al livello quantico riempito nel periodo precedente).

volumi atomici o le densità dei vari elementi, si sarebbero ottenuti andamenti analoghi a quello di fig. 4.

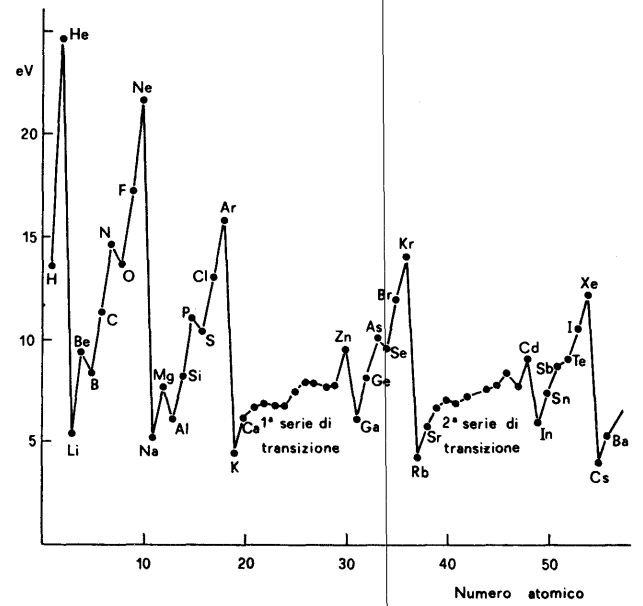


Fig. 4 — Primo potenziale di ionizzazione degli elementi.

E' importante sottolineare che anche per quanto riguarda i numeri di ossidazione [2-19] dei vari elementi esistono spiccate periodicità con i valori crescenti del numero atomico, come è mostrato in fig. 5.

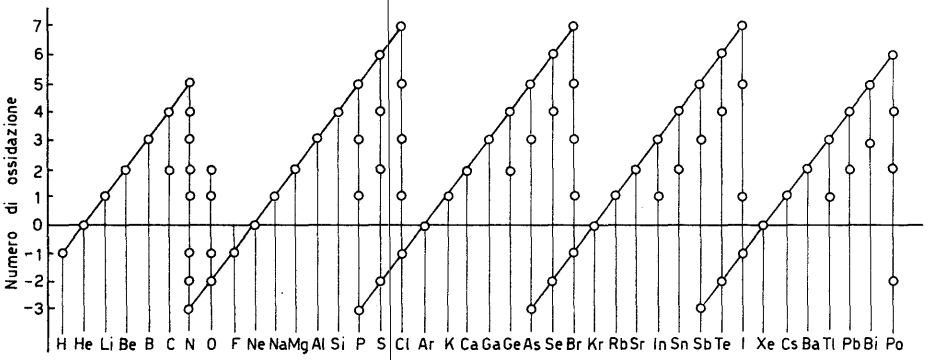


Fig. 5 — Stati di ossidazione degli elementi ordinati secondo il numero atomico crescente (non sono riportati gli elementi di transizione)

Questi andamenti illustrano assai chiaramente il significato del sistema periodico: le proprietà degli elementi sono funzioni ricorrenti del loro numero atomico.

La conoscenza della posizione di un elemento nel sistema periodico consente di fare ragionevoli previsioni sul suo comportamento chimico e sulle sue proprietà, qualora siano note le proprietà chimiche generali di ciascun gruppo, o quantomeno alcune proprietà di elementi ad esso adiacenti nel gruppo e/o nel periodo.

Meravigliose furono a questo proposito le previsioni fatte dallo stesso Mendeleeff sulla esistenza e sulla proprietà di elementi ai suoi tempi sconosciuti; nella prima stesura del sistema periodico egli dovette lasciare molte caselle vuote, ma preconizzò che in ciascuna di esse avrebbe trovato posto, un giorno, un nuovo elemento, e di molti di questi egli previde anche alcune proprietà chimiche e fisiche, basandosi su quelle degli elementi adiacenti nel sistema periodico noti ai suoi tempi.

Uno degli elementi preconizzati da Mendeleeff era, ad esempio, quello che avrebbe dovuto seguire il *Si* nel 4° gruppo, che egli chiamò *ekasilicio*, e di cui previde (nel 1871) alcune proprietà; nel 1886 l'elemento fu scoperto da C. Winkler (fu chiamato germanio) e in tab. 4 sono riportate alcune delle previsioni di Mendeleeff ed i relativi dati sperimentali ottenuti da Winkler.

Tab. 4 — Confronto fra proprietà chimiche dell'elemento di numero atomico 32 previste da Mendeleeff (1871) e trovate da Winkler (1886)

Proprietà	Ekasilicio *(Ek)* (Mendeleeff)	Germanio *(Ge)* (Winkler)
Peso atomico	*72*	*72,6*
Densità	*5,5*	*5,47*
Densità dell'ossido	*4,7* (EkO_2)	*4,7* (GeO_2)
Densità del cloruro	*1,9* $(EkCl_4)$	*1,887* $(GeCl_4)$
Temperatura di ebollizione del tetraetile	*160 °C* $(Ek(C_2H_5)_4)$	*160 °C* $(Ge(C_2H_5)_4)$

Questo esempio fa intuire quanto sia utile nello studio della chimica inorganica la conoscenza di un certo numero di proprietà generali di ciascun grup-

po; note queste, infatti, e dato un elemento di cui non si abbia alcuna cognizione, basta individuarne la posizione nel sistema periodico per poterne prevedere, con buona approssimazione, metodi di preparazione, reazioni, proprietà.

18-6 La posizione dell'idrogeno nel sistema periodico

Chiudiamo questo capitolo con qualche considerazione sulla posizione dell'idrogeno nel sistema periodico. L'atomo di idrogeno, data la sua costituzione (nucleo con un solo elettrone), ha proprietà chimiche così particolari che non è possibile trovare per esso un posto soddisfacente nella tavola periodica; per lo più viene posto, come in fig. 1, in corrispondenza del 1° gruppo *(metalli alcalini)* data la sua configurazione elettronica esterna *1s,* ma per altre sue proprietà chimiche potrebbe anche essere posto in corrispondenza del 7° gruppo *(alogeni)* col quale ha in comune la tendenza ad acquistare un elettrone per completare la sua struttura esterna $(1s^2)$: esso tende, per così dire, a comportarsi da alogeno con i metalli alcalini, e da metallo alcalino con gli alogeni. Queste sue particolari caratteristiche fanno sì che l'idrogeno non possa essere ragionevolmente posto in alcun gruppo (7) e pertanto esso, a differenza degli altri elementi, verrà trattato individualmente nella parte inorganica che segue.

(7) In alcune moderne tabelle del sistema periodico, l'atomo *H* viene posto in corrispondenza della linea di separazione fra 3° e 4° gruppo in base al fatto che il suo valore di elettronegatività $(x_H = 2{,}1)$ è compreso fra i valori delle elettronegatività del boro $(x_B = 2{,}0)$ e del carbonio $(x_C = 2{,}5)$.

19 - Idrogeno

Tab. 1 — Dati chimico-fisici dell'idrogeno

Atomico *(H)*		Molecolare *(H_2)*	
Numero atomico	*1*	Calore formazione H_2 *($2H \rightarrow H_2$)*	*104,2 Kcal/M*
Peso atomico	*1,008*	Distanza fra i nuclei	*0,741 Å*
Conf. elettr. esterna	*1s*	Potenziale elettrochimico $E_{0\,2H_3O^+/H_2}$	*0,000 V*
Raggio atomico *(Å)*	*0,53*	Temperatura critica	*— 239,9 °C*
Potenziale di ionizzazione *(eV)*	*13,54*	» fusione	*— 259,14 °C*
Affinità per l'elettrone*(eV)*	*0,72*	» ebollizione	*— 252,5 °C*
Elettronegatività (Pauling)	*2,1*	Calore di evaporazione *(a — 252,8 °C)*	*0,22 Kcal/M*

19 - 1 Stato naturale

L'idrogeno è ampiamente diffuso nei composti naturali (nell'acqua, nei petroli, nei minerali, nelle piante e negli esseri viventi) e costituisce circa lo 0,9% dell'insieme della crosta terrestre, degli oceani e dell'atmosfera; si trova libero nelle *fumarole,* nelle emanazioni vulcaniche, nelle estreme zone della atmosfera. E' presente in enormi quantità nel sole e nelle stelle (rivelato dallo spettro emesso da esse). Fu scoperto da H. Cavendish nel 1766.

19 - 2 Proprietà generali

L'idrogeno ha 3 isotopi. Nel seguito [29-3] saranno date nozioni generali sugli isotopi; per ora diciamo soltanto che i vari isotopi di uno stesso elemento differiscono fra loro nella massa, per la presenza di numeri diversi di neutroni (1) nel nucleo, ma hanno tutti stessa carica nucleare e stessa configurazione

(1) Il neutrone è una particella elementare costituente del nucleo, priva di carica e di massa unitaria [29-2].

elettronica. I tre isotopi dell'idrogeno sono: l'atomo ${}_1^1H$ (numero atomico 1, massa 1), l'atomo ${}_1^2H$ (numero atomico 1, massa 2; un neutrone nel nucleo), chiamato deuterio e indicato con D, e l'atomo ${}_1^3H$ (numero atomico 1, massa 3; 2 neutroni nel nucleo) chiamato tritio e indicato con T, che è instabile ([2]).

Le percentuali in peso di questi isotopi nell'idrogeno che si trova sulla terra, libero o in composti, sono costantemente (il T è presente in natura in quantità assolutamente trascurabili):

H	*99,985%*
D	*0,015%*

Con particolari processi è possibile arricchire l'H_2 naturale in D_2, e di ciò si parlerà nel seguito del capitolo.

L'elevato valore della energia di dissociazione della molecola H_2 *(104,2 Kcal/M)* fa sì che sia necessaria una elevata energia di attivazione affinché l'idrogeno molecolare reagisca e perciò l'idrogeno non entra facilmente in reazione.

Le disparatissime proprietà chimiche dell'idrogeno ne fanno l'elemento più individualista: esso non può essere soddisfacentemente aggregato, come si è già detto, a nessun gruppo del sistema periodico. Il multiforme comportamento chimico dell'idrogeno deriva dal fatto che esso ha dimensioni ridottissime, manca di elettroni di schermo, può perdere un elettrone (formando H^+), può acquistare un elettrone (formando H^-), può legarsi covalentemente; queste vastissime possibilità di reazione fanno sì che l'idrogeno sia l'elemento presente nel maggior numero di composti.

Il comportamento dell'atomo H nei suoi composti è condizionato dal valore della elettronegatività del suo partner nel legame:

a) con atomi fortemente elettronegativi (fig. 3 di [18-3]) l'atomo di idrogeno si ionizza positivamente. In soluzione acquosa lo ione H^+ reagisce con una molecola H_2O, dà luogo allo ione H_3O^+ ([3]), e il valore dell'energia in giuoco nella reazione di formazione dello ione idronio ($\sim$ *250 Kcal/M*) è il più elevato fra quelli di analoghe reazioni fra uno ione monovalente e l'H_2O. Lo ione

([2]) Il tritio è radioattivo, e si decompone; il suo *tempo di dimezzamento* (tempo nel quale si decompone la metà della quantità considerata al tempo zero) è di *12,26* anni.

([3]) Vedi nota 2 di [11-1].

H_3O^+ è un acido forte $(H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O)$; il suo potenziale elettrochimico standard $(E_{0_{2H_3O^+/H_2}})$ vale, per definizione, zero (tab. 1 di [14-14]) ;

b) con atomi di valore medio di elettronegatività (gruppi centrali del sistema periodico, fig. 3 di [18 - 3])l'idrogeno dà luogo a composti covalenti *(idruri covalenti)* del tipo B_2H_6 (diborano), SiH_4 (silano), CH_4 (metano), NH_3 (ammoniaca), H_2O etc.;

c) con atomi assai meno elettronegativi (1° e 2° gruppo del sistema periodico) l'atomo H dà luogo allo ione H^- (*idruri salini*, solidi, tipo Na^+H^-). Lo ione H^- è di notevoli dimensioni (raggio = *2,1 Å*) per la forte repulsione dei due elettroni, ha proprietà fortemente riducenti $(E_{0_{H_2/2H^-}} = -2{,}25\ V)$ e non è stabile in soluzione acquosa perché riduce l'acqua: $H^- + H_2O \rightarrow$ $\rightarrow OH^- + H_2\uparrow$;

d) con i metalli di transizione l'idrogeno dà leghe con proprietà essenzialmente metalliche, nelle quali si ritiene che esso sia presente allo stato atomico (*idruri metallici*).

Altra caratteristica, unica, dell'idrogeno è di dar luogo al legame di idrogeno [2-13].

19 - 3 Metodi di preparazione

L'idrogeno, come ogni altra specie chimica, può essere preparato da ogni composto in cui sia presente; naturalmente si preferiscono per le preparazioni di laboratorio metodi che uniscano alla semplicità di apparecchiatura elevata purezza del prodotto ottenuto, indipendentemente da considerazioni economiche; mentre per le preparazioni industriali, per le quali tali considerazioni sono di primaria importanza, si usano metodi, anche se complessi, adatti alla economica produzione di grandi quantità di idrogeno col grado di purezza sufficiente per gli scopi per cui esso è richiesto.

Preparazioni di laboratorio.

L'idrogeno può prepararsi per via chimica dagli acidi, dall'acqua, dalle basi; può prepararsi anche per elettrolisi di adatte soluzioni acquose.

a) *Dagli acidi.*

Ponendo un metallo con potenziale standard negativo (tab. 1 di [14-14]) nella soluzione acquosa di un acido forte concentrato $(a_{H_3O^+} \geq 1)$ si ha ab-

bondante sviluppo di idrogeno [14-18]; ad esempio ponendo zinco in acido solforico ha luogo la reazione

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \uparrow$$

$$(Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O + H_2 \uparrow)$$

A proposito di questa reazione dello zinco con acidi forti va notato che se lo zinco usato fosse estremamente puro la reazione in pratica non avverrebbe (sarebbe lentissima) per la elevata sovratensione di H_2 su Zn [15-8]; tuttavia poiché tale sovratensione diminuisce fortemente se nello zinco sono presenti tracce di altri metalli [28-15] e poiché tali impurezze esistono anche nel più puro zinco commerciale, la reazione ha luogo.

L'idrogeno, comunque preparato da una soluzione acquosa, va poi essiccato (privato cioè del vapor d'acqua) facendolo passare in un tubo contenente una sostanza disidratante (4).

b) *Dall'acqua.*

Idrogeno può essere ottenuto per via chimica dall'acqua mediante metalli con E^0 più negativo (5) di quello dei metalli con cui è possibile ottenerlo dagli

(4) Disidratanti sono quelle specie chimiche in grado di combinarsi con l'acqua dando composti la cui tensione di vapor d'acqua sia bassissima; essi sono in grado cioè di *bloccare* le molecole d'acqua allo stato di vapore. Sono disidratanti, ad esempio, il cloruro di calcio $(CaCl_2)$, il solfato di calcio $(CaSO_4)$, il perclorato di magnesio $(Mg(ClO_4)_2)$, il solfato di rame $(CuSO_4)$, l'acido solforico, che con acqua danno idrati assai stabili; l'anidride fosforica (P_2O_5) che con H_2O dà acidi fosforici (HPO_3, H_3PO_4) etc.

Ottimi disidratanti sono anche alcuni silicoalluminati [24-8] naturali e artificiali che, disidratati per riscaldamento, conservano libere le posizioni reticolari, prima occupate dalle molecole d'acqua, e che tendono a rioccuparle di nuovo con altre molecole H_2O.

Tali silicoalluminati disidratati presentano nel loro reticolo cristallino un gran numero di cavità il cui volume complessivo può rappresentare anche il 50% del volume del cristallo; questo acquista così natura porosa, con pori del diametro di $4 \div 10$ Å a seconda del tipo di silicoalluminato. Le dimensioni dei pori sono ben definite e costanti perché i pori stessi sono determinati dall'esatta geometria della struttura cristallina; tali cristalli porosi prendono il nome di *setacci molecolari,* e vengono usati per disidratazioni particolarmente spinte di liquidi e di gas, che, dopo il trattamento, riducono il loro contenuto d'acqua, in peso, fino a $3 \div 10$ parti per milione.

(5) Infatti in una soluzione decisamente acida, ad esempio $a_{H_3O^+} \cong 1$, il potenziale di riduzione dell'idrogeno è circa zero volt; in acqua, ove $a_{H_3O^+} = 10^{-7}$, il potenziale di riduzione diventa, a $25\,°C$, $E = 0{,}059 \log 10^{-7} = -0{,}413$ V.

acidi, e che non si passivino [15-16]; così ad esempio i metalli alcalini svolgono idrogeno dall'acqua tumultuosamente (con esplosione) (6) secondo la reazione

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2(Na^+OH^-) + H_2 \uparrow \qquad (1)$$

c) *Dalle basi.*

In una soluzione acquosa fortemente basica, ad esempio $a_{OH^-} \cong 1$, il potenziale di riduzione dello ione H_3O^+ diventa (a $25\,°C$) $E \cong 0{,}059 \log 10^{-14} = -0{,}826\,V$; pertanto per liberare idrogeno da una soluzione fortemente alcalina sono necessari riducenti con $E_0 < -0{,}826\,V$; lo zinco ad esempio che ha proprietà anfotere e in soluzione alcalina si comporta da acido, dando non ioni Zn^{2+} ma ioni ZnO_2^{2-} (ioni zincato), nella soluzione ad attività $a_{OH^-} = 1$ ha un potenziale standard $E_{0\,ZnO_2^{2-} + 2H_2O/Zn + 4OH^-} = -1{,}22\,V$ (tab. 1 di [14-14]) e pertanto può liberare idrogeno da soluzioni fortemente basiche (7):

$$Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2 \uparrow \qquad (2)$$

Analogamente (essendo $E_{0\,AlO_2^- + 2H_2O/Al + 4OH^-} \cong -2{,}3\,V$) si ha:

$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 3H_2 \uparrow$$

etc. (8).

---

(6) Ponendo sodio in acqua si ha rapidissimo sviluppo di idrogeno; poiché la reazione (1) è assai esotermica il sodio (che galleggia sull'acqua) fonde, e l'H_2 sviluppato, a contatto dell'ossigeno dell'aria, esplode. Per evitare ciò può usarsi, invece di sodio puro, amalgama di sodio: in tal caso il sodio, diluito nel mercurio, reagisce più lentamente, l'amalgama, data l'elevata densità, si trova sul fondo del recipiente, cioè non a contatto con l'aria, e la reazione si svolge senza inconvenienti.

(7) La reazione (2), per maggior chiarezza, può essere scissa nelle due semireazioni

$$Zn + 4OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e$$
$$2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2 \uparrow$$
$$\overline{Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2 \uparrow}$$

(si consideri che $2OH^- + 2H_3O^+ \rightarrow 4H_2O$).

(8) L'alluminio ($E_0 = -1{,}71\,V$) e lo zinco ($E_0 = -0{,}76\,V$) dovrebbero essere in grado di sviluppare idrogeno anche dall'acqua ($E = -0{,}413\,V$: v. nota 5); però questi metalli sono passivati, cioè ricoperti di un sottile, compatto, aderente velo di Al_2O_3 e di ZnO rispettivamente, e tali ossidi, stabili in acqua, impediscono ai metalli di reagire.

(segue)

d) *Per elettrolisi.*

Con questo metodo può essere ottenuto H_2 da soluzioni acquose contenenti un acido oppure una base o un sale [15-7]; in questi ultimi due casi è ovviamente necessario che il potenziale di scarica del catione sia più negativo di quello dello ione H_3O^+. Di norma si usano elettrolizzatori contenenti una soluzione concentrata di Na^+OH^-, che presenta bassa resistenza elettrica e quindi bassa caduta ohmica (9).

Preparazioni industriali.

Processo Bosch; è schematizzato nelle seguenti reazioni: vapor d'acqua e carbone reagiscono, a $\sim 1000\ ^oC$, secondo la

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2 \qquad (3)$$

In ambiente alcalino, invece, ove gli ossidi sono solubili ($ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$; $Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$), Al e Zn si depassivano e reagiscono con H_2O sviluppando idrogeno.

Si noti che anche il sodio e tutti i metalli alcalini (che non si passivano e che hanno valori dei potenziali standard attorno a $-2{,}8\ V$) sono in grado di sviluppare idrogeno dall'acqua, in ambiente alcalino, secondo la reazione (1).

(9) Il sistema più comodo per ottenere modeste quantità di H_2 (e di O_2) in laboratorio è rappresentato dall'elettrolizzatore schematizzato in fig. a: due tubi di vetro t, t' (diametro $\sim 3\ cm$, altezza $50 \div 100\ cm$) sono immersi in una soluzione di $NaOH$ ($\sim 30\%$) contenuta in un recipiente di vetro a, ed in essi arrivano, all'estremità inferiore, due elettrodi, e, e' (di Pt, Ni, C); al passaggio della corrente si sviluppa H_2 al catodo (−) ed O_2 all'anodo (+); allorché si chiude il rubinetto r, il tubo t si riempie di idrogeno che spinge in basso la soluzione fino ad interromperne il contatto con l'elettrodo; si ha così una riserva di idrogeno ad una pressione circa pari alla pressione idrostatica sul fondo del recipiente a. Aprendo il rubinetto r si preleva idrogeno, la soluzione sale nel tubo t, torna a contatto con l'elettrodo, passa corrente e riprende lo sviluppo di H_2; chiudendo di nuovo r l'elettrolisi continua fino a riempimento del tubo t, poi cessa il passaggio di corrente e così via. (In modo analogo può prelevarsi ossigeno dal rubinetto r').

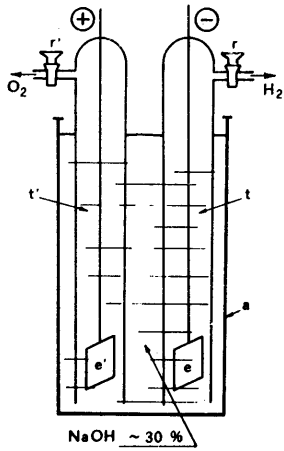


Fig. a — Elettrolizzatore da laboratorio per la produzione di H_2 e di O_2.

La miscela $CO + H_2$ (indicata col nome di *gas d'acqua*) viene sottratta all'equilibrio, addizionata ancora di una opportuna quantità d'acqua e fatta passare su catalizzatori (a base di ferro e/o di cobalto) a $\sim 400\,°C$; si ha la reazione, detta *reazione* di *conversione del gas d'acqua,*

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \qquad (3')$$

Gli equilibri (3), (3') possono essere compendiati nell'unica reazione

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 \qquad (4)$$

L'anidride carbonica può essere in gran parte eliminata facendo passare la miscela gassosa $CO_2 + 2H_2$ in acqua, dove CO_2 resta in soluzione $(CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3)$; l'idrogeno viene successivamente purificato.

Altro metodo industriale di preparazione dell'idrogeno, che ha assunto grande importanza negli ultimi tre o quattro anni, è basato sulla reazione del metano con vapor d'acqua a $\sim 1100\,°C$ e in presenza di catalizzatori (sali di nichel supportati su ossido di alluminio):

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 - 48{,}9\ Kcal \qquad (4')$$

In questo processo endotermico (il segno *meno* significa che le *48,9 Kcal* vengono assorbite durante la reazione) ([10]) il calore necessario viene fornito dalla combustione di calcolate quantità di metano $(CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 191{,}8\ Kcal)$. La (4') costituisce il processo di *reforming* del metano e di altri idrocarburi leggeri ottenuti dalla distillazione del petrolio.

Idrogeno può anche essere ottenuto industrialmente per via elettrolitica, ma soltanto come sottoprodotto di elettrolisi effettuate per la preparazione di

---

([10]) Si ricordi: il valore del *calore di reazione* (detto anche *tonalità termica della reazione*) è considerato positivo o negativo a seconda che la reazione sviluppi o assorba calore; di conseguenza l'entalpia di reazione ha stesso valore numerico del calore di reazione (a pressione costante), ma segno opposto per le note convenzioni [3-2]. Pertanto nella (4') il calore di reazione vale $Q_{reaz.} = -48{,}9\ Kcal$, e l'entalpia di reazione $\Delta H_{reaz.} = 48{,}9\ Kcal$.

altri prodotti; infatti la preparazione elettrolitica dell'idrogeno da soluzioni acquose, senza che all'anodo si ottenga qualche prodotto più pregiato dell'ossigeno, non è economicamente conveniente per l'elevato consumo di energia elettrica. Grosse quantità di idrogeno sono ottenute nell'elettrolisi di soluzioni acquose di *NaCl* [15-9].

19 - 4 Principali usi industriali dell' idrogeno

La produzione mondiale dell'idrogeno ([11]) è valutabile in alcuni milioni di tonnellate annue.

Essa viene essenzialmente assorbita dalla fabbricazione dell'ammoniaca, dell'alcool metilico $(CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH)$ e dell'acido cloridrico, dai processi di idrogenazione di olii vegetali (di cotone, di cocco, di soia etc.) per la fabbricazione di grassi alimentari (margarina), dalla idrogenazione del carbonio e di prodotti petroliferi per ottenere benzine, dall'uso (come atmosfera inerte) in trattamenti termici di certi metalli etc.

19 - 5 Reazioni dell' idrogeno

L'azione riducente dell'idrogeno (H_2) non si manifesta di norma a temperatura ambiente, e occorre operare a temperature più elevate che variano notevolmente da caso a caso:

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O \uparrow \qquad (\sim 200\,°C)$$

$$MnO + H_2 \rightarrow Mn + H_2O \uparrow \qquad (\sim 2500\,°C)$$

Riduzioni con H_2 gassoso, anche a temperatura ambiente, di specie chimiche in soluzione possono ottenersi in presenza di adatti catalizzatori: per lo più *nero* (= polvere sottilissima) di platino, di palladio, di nichel, sospeso nella soluzione mantenuta agitata.

([11]) Qui e nel seguito, per i più importanti prodotti verranno date anche delle cifre riguardanti la loro produzione mondiale; tali cifre, che è impossibile conoscere con soddisfacente attendibilità, hanno soltanto lo scopo di dimensionare l'importanza del prodotto, e verranno per lo più indicate come valore della *unità* in cui quella certa produzione può essere valutata: ad es. migliaia oppure centinaia di migliaia o milioni di tonnellate/anno.

L'idrogeno reagisce spontaneamente, a condizioni ambiente, solo col fluoro:

$$H_2 + F_2 \rightarrow 2HF \qquad (\Delta G^0 = -129{,}4\ Kcal)$$

Con altri elementi, come ad esempio con l'O_2, reagisce, a temperatura ambiente, solo iniziando (ad esempio mediante scintilla elettrica) la reazione, che poi procede spontaneamente e tanto velocemente da dar luogo ad esplosione $(O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O\ ;\ \Delta G^0 = -109{,}3\ Kcal)$.

Con un gran numero di elementi l'idrogeno reagisce a temperature più o meno elevate e in presenza o meno di catalizzatori: ad esempio

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (\sim 400\ ^oC\ ;\ \text{con catalizzatori di } Fe)$$

$$2Na + H_2 \rightleftarrows 2(Na^+H^-) \qquad (\sim 350\ ^oC\ ;\ \text{senza catalizzatore})$$

Molte reazioni di riduzione in soluzione, che non avvengono facendo gorgogliare idrogeno gassoso, procedono se l'idrogeno viene fatto sviluppare entro la soluzione stessa con adatta reazione: così se si sospendono particelle di anidride arseniosa in una soluzione concentrata di H_2SO_4, tale sostanza non si riduce facendo gorgogliare H_2 nella soluzione; se invece si fa sviluppare idrogeno entro la soluzione, ad esempio introducendo in essa dello zinco metallico $(Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow)$, l'anidride arseniosa viene ridotta ad arsina $(As^{3+} \rightarrow As^{3-})$:

$$As_2O_3 + 6H_2^* \rightarrow 3H_2O + 2AsH_3\uparrow$$

Questo comportamento può spiegarsi con la presenza in soluzione di piccolissime quantità di idrogeno atomico, assai più reattivo di quello molecolare $(E_{0_{H_3O^+/H}} = -2{,}10\ V$; tab. 1 di [14-14]$)$

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow [2H_2O + Zn^{2+} + 2H] \rightarrow 2H_2O + Zn^{2+} + H_2^*\uparrow$$

L'idrogeno che si forma nella stessa soluzione in cui è contenuta la specie con cui reagisce prende il nome di *idrogeno nascente* (nella (5) è stato indicato con H_2^*), e le sue proprietà chimiche sono tutte esaltate rispetto a quelle dell'idrogeno H_2.

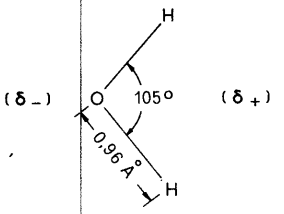
19 - 6 L'acqua: sua struttura

Il composto più diffuso dell'idrogeno è l'acqua; le particolari proprietà fisiche e molte proprietà chimiche di questa specie ([12]) sono state già esposte nella parte generale; qui ricordiamo soltanto che esse prendono origine essenzialmente dall'elevato momento dipolare dell'acqua ($\mu = 1{,}834 \cdot 10^{-18}$ unità elettrostatiche assolute) e dalla presenza di legami di idrogeno fra le molecole H_2O (nell'acqua il legame di idrogeno $H-O \cdots H$ ha energia di legame $\sim 4{,}5$ $Kcal/M$).

Il primo tentativo di attribuire una struttura all'acqua liquida fu fatto da J. Bernal ed H. Fowler (1933), che postularono la presenza in essa di aggregati molecolari tetraedrici del tipo esistente nel ghiaccio e dovuti a 4 le-

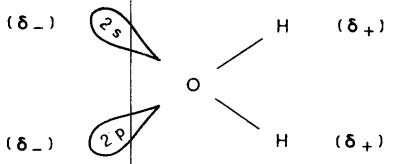
---

([12]) Nella molecola H_2O l'atomo O (configurazione esterna $2s^2\,2p^4$ = $\boxed{\uparrow\downarrow|\uparrow\downarrow|\uparrow|\uparrow}$) lega con i due elettroni p dispari i due atomi H; poiché i due elettroni p si trovano su orbitali fra loro ortogonali [1-6], la molecola H_2O è di forma triangolare, e di conseguenza dipolare:



(il fatto che l'angolo $H\overset{O}{\diagup\diagdown}H$ non sia di 90° ma di 105°, può, in prima approssimazione, giustificarsi con la repulsione esistente fra i due atomi H, ambedue positivizzati perché legati con un atomo fortemente elettronegativo).

La meccanica ondulatoria mostra la possibilità che gli orbitali $2p$ e $2s$ dell'atomo O, non impegnati in legami, possano ibridizzarsi con gli altri due orbitali di legame, con ibridizzazione sp^3; di conseguenza la molecola H_2O acquista configurazione tetraedrica dipolare



e può formare 4 legami di idrogeno con altre 4 molecole H_2O, generando una struttura anch'essa tetraedrica.

gami di idrogeno per molecola H_2O ([13]), ipotesi questa confermata sperimentalmente dagli spettri a raggi X; nell'acqua esistono però anche molecole H_2O che formano fra loro 3, 2, 1, 0 legami di idrogeno, in percentuali relative che sono funzione della temperatura.

Numerosissimi sono stati gli studi teorici e sperimentali sulla struttura dell'acqua liquida in questi ultimi trent'anni: H. Frank e W. Wen (1957) ammettono una risonanza del legame di idrogeno fra legame elettrostatico e legame covalente che porta alla formazione e distruzione di aggregati di molecole H_2O legate tetraedricamente con legame di idrogeno (di vita media $\sim 10^{-10}$ sec), in equilibrio con molecole H_2O legate solo con legami dipolari.

Trattazioni teoriche più approfondite hanno portato G. Nemethy e H. Sheraga (1962) a ritenere che gli aggregati a struttura tetraedrica di molecole H_2O presenti nell'acqua liquida siano costituiti da un numero di molecole variabili con la temperatura, da ~ 25 *(70 °C)* a ~ 100 *(0 °C)*; i predetti Autori hanno anche calcolato le percentuali di molecole d'acqua (che non fanno parte degli aggregati) che danno luogo a 3, 2, 1, 0 legami di idrogeno, ottenendo infine, con elaborazioni teoriche, valori delle funzioni termodinamiche dell'acqua liquida in soddisfacente accordo con quelli ottenuti sperimentalmente.

Tuttavia ancora oggi non esiste una teoria sulla struttura dell'acqua liquida che renda conto, quantitativamente, di tutte le sue proprietà note.

19-7 L'acqua in natura

L'acqua che si trova in natura non è mai chimicamente pura:

l'*acqua piovana,* che è la più pura delle acque naturali, contiene tracce di sostanze disciolte (composti nitrici e ammoniacali che si formano nell'atmosfera per azione di scariche elettriche) e/o sospese (pulviscolo atmosferico);

l'*acqua di sorgente,* di lago, di fiume, circolando nel sottosuolo, a contatto di rocce e del terreno agrario, porta in soluzione svariate sostanze ([14]) fra le quali predominano bicarbonati e solfati di calcio e di magnesio;

([13]) A *50 °C* esistono nell'acqua circa il 50% dei legami di idrogeno esistenti nel ghiaccio (a *0 °C* e *1 atm.*).

([14]) Quando un'acqua naturale contiene meno di 0,1 grammi di sali per litro è detta *oligominerale*; fra 0,1 e 0,5 g/l (a prescindere da inquinamenti batterici) l'acqua è la normale acqua *potabile,* e oltre 0,5 g/l l'acqua è *minerale.* A seconda che in un'acqua prevalgono certe specie chimiche in soluzione, le acque minerali vengono indicate come acque *sulfuree, iodiche, litiose, ferruginose,* etc.

l'*acqua di mare* contiene ~ *35 g/litro* di sali dei quali ~ *30 g* sono rappresentati da *NaCl*.

19 - 8 L'acqua nell'industria

Numerosissimi e massicci sono gli usi dell'acqua nell'industria; fra questi ricordiamo l'uso di essa come solvente, come refrigerante, e per la produzione di vapore. Per tali usi i sali contenuti nelle acque naturali danno luogo ad inconvenienti di natura chimica (reazioni indesiderate), elettrochimica (corrosione), meccanica e termica (depositi salini nelle caldaie).

Il metodo più radicale per procedere alla purificazione delle acque naturali sarebbe ovviamente la distillazione, ma questa operazione è costosa ([15]) e, per molti usi industriali, non indispensabile.

Allorché un'acqua naturale contiene sali (per lo più bicarbonati, solfati, cloruri) di *Ca* e di *Mg* si dice che essa è *dura*. Tale durezza viene misurata (con metodi standard su cui non ci soffermiamo) in *gradi* convenzionali che esprimono la *durezza totale* dell'acqua. La durezza totale viene poi suddivisa in durezza temporanea e durezza permanente:

durezza temporanea: dovuta ai soli bicarbonati di *Ca* e di *Mg*; questi sali vengono eliminati mediante riscaldamento dell'acqua, durante il quale essi perdono CO_2 e danno luogo alla precipitazione dei carbonati, assai poco solubili; ad es.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{(ebollizione)} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

durezza permanente: dovuta a sali (per lo più solfati, cloruri) di *Ca* e di *Mg* che non si alterano con l'ebollizione e che restano in soluzione anche dopo riscaldamento.

Talvolta per l'uso di un'acqua naturale è sufficiente eliminare parzialmente (ad es. per la *potabilizzazione)* o totalmente (ad es. nel caso di acque usate per *raffreddamento*) la sola durezza temporanea; talaltra occorre eliminare completamente la durezza temporanea ed inoltre trasformare i sali di *Ca* e di *Mg*, relativi alla durezza permanente, in sali di *Na* assai più solubili; infine in certi

([15]) La distillazione di 1 litro d'acqua a partire da temperatura ambiente richiede circa 0,7 Kw/h.

casi occorre eliminare completamente tutti i sali contenuti nell'acqua (ad es. per l'impiego nelle centrali termiche).

Questi trattamenti, detti di *addolcimento,* si eseguono in modo diverso a seconda delle necessità:

a) eliminazione della durezza temporanea dovuta ai bicarbonati: si aggiunge all'acqua la quantità calcolata di idrato di calcio *(calce)* e si ha precipitazione di carbonato di calcio e di idrossido di *Mg,* assai poco solubili ([16])

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

$$Mg\,(HCO_3)_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

I precipitati vengono poi separati dall'acqua per decantazione o per filtrazione;

b) eliminazione della durezza totale: con $Ca(OH)_2$, come visto nel punto a), si eliminano i bicarbonati, e per ulteriore aggiunta della quantità calcolata di Na_2CO_3 si trasformano i sali di *Ca* e di *Mg* in sali di *Na,* più solubili; ad es.:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

c) eliminazione di tutti i sali contenuti nell'acqua: distillazione convenzionale o trattamento con *scambiatori ionici* ([17]). Accenniamo a questo ultimo trattamento oggi usatissimo per ottenere a basso costo un'acqua priva di sali ([18]) che per moltissimi aspetti è assolutamente equivalente a quella ottenuta con la distillazione convenzionale.

19 - 9 Eliminazione di sali contenuti nell'acqua mediante scambiatori ionici

Il procedimento di scambio ionico per ottenere acqua distillata è basato sulla sostituzione dei cationi e degli anioni in essa presenti, rispettivamente con ioni H_3O^+ e con ioni OH^- che poi reagiscono fra loro per formare H_2O.

([16]) $K_{s_{CaCO_3}}^{(25°C)} = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$; $K_{s_{Mg(OH)_2}}^{(25°C)} = 1{,}8 \cdot 10^{-11}$.

([17]) Indicati anche col nome di *resine scambiatrici.*

([18]) L'aumento della popolazione e lo sviluppo industriale ha reso di grande interesse, specialmente nei paesi poveri d'acqua, il problema della *dissalazione* delle acque salmastre; fra i numerosi metodi fisici, chimici, elettrochimici usati a tale scopo, si annoverano anche processi basati sull'uso di resine scambiatrici e di membrane permselettive.

Questa sostituzione è operata facendo percolare l'acqua da purificare attraverso colonne contenenti granuli insolubili di due diversi tipi di *scambiatore*: uno di natura acida che si combina con i cationi (e manda in soluzione ioni H_3O^+), ed uno di natura basica che si combina con gli anioni (e manda in soluzione ioni OH^-): il primo è uno *scambiatore cationico,* il secondo uno *scambiatore anionico.*

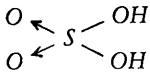
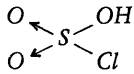
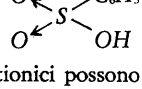
a) Scambiatore cationico: costituito da specie organiche macromolecolari insolubili contenenti gruppi acidi, che possiamo rappresentare ad esempio come $R-SO_3H$ mettendo così in evidenza che si tratta di acidi solfonici ([19]) (R è il radicale organico); in presenza di cationi lo scambiatore forma il relativo sale e manda in soluzione ioni H_3O^+:

$$\begin{matrix} R-SO_3^- \; H^+ \\ R-SO_3^- \; H^+ \end{matrix} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} R-SO_3^- \\ R-SO_3^- \end{matrix} Ca^{2+} + 2H_3O^+ \qquad (6)$$

b) Scambiatore anionico: costituito da specie organiche macromolecolari insolubili contenenti gruppi basici, che possiamo rappresentare ad esempio come $R-NH_3OH$ mettendo così in evidenza che si tratta di basi ammoniche ([20]); in presenza di anioni lo scambiatore dà luogo alla reazione

$$\begin{matrix} R-NH_3^+ \; OH^- \\ R-NH_3^+ \; OH^- \end{matrix} + SO_4^{2-} \rightleftarrows \begin{matrix} R-NH_3^+ \\ R-NH_3^+ \end{matrix} SO_4^{2-} + 2OH^- \qquad (7)$$

analoga alla (6).

([19]) Allorché nella molecola dell'acido solforico  viene sostituito un gruppo OH con un radicale, si hanno gli acidi solfonici; ad esempio  è l'acido clorosolfonico,  è l'acido benzensolfonico, etc. Oltre che acidi solfonici, gli scambiatori cationici possono essere anche acidi carbossilici $(-COOH)$, fosfonici $(-PO_3H_2)$ etc.

([20]) Tali basi possono considerarsi ottenute per sostituzione di un H dello ione ammonio con un radicale R.

Gli ioni H_3O^+ ed OH^- delle (6), (7) formano H_2O, e pertanto, nel nostro esempio, $CaSO_4$ è stato sottratto alla soluzione e sostituito con $2H_2O$ ([21]).

19 - 10 Acqua pesante

All'inizio del capitolo si è detto che l'idrogeno in natura è presente in tutti i suoi composti con una composizione isotopica costante *(H = 99,985% ; D = 0,015%)*; anche nell'acqua quindi si trovano molecole che contengono deuterio al posto di idrogeno.

E' possibile arricchire l'acqua naturale in *acqua pesante* D_2O $(d^{(25\,°C)} = 1{,}1046\ g/cc)$ o approfittando del fatto che D_2O ha una tensione di vapore inferiore a quella dell'acqua (arricchimento per distillazione) ([22]), oppure del fatto che la differenza di potenziale di decomposizione di D_2O è maggiore di quella dell'H_2O normale (arricchimento per elettrolisi). Oggi si arriva ad ottenere acqua pesante contenente per il 99,8% molecole D_2O e per lo 0,02% molecole H_2O ([23]), usata quasi esclusivamente per scopi scientifici (principalmente ricerche nel campo della cinetica chimica).

([21]) Dopo che uno scambiatore, ad esempio anionico, è stato usato per un certo tempo, esso ha sostituito tutti i suoi ioni OH^- con gli anioni sottratti alla soluzione, ed ha perso quindi ogni capacità di scambio. In tal caso occorre procedere alla *rigenerazione* dello scambiatore, mettendolo a contatto con una soluzione ad elevata concentrazione di ioni OH^- $(NaOH\ 1 \div 2\ M)$; si ha un nuovo scambio, per azione di massa, che, riferendoci allo scambiatore *esaurito* secondo la (7), può scriversi

$$\begin{matrix} R - NH_3^+ \\ R - NH_3^+ \end{matrix} SO_4^{2-} + 2OH^- \rightleftarrows \begin{matrix} R - NH_3^+\ OH^- \\ R - NH_3^+\ OH^- \end{matrix} + SO_4^{2-}$$

La reazione di rigenerazione è inversa alla reazione (7) di esaurimento. Per la rigenerazione di uno scambiatore cationico viene impiegata una soluzione concentrata di un acido forte, che provoca (analogamente a quanto visto nel caso della rigenerazione di uno scambiatore anionico) la retrocessione della reazione (6).

([22]) Temperatura di ebollizione di D_2O: $t = 101{,}42\ °C$.

([23]) Per elettrolisi di D_2O si ottiene deuterio (D_2) al catodo.

20 - Gruppo zero

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del gruppo zero

Elemento	*He*	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*Xe*	*Rn*
Numero atomico	*2*	*10*	*18*	*36*	*54*	*86*
Conf. elett. esterna	$1s^2$	$2(s^2p^6)$	$3(s^2p^6)$	$4(s^2p^6)$	$5(s^2p^6)$	$6(s^2p^6)$
Raggio atomico *(Å)*	*0,3*	*0,7*	*1,0*	*1,1*	*1,3*	*1,6*
Potenziale ionizz. *(eV)*	*24,58*	*21,56*	*15,76*	*14,00*	*12,13*	*10,75*
Temp. eboll. *(°C)*	*−268,6*	*−245,9*	*−185,7*	*−152,3*	*−108,0*	*−61,8*
Entalpia di vaporizzazione *(cal/mole)*	*23*	*440*	*1500*	*2310*	*3270*	*4300*
Densità allo stato liquido *(g/cc)*	*0,178*	*1,20*	*1,78*	*2,16*	*3,06*	*4,4*
Solubilità in H_2O *(20 °C, 1 atm; cc gas/cc liquido)*	*0,0097*	*0,014*	*0,05*	*0,11*	*0,24*	*0,51*
Percentuale in volume nell'atmosfera (~)	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	*0,934*	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-16}$

20 - 1 Stato naturale

I gas nobili ([1]) si trovano nell'atmosfera, di cui costituiscono complessivamente circa l'1% in volume. Talvolta essi (particolarmente elio, argon) si trovano insieme ad altri gas (per lo più N_2, CH_4) in *sorgenti endogene*, talaltra disciolti in acque minerali. Il radon, che è radioattivo, si trova in norma associato con i radioelementi da cui deriva.

([1]) Gli elementi del gruppo zero vengono usualmente indicati col nome di *gas nobili* per esprimere la loro modestissima reattività (in analogia al caso dei *metalli nobili*); altri nomi dati agli elementi di questo gruppo sono, per ovvie ragioni, *gas inerti* e *gas rari*.

20 - 2 Proprietà generali del gruppo

Benché la scoperta dei gas nobili sia tutt'altro che recente, le loro proprietà chimiche sono acquisizioni dei nostri giorni e nell'esporle è interessante accennare a come si sia giunti dalle prime conoscenze a quelle odierne. Nel 1784 H. Cavendish comunicò, come risultato di certe sue esperienze, che 1/120 circa del volume dell'aria era costituito da un gas che non era né N_2, né O_2, né CO_2; un secolo dopo Lord Rayleigh notò che la densità dell'azoto ottenuto dall'aria era maggiore (dello 0,1%) della densità dell'azoto ottenuto per via chimica da suoi composti; nel 1894, lavorando in base all'idea che questa differenza di densità poteva essere dovuta ad un qualche gas ignoto contenuto nell'atmosfera, e che non si era riusciti a separare dall'N_2, W. Ramsay e Lord Rayleigh isolarono dall'azoto atmosferico per la prima volta un gas nobile (l'argon); nei successivi quattro anni, sempre ad opera degli stessi ricercatori, furono scoperti elio, neon, cripton, xenon. Tutti questi gas presentavano la caratteristica comune di non reagire con alcuna specie chimica, e ad essi fu dato perciò il nome di *gas inerti.* Per molti anni, fino al 1962, tutta la chimica dei gas inerti fu rappresentata da alcuni solvati; questi erano ottenuti sciogliendo sotto pressione Ar oppure Kr oppure Xe entro certi liquidi, e poi congelando: così dall'acqua si ottennero dei solidi con composizione definite, come ad esempio $Xe\ (H_2O)_6$, e in altre condizioni si ottennero solidi costituiti da gas nobili e da altre specie chimiche come $Ar[C_6H_4(OH)_2]_3$ (2) etc. Successivamente si dimostrò che tali « composti » avevano del composto solo la costanza dei rapporti stechiometrici, ma che in realtà erano soltanto particolari unioni meccaniche di molecole, la cui natura fu scoperta nel 1948 (H. M. Powell), e che furono indicati col nome di *clatrati* (3).

La data di nascita della chimica dei gas nobili è recente (1962) (4) e alla base di essa stanno alcuni lavori (del 1960) nei quali era stata comunicata la

(2) $C_6H_4(OH)_2$ è l'idrochinone (per la formula di struttura v. nota 51 di [2-13]).

(3) Nei *clatrati,* o *composti a gabbia* (dal latino *clatri,* le sbarre della gabbia), le molecole di una certa specie chimica risultano ordinatamente intrappolate nelle cavità generate da reticoli cristallini; alla formazione dei clatrati non corrisponde quindi l'esistenza di legami chimici fra molecole *clatrate* e molecole *clatranti,* ma soltanto certi opportuni rapporti fra la dimensione delle molecole clatrate e quella delle cavità in cui tali molecole sono imprigionate.

(4) Nel 1933 alcuni ricercatori avevano avanzato l'ipotesi, basata su dati spettroscopici, dell'esistenza di composti xenon/fluoro e xenon/cloro, formati per irradiazione ultravioletta di miscele di detti gas; le ricerche furono però abbandonate prima di ottenere risultati definitivi.

scoperta di un sale contenente lo ione O_2^+, l'esafluoplatinato (V) ([5]) di diossigenile, preparato da ossigeno e fluoruro di platino (VI) secondo la reazione

$$O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2^+PtF_6^- \qquad (8)$$

Poiché il potenziale di ionizzazione dell'ossigeno $(O_2 \rightarrow O_2^+ + e)$ vale $E_i = 12{,}2\ eV$ e quello dello xenon $(Xe \rightarrow Xe^+ + e)$ vale $E_i = 12{,}13\ eV$, si pensò che una reazione analoga alla (8) potesse aver luogo sostituendo lo Xe all'O_2:

$$Xe + PtF_6 \rightarrow Xe^+PtF_6^-$$

Nel 1962 fu comunicata (N. Bartlett) la preparazione del fluoplatinato (V) di xenon $XePtF_6$ (solido, stabile, color arancio), primo vero composto dei gas nobili.

In questi ultimi anni sono stati preparati altri composti dei gas nobili (XeF_2, XeF_4, XeF_6, $Xe(OH)_4$, $Xe(OH)_6$, XeO_3, KrF_2, $Rn^+ UF_6^-$ etc.) e questo campo di ricerca è oggi in pieno sviluppo.

Pertanto dire che i gas nobili sono elementi inerti non significa più, oggi, affermare che essi non danno composti, ma soltanto che reagiscono con grande difficoltà. Questa costatazione è del resto in accordo col fatto che la struttura elettronica esterna degli atomi dei gas nobili è del tipo s^2p^6 (tabella 1), struttura questa di elevata stabilità [2-1] e quindi poco reattiva.

Vogliamo qui ricordare una particolarissima proprietà dell'elio: questo gas, raffreddato a $2{,}18\ ^oK$, e a $3{,}8\ cm$ di pressione, dà luogo al liquido più strano che si conosca, indicato col nome di elio II; questo liquido ha una conducibilità elettrica 600 volte maggiore di quella del rame, ed una viscosità mille volte minore di quella dell'idrogeno gassoso; si comporta come se fosse un metallo con le proprietà di un gas, e le ragioni di questo comportamento non sono ancora completamente chiarite.

([5]) Convenzioni internazionali (1940) prescrivono per la corretta scrittura dei nomi di composti contenenti un elemento che può assumere valori diversi del numero di ossidazione, di indicare nella scrittura tale numero di ossidazione; così ad esempio MnO, MnO_2 MnO_3, Mn_2O_7, sono tutti « ossidi di manganese »: essi però vanno scritti, rispettivamente, manganese (II) ossido, manganese (IV) ossido ... manganese (VII) ossido.

20 - 3 Preparazione dei gas nobili

I gas nobili *Ar, Xe, Kr,* sono ottenuti dall'atmosfera mediante distillazione frazionata dell'aria liquida [25-2]; l'elio, invece, è ottenuto per la maggior parte da gas naturali, provenienti dal terreno, che ne contengono $1 \div 2\%$ e che si trovano quasi esclusivamente negli Stati Uniti; il radon, in modestissime quantità, è prodotto dal decadimento radioattivo del radio.

20 - 4 Usi dei gas nobili

L'elio (6) è assai usato nelle ricerche sperimentali a temperature vicine allo zero assoluto, perché mediante evaporazione dell'*He* liquido si raggiungono temperature dell'ordine di $0{,}5\ ^{o}K$.

Poiché l'elio, data la bassa polarizzabilità dell'atomo *He,* è il gas che più di ogni altro può avvicinarsi al comportamento dei gas ideali, viene usato nei *termometri a gas* destinati alla misura di temperature nei dintorni dello zero assoluto; tali termometri, in base all'equazione di stato dei gas $PV = nRT$, consentono di effettuare misure di temperatura mediante misure di pressione.

La bassa solubilità dell'*He* in acqua ne consiglia l'uso come diluente dell'ossigeno nei respiratori subacquei; l'*He* infatti si scioglie assai poco nel sangue, e l'uso della miscela O_2/He ha sull'uso dell'aria (O_2/N_2) il vantaggio di eliminare il pericolo di letali embolie gassose dovute alla formazione di bolle di N_2 nel circolo sanguigno, causate dalla rapida diminuzione di pressione durante l'emersione e quindi dalla diminuita solubilità dell'N_2 nel sangue.

L'argon, il meno raro dei gas nobili, viene usato come atmosfera inerte in trattamenti termici ad elevata temperatura di metalli pregiati; ad esempio la crescita dei cristalli di *Ge* e di *Si* purissimo, usati per la fabbricazione dei transistors, viene fatta avvenire in atmosfera di argon.

Poiché lo spettro dello xenon è assai simile a quello solare, lampade-flash allo xenon e lampade ad arco allo xenon (talvolta di elevatissima potenza) sono usate in fotografia, cinematografia e per illuminazione.

---

(6) Prima che W. Ramsay e Lord Rayleigh scoprissero l'elio, l'esistenza di un tale elemento era nota agli astronomi; nel 1868 era stata infatti scoperta una linea gialla nello spettro del sole, che nel 1871 fu attribuita ad un elemento ignoto sulla terra, cui fu dato il nome di elio. Questo elemento fu poi identificato con uno dei gas nobili di Ramsay, e fu indicato con lo stesso nome.

Ben noto è infine l'uso dei gas nobili nei cosiddetti *tubi al neon* per scritte pubblicitarie (*Ne* rosso, *Ar/Ne* verde-blu, *Xe* bianco, *He* giallo,).

Nella fabbricazione delle normali lampade ad incandescenza, infine, si introducono piccolissime quantità di gas nobile entro il bulbo di vetro allo scopo di ridurre l'evaporazione del filamento, con conseguente aumento della durata della lampada e diminuzione dell'annerimento del bulbo stesso.

21 - Primo gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del primo gruppo

Elemento	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Fr*
Numero atomico	*3*	*11*	*19*	*37*	*55*	*87*
Configur. elettr. esterna	*2s*	*3s*	*4s*	*5s*	*6s*	*7s*
Raggio atomico *(Å)*	*1,23*	*1,54*	*2,03*	*2,16*	*2,35*	*2,7*
Raggio ionico *(Å)*	*0,68*	*0,98*	*1,33*	*1,48*	*1,69*	—
1° potenziale ionizz. *(eV)*	*5,39*	*5,12*	*4,34*	*4,18*	*3,90*	—
2° potenziale ionizz. *(eV)*	*75,6*	*47,05*	*32,0*	*27,4*	*24,0*	—
Potenziale elettroch. standard *(V)*	*−3,04*	*−2,71*	*−2,92*	*−2,93*	*−2,93*	—
Elettronegatività (Pauling)	*1*	*0,9*	*0,8*	*0,8*	*0,7*	—
Temperatura fusione *(°C)*	*179*	*97,8*	*63,65*	*38,9*	*28,5*	—
Temperatura ebolliz *(°C)*	*1317*	*892*	*774*	*688*	*690*	—
Entalpia di idratazione dello ione M^+ *(Kcal/M)*	*122*	*95*	*75*	*70*	*63*	—
Entalpia di sublimazione (1) *(Kcal/M)*	*38*	*26*	*23*	*20*	*18*	—

21 - 1 Presenza in natura

L'elevatissima reattività degli elementi di questo gruppo fa sì che essi non si trovino mai, in natura, allo stato elementare; sono però assai diffusi sotto forma di composti *(Na: ~ 2,8%* della litosfera; *K: ~ 2,6%*; *Li: ~ 10^{-3}%*; *Rb: ~ 10^{3-}%*; *Cs: ~ 10^{-5}%)*; l'acqua del mare contiene *~ 2,8% di NaCl* e *~ 0,008%* di *KCl* oltre a quantità minori di altre specie chimiche. Esistono grandi giacimenti di *NaCl* e di *KCl*, contenenti anche piccole percentuali di *LiCl*, *RbCl*, *CsCl*, originati dalla evaporazione di mari interni (Germania (Stassfurt), Nuovo Messico, California, Siberia); si trova inoltre in natura una grande varietà

(1) Rappresenta il calore di formazione di una mole di atomi, allo stato gassoso, dagli elementi nel loro stato standard (cristallino).

di minerali contenenti *Li, Na, K, Rb, Cs,* sotto forma di silicati, solfati, nitrati, fosfati, etc. *Na* e *K* sono anche contenuti in quantità sensibili nelle piante e negli esseri viventi.

21 - 2 Preparazione degli elementi

I potenziali standard degli elementi del primo gruppo (usualmente indicati col nome di *metalli alcalini* [2]) sono fra i più negativi della serie dei potenziali standard; di conseguenza tali elementi manifestano nel loro comportamento chimico fortissime proprietà riducenti. La preparazione di un metallo alcalino per via chimica a partire da un suo composto, nel quale il metallo è sempre presente nella forma ossidata Me^+, è pertanto piuttosto difficoltosa; essa può realizzarsi soltanto se, oltre a disporre di un energico riducente, è possibile spostare continuamente l'equilibrio della reazione di riduzione verso destra, ad esempio sottraendo almeno uno dei prodotti; è così possibile ottenere, ad es., *Cs* per riduzione di *CsCl* fuso con *Ca* metallico (a $\sim 700\ ^\circ C$), distillando sotto vuoto il cesio che man mano si forma:

$$2CsCl + Ca \rightarrow CaCl_2 + 2Cs \uparrow \qquad (1)$$

Reazioni del tipo (1) possono presentare un certo interesse per preparare in laboratorio piccole quantità di metalli alcalini, ma sono da scartarsi per la

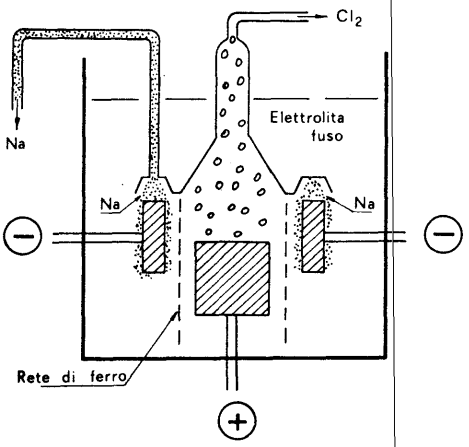


Fig. 1 — Cella elettrolitica per la produzione del sodio.

(2) La parola *alcalino* è di origine araba: al qali = la potassa (presente, come ossido di potassio, nelle ceneri di una omonima pianta).

preparazione su scala industriale del sodio e del potassio, che vengono ottenuti ad un elevato grado di purezza e con costo assai minore per via elettrolitica. L'elettrolisi viene operata sui cloruri fusi ([3]) addizionati di altri sali che aumentano la conducibilità del fuso, abbassano la temperatura di fusione per la formazione di eutettici, e non modificano, naturalmente, i prodotti della elettrolisi. Così ad esempio per la preparazione elettrolitica del sodio si opera a $\sim 580\ ^{\circ}C$ su un *fuso* costituito da circa 33% di *NaCl*, e circa 67% di $CaCl_2$ ([4]).

In fig. 1 è schematizzata, in sezione, una cella di elettrolisi per produzione di sodio e di cloro: il catodo, cilindrico, è di acciaio, e l'anodo, di grafite, è circondato da una fitta rete di ferro che funge da diaframma per impedire la diffusione del cloro che si forma all'anodo verso la zona catodica. Il sodio che si forma al catodo è meno denso ($d_{580^{\circ}C} = 0{,}88$) del fuso ($d_{580^{\circ}C} = 2{,}1$), sale quindi verso la superficie e viene opportunamente raccolto. Con analoghe elettrolisi si preparano *K* e *Li*; *Rb* e *Cs* non vengono prodotti in grandi quantità, e si preparano con svariati metodi, fra cui ad esempio quello rappresentato dalla reazione (1).

21 - 3 Proprietà generali del gruppo

Gli elementi del primo gruppo hanno tutti caratteristiche metalliche (sono buoni conduttori dell'elettricità e del calore) in accordo con i piccoli valori dei loro potenziali di ionizzazione e della loro elettronegatività (tab. 1). I metalli alcalini, per i modesti valori dell'energia del loro legame metallico, hanno basse temperature di fusione e sono tanto teneri da poter essere tagliati (anche in spessori di centimetri) con una qualsiasi lama e piegati o schiacciati con le dita; il litio, che possiede il più alto valore dell'energia di legame, è il meno tenero dei metalli alcalini.

Se si taglia un metallo alcalino la superficie appare argentea, ma immediatamente diventa opaca e si corrode per azione dell'ossigeno e dell'umidità dell'aria; i metalli alcalini si conservano perciò immersi in petrolio, ma anche con

([3]) In soluzione acquosa gli ioni alcalini si scaricano soltanto su catodo di mercurio [15-9], ma tale elettrolisi non è economicamente conveniente per la produzione industriale dei metalli alcalini.

([4]) Se si operasse con solo *NaCl* occorrerebbe riscaldare a $\sim 805\ ^{\circ}C$ (temperatura di fusione dell'*NaCl*), e questo implicherebbe notevoli aggravi economici: maggiori spese per mantenere fuso l'elettrolita, e celle costruite con materiali tecnologicamente più pregiati e quindi più costosi.

questa precauzione essi hanno sempre colore grigio-marrone e superficie di aspetto corroso.

La configurazione elettronica esterna, costituita da un solo elettrone *s*, fa sì che i metalli alcalini diano ioni soltanto monovalenti ([5]); in questi ioni, che hanno la struttura elettronica esterna del gas nobile che li precede nella tabella periodica, non esiste possibilità di salti elettronici da un livello ad un altro di energia poco diversa, e pertanto gli ioni alcalini non assorbono radiazioni nel campo del visibile e sono tutti incolori ([6]).

I metalli alcalini hanno anche possibilità di formare legami covalenti per ricopertura degli orbitali *s*, e nei vapori di metalli alcalini circa l'1% del metallo esiste in forma molecolare (Li_2, Na_2, K_2 . . .).

Il litio, che ha le dimensioni atomiche minori, è ovviamente quello che dà legami covalenti più stabili ([7]): nella molecola Li_2 il valore dell'energia di legame è di *27,2 Kcal/M*, in quella Na_2 *17,5 Kcal/M*, in K_2 *11,8 Kcal/M*, in Rb_2 *11,3 Kcal/M*, in Cs_2 *10,4 Kcal/M*. Un altro aspetto per cui il litio si differenzia dai restanti elementi del primo gruppo riguarda il valore del suo potenziale elettrochimico standard: infatti benché il litio abbia il più elevato potenziale di ionizzazione fra gli elementi del primo gruppo (tabella 1), cioè proprietà riducenti minori, pure il valore del suo E_0, lo mostra il più forte riducente in soluzione acquosa. Anche questo comportamento è legato alle dimensioni dello ione Li^+: pur essendo infatti gli atomi degli altri metalli alcalini migliori donatori di elettroni del litio, la elevata entalpia di idratazione del piccolo ione Li^+ (tab. 1) in soluzione acquosa, maggiore di quella degli altri ioni alcalini, sposta verso destra l'equilibrio elettrodico $Li \rightarrow Li^+_{aq} + e$, rendendo così più negativo il potenziale della coppia Li^+/Li.

Altre conseguenze della elevata energia di idratazione dello ione Li^+ *sono*:

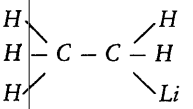
a) il raggio dello ione Li^+ idratato *(3,40 Å)* è assai maggiore degli ana-

---

([5]) Si considerino gli elevatissimi valori del 2° potenziale di ionizzazione dati in tab. 1.

([6]) I sali colorati dei metalli alcalini debbono la loro colorazione all'anione: così il cromato di potassio (K_2CrO_4) è un sale giallo perché tale è il colore dello ione CrO_4^{2-}; il permanganato di potassio ($KMnO_4$) è un sale viola perché è colorato in viola lo ione MnO_4^-; e così via.

([7]) Del litio, e anche del sodio, si conoscono composti organici nei quali il metallo alcalino è legato covalentemente al *C*: ad esempio il litio-etile



loghi raggi di idratazione degli altri ioni alcalini (compresi fra *2,2* e *2,8 Å*); si ricordi, a questo proposito, che il valore della conducibilità equivalente a diluizione infinita dello ione Li^+ è minore di quelli degli altri ioni alcalini (tab. 2 di [11-8]);

b) nella cristallizzazione di sali di litio da soluzioni acquose lo ione Li^+ può conservare anche nel cristallo alcune molecole di acqua di idratazione ([8]), come ad esempio nel perclorato di litio triidrato $(Li(H_2O)_3{}^+ClO_4{}^-)$.

Da quanto si è detto risulta che il litio manifesta proprietà un po' diverse da quelle, assai omogenee fra loro, presentate dagli altri elementi del gruppo ([9]).

I metalli alcalini presentano la particolarità di essere tutti solubili in NH_3 liquida ($\sim -35\,°C$ a $p = 1\ atm$) dando soluzioni che se diluite sono colorate in blu, e se concentrate hanno la lucentezza del bronzo e le proprietà di un metallo liquido; in queste si ammette l'esistenza di elettroni solvati (cioè ammoniacati), il cui meccanismo di formazione può schematizzarsi con la reazione, riferita ad esempio al Litio, $Li \rightleftarrows Li^+ + e_{(NH_3)_x}$ (ci sono però buone ragioni per ritenere che il fenomeno sia assai meno semplice).

21 - 4 Composti degli elementi del primo gruppo

I metalli alcalini reagiscono direttamente (a temperature più o meno elevate) con un gran numero di elementi. Riscaldati in ossigeno a pressione $p = 1\ atm$ danno ossidi, perossidi ([10]), superossidi ([11]):

([8]) Anche lo ione Na^+ (che segue immediatamente lo ione Li^+ nella scala dei raggi ionici dei metalli alcalini) dà qualche sale idrato, come ad esempio il perclorato di sodio monoidrato $(Na(H_2O)^+ClO_4{}^-)$; non si conoscono invece sali nei quali siano presenti ioni K^+, Rb^+, Cs^+ idratati: l'eventuale acqua di idratazione riscontrata in questi sali è legata all'anione.

([9]) Ricordiamo [18-3] che questo comportamento del litio rispetto agli elementi del gruppo ha significato generale: in ognuno degli altri gruppi, infatti, si riscontra una situazione analoga a quella vista per il *Li* al primo gruppo; il primo elemento, per le sue piccole dimensioni e per il ridotto numero di elettroni di schermo, ha sempre carattere molto più covalente dei successivi, e quindi proprietà chimiche piuttosto diverse da quelle degli altri elementi del gruppo.

([10]) I perossidi, come si vedrà in seguito [26-7], contengono due atomi di ossigeno legati fra loro da una coppia di elettroni $(-O-O-)$: ad esempio $Na-O-O-Na$ (Na_2O_2).

([11]) I superossidi [26-7] contengono il gruppo $[:\ddot{O}\cdots\ddot{O}:]^-$ e quindi hanno un elettrone dispari: ad esempio $K^+\ [:\ddot{O}\cdots\ddot{O}:]^-$ (KO_2).

Il litio forma l'ossido Li_2O (e piccole quantità di Li_2O_2)

Il sodio forma il perossido Na_2O_2 (e piccole quantità di NaO_2)

Il potassio, il rubidio, il cesio formano i superossidi KO_2, RbO_2, CsO_2.

L'ossido di litio ha carattere covalente; perossidi e superossidi sono invece ionici.

In soluzione acquosa gli ossidi dei metalli alcalini danno idrossidi, i perossidi danno idrossidi ed acqua ossigenata, i superossidi danno idrossidi, acqua ossigenata ed ossigeno:

$$Li_2O + H_2O \rightarrow 2LiOH$$

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

$$2KO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$$

Tutti gli idrossidi alcalini sono basi forti.

Come si è detto poco sopra, soltanto il litio è in grado di dare l'ossido (Li_2O) per reazione diretta con l'ossigeno; gli ossidi degli altri metalli alcalini (Na_2O, K_2O etc.) possono prepararsi ad es. riducendo il nitrato del metallo col metallo stesso allo stato elementare; la reazione è condotta riscaldando le sostanze allo stato solido e fuori del contatto dell'aria:

$$2KNO_3 + 10\,K \rightarrow 6K_2O + N_2\uparrow$$

I sali dei metalli alcalini sono generalmente solubili in acqua.

Accenniamo ora ad alcuni sali di Na e di K, naturali o prodotti artificialmente, che rivestono particolare importanza per i loro impieghi industriali.

21 - 5 Carbonato di sodio

Non illustriamo dettagliatamente il metodo di fabbricazione, ma diamo soltanto le reazioni chimiche che sono alla base di esso.

Sciogliendo NH_3 in una soluzione acquosa contenente $NaCl$ e CO_2 ([12]) si ha la reazione

$$Na^+Cl^- + H_2CO_3 + NH_3 \rightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4{}^+Cl^- \qquad (2)$$

continuamente spostata verso destra per la precipitazione di $NaHCO_3$, non molto solubile ([13]). Questo sale, riscaldato successivamente a $\sim 70\ ^oC$, si decompone secondo la reazione

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow \qquad (3)$$

dando luogo alla formazione di Na_2CO_3 *(soda Solvay)*. Aggiungiamo che dalla soluzione di $NH_4^+Cl^-$ che si ottiene durante lo svolgersi della reazione (2) viene recuperata NH_3 mediante trattamento con la base forte $Ca(OH)_2$:

$$2NH_4^+Cl^- + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+}(Cl^-)_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

L'ammoniaca recuperata mediante questa reazione e l'anidride carbonica ottenuta dalla (3) tornano in ciclo, reagendo secondo la (2) con nuovo $NaCl$ ([14]).

21 - 6 Nitrato di potassio

Viene preparato industrialmente oltre che per reazione diretta fra HNO_3 e KOH, per reazione, a caldo, fra nitrato di sodio ([15]) e cloruro di potassio, in soluzione:

$$Na^+NO_3^- + K^+Cl^- \rightarrow NaCl\downarrow + K^+NO_3^- \qquad (4)$$

Poiché il cloruro di sodio è assai meno solubile del nitrato di potassio la soluzione raggiunge presto la saturazione in $NaCl$, che inizia così a precipitare,

---

([12]) Una soluzione acquosa di CO_2 costituisce una soluzione di acido carbonico $(CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3)$ che essendo un acido debole $(K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7})$, è essenzialmente dissociato secondo la

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$$

([13]) A $25\ ^oC$ la soluzione satura di $NaHCO_3$ è $1{,}22\ F$.

([14]) Il descritto procedimento per la preparazione di Na_2CO_3 è noto come *processo Solvay*, e per questa ragione il carbonato sodico viene indicato commercialmente col nome di *soda Solvay*. CaO e CO_2 impiegati nel procedimento vengono prodotti per *calcinazione* (riscaldamento ad elevata temperatura) del carbonato di calcio: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$. La *soda Solvay* non va confusa con la *soda caustica* che invece è idrato di sodio *(NaOH)*.

([15]) Il nitrato di sodio si trova in natura, e ingenti giacimenti di questo sale si trovano nel Cile *(nitrato del Cile)*, in Colombia e nel Nord Africa.

e la soluzione si concentra in KNO_3; raggiunto l'opportuno valore della concentrazione di KNO_3 la soluzione viene raffreddata, e poiché la variazione della solubilità del KNO_3 con la temperatura è notevolmente maggiore di quella degli altri sali presenti in soluzione ([16]), il nitrato di potassio precipita per primo e viene separato per filtrazione.

21 - 7 Idrato di sodio

Il metodo elettrolitico industriale per la preparazione di $NaOH$ *(soda caustica)* è stato già illustrato [15-9], e sarà ripreso nel seguito [27-2]; si prepara però $NaOH$ anche per via chimica, mediante la reazione

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

$$(\ (Na^+)_2CO_3^{2-} + Ca^{2+}(OH^-)_2 \rightarrow 2(Na^+OH^-) + CaCO_3\downarrow\ )$$

detta reazione di *caustificazione* del carbonato sodico.

21 - 8 Usi industriali dei metalli alcalini e dei loro più importanti composti

Tali usi sono numerosissimi, e noi qui accenneremo soltanto ad alcuni di essi cercando di dare un'idea della loro varietà e della loro importanza. Il litio, ad esempio, è usato come indurente in leghe di alluminio, di magnesio, di zinco *(0,05 ÷ 0,1% Li)*; il cesio come superficie attiva di celle fotoelettriche ([17]); sodio viene usato in grande quantità (dell'ordine del centinaio di migliaia di

([16]) La solubilità di $NaCl$ in acqua varia poco con la temperatura: a *100 °C* si sciolgono, in *100 g* di acqua, *39,1 g* di $NaCl$; a *0 °C 35,6 g*; la solubilità del KNO_3 varia invece moltissimo: a *100 °C* si sciolgono, in *100 g* di H_2O, *246 g* di KNO_3 e a *0 °C 13,3 g*. Anche per KCl ed $NaNO_3$ la variazione della solubilità con la temperatura è assai inferiore a quella del KNO_3.

([17]) Tali celle fotolettriche sono costituite da un'ampolla in cui è stato fatto il vuoto e nella quale sono contenuti due elettrodi metallici collegati ai due poli di una pila; l'elettrodo collegato al polo negativo è ricoperto con cesio. Allorché questo viene colpito da un raggio luminoso emette elettroni *(effetto fotoelettrico esterno)* che si muovono seguendo il campo elettrico esistente fra i due elettrodi; il passaggio di elettroni dall'elettrodo ⊖ all'elettrodo ⊕ chiude il circuito e fa circolare in esso una corrente la cui intensità risulta proporzionale all'intensità luminosa che ha colpito l'elettrodo ricoperto di cesio.

tonnellate per anno) nella fabbricazione del piombo tetraetile (antidetonante ([18]) per le benzine), nella quale si parte da una lega Pb/Na ($\sim 10\%\ Na$) ([19]). Altre leghe Na/K che fondono attorno ai $70 \div 80\ °C$ vengono usate come fluido raffreddante in reattori nucleari; sodio viene usato nel raffreddamento delle valvole di motori a combustione interna di elevata potenza ([20]) etc.

Il nitrato di potassio trova impiego direttamente come fertilizzante; è usato anche nella fabbricazione di polveri da sparo a preferenza dell'$NaNO_3$ che per le minori dimensioni del catione Na^+ è alquanto igroscopico; è impiegato in molti processi chimici, sia come tale, sia dopo essere stato ridotto a nitrito (fabbricazione di alcuni coloranti).

([18]) Il fenomeno della detonazione nei motori a scoppio consiste in un ben determinato tipo di irregolarità nella combustione della miscela carburante gassosa (aria + vapori di benzina).

Nel funzionamento regolare del motore a scoppio la combustione della miscela inizia nel punto ove avviene la scintilla e si propaga poi in modo regolare, e omogeneamente, in tutta la massa gassosa; nella *detonazione,* al propagarsi del fronte della fiamma in detta massa gassosa, la parte di questa non ancora combusta, fortemente riscaldata e compressa, brucia tutta insieme istantaneamente *(detona).*

Il pistone che in assenza di *detonazione* si muove regolarmente sotto la spinta della progressiva combustione della miscela gassosa, in presenza di tale fenomeno riceve una forte spinta improvvisa alla quale non può tener dietro perché frenato dal collegamento, attraverso l'albero a gomito, con i pistoni degli altri cilindri, che si trovano nelle diverse fasi del ciclo del motore.

La produzione istantanea di energia dovuta alla detonazione causa, entro il cilindro, oscillazioni di pressione ad alta frequenza che producono il caratteristico ticchettio metallico del motore che « picchia ».

La parte di energia prodotta dalla *detonazione* e non utilizzata come lavoro meccanico viene dissipata come calore e provoca un surriscaldamento del motore che, se prolungato, porta alla preignizione della miscela combustibile durante la fase di compressione (cioè prima dello scoccare della scintilla), fatto questo che genera sollecitazioni meccaniche dannosissime per il motore.

La *detonazione,* dovuta a reazioni chimiche che probabilmente iniziano già nella fase di compressione, dipende dalla natura chimica del carburante, e viene evitata addizionando la benzina di opportune sostanze dette antidetonanti ($Pb(C_2H_5)_4$; v. anche nota 24 di [16-9]).

([19]) Tale lega reagisce con cloruro di etile, in autoclave, a $\sim 70\ °C$ secondo la reazione $4PbNa + 4C_2H_5Cl \rightarrow 4NaCl + Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb$. Il $Pb(C_2H_5)_4$ viene poi distillato in corrente di vapore (v. nota 27 di [7-18]).

([20]) Tali valvole sono cave e parzialmente riempite di sodio; durante il funzionamento del motore il sodio fonde ($t_{fus.} \cong 98\ °C$), e l'agitazione del sodio liquido, provocata dal moto di va e vieni della valvola, favorisce il trasporto di calore verso il sistema raffreddante, esterno al cilindro; il sodio infatti, come tutti i metalli, è un buon conduttore del calore.

Il carbonato sodico (produzione dell'ordine dei dieci milioni di tonnellate per anno) ha numerosissimi usi: grandi quantità vengono consumate nella fabbricazione dei vetri, nella *caustificazione* per la fabbricazione della *NaOH,* nella preparazione di polveri detersive, nell'addolcimento delle acque [19-8]; non indifferente è anche il consumo del bicarbonato per scopi alimentari.

L'idrato di sodio (anch'esso con produzione dell'ordine dei dieci milioni di tonnellate per anno) viene usato nell'industria dei saponi, dei filati artificiali (rayon), della carta, del petrolio; numerosissimi sono poi i suoi usi nei processi di fabbricazione dei più diversi prodotti chimici.

Il cloruro di sodio, prodotto in quantità dell'ordine di molte decine di milioni di tonnellate annue per purificazione di *NaCl* naturale ottenuto per evaporazione delle acque del mare nelle saline, trova vastissimi impieghi nell'alimentazione, nelle industrie alimentari, e in importanti processi industriali; basti riflettere che ogni qualvolta un prodotto industriale contiene sodio, questo proviene, direttamente o indirettamente, da *NaCl* naturale.

22 - Secondo gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del secondo gruppo

Elemento	*Be*	*Mg*	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Ra*
Numero atomico	*4*	*12*	*20*	*38*	*56*	*88*
Configur. elettr. esterna	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Raggio atomico *(Å)*	*0,89*	*1,36*	*1,74*	*2,00*	*2,0*	*2,20*
Raggio ionico *(M^{2+}, Å)*	*0,30*	*0,65*	*0,94*	*1,10*	*1,35*	*1,55*
1° potenziale ionizz. *(eV)*	*9,32*	*7,64*	*6,11*	*5,69*	*5,21*	*5,17*
2° potenziale ionizz. *(eV)*	*18,21*	*15,03*	*11,87*	*11,00*	*9,95*	*10,0*
Potenziale elettroch. standard *M^{2+} / M(V)*	*−1,8* (calcolato)	*−2,37*	*−2,87*	*−2,89*	*−2,90*	*−2,92*
Elettronegatività (Pauling)	*1,5*	*1,2*	*1,0*	*1,0*	*0,9*	*0,9*
Temper. fusione *(°C)*	*1280*	*651*	*843*	*769*	*725*	*700*
Temper. ebolliz. *(°C)*	*2970*	*1107*	*1487*	*1384*	*1140*	*~1700*
Entalpia di idratazione dello ione *M^{2+} (Kcal/M)*	*580*	*460*	*400*	*350*	*300*	—
Entalpia di sublimazione *(Kcal/M)*	*78*	*35*	*32*	*30*	—	—

22 - 1 Presenza in natura

Come gli elementi del primo gruppo anche quelli del secondo gruppo (1) non esistono in natura allo stato elementare, per la elevata reattività chiaramente

(1) I metalli del secondo gruppo vengono anche indicati col nome di *metalli alcalino-terrosi*. L'origine di tale nome va ricercata nel fatto che con vecchia dizione gli elementi del

(segue)

indicata dai valori fortemente negativi dei loro potenziali elettrochimici (tab. 1). In natura gli elementi del secondo gruppo si trovano sotto forma di composti: diffusissimi il *Ca* ed il *Mg* (rispettivamente $\sim 3{,}5\%$ e $\sim 2{,}5\%$ della litosfera), meno diffusi il *Ba* e lo *Sr* ($\sim 6 \cdot 10^{-2}\%$ e $\sim 2 \cdot 10^{-2}\%$), raro il *Be* ($\sim 5 \cdot 10^{-4}\%$), rarissimo il *Ra* ($\sim 10^{-13}\%$). Molto numerosi sono i minerali che contengono questi elementi sotto forma di cloruri, fosfati, borati, solfati, carbonati, silicati etc., ed alcuni di essi (carbonati, silicati, solfati di calcio e magnesio) sono presenti in natura in quantità enormi; ricordiamo: berillo ($Be_3Al_2(SiO_3)_6$) (2); spinello ($MgO \cdot Al_2O_3$); magnesite ($MgCO_3$); dolomite ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$); calcite, marmo, calcare (tutti e tre di composizione $CaCO_3$, più o meno ben cristallizzato); gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); celestina ($SrSO_4$); barite ($BaSO_4$). Va ricordato che il magnesio è contenuto nella clorofilla (nome sotto cui si comprendono i pigmenti verdi delle piante) che sembra costituire l'accettore dell'energia luminosa utilizzata poi nella fotosintesi.

22 - 2 Preparazione degli elementi

L'elemento più importante di questo gruppo è il magnesio per le sue sempre crescenti applicazioni industriali. Il magnesio si prepara, in modo assolutamente analogo a quello visto per il sodio, per elettrolisi di un *fuso* (a $\sim 700\ ^\circ C$) costituito da $MgCl_2$ ($\sim 70\%$) e da $NaCl$ oppure KCl ($\sim 30\%$) [15-6].

Anche *Be, Ca, Sr* vengono preparati per via elettrolitica; meno agevole è la preparazione elettrolitica del *Ba*.

Trattando della preparazione dei metalli del primo gruppo, si è visto come essi possano essere ottenuti per riduzione chimica [21-2] di loro composti, ma si è aggiunto che tali processi presentano un interesse relativo dal punto di vista industriale. Nel caso dei metalli del secondo gruppo, invece, molti processi di riduzione chimica si sono dimostrati economicamente convenienti e vengono effettuati su larga scala. Così il magnesio si prepara anche per riduzione ad

---

primo gruppo venivano indicati come *alcalini*, e quelli del terzo come *terrosi*; poiché degli elementi del secondo gruppo alcuni (*Be*, *Mg*) hanno proprietà molto simili a quelli del terzo e altri (*Ca*, *Sr*, *Ba*) a quelli del primo, gli elementi del secondo gruppo vennero indicati come *alcalino-terrosi*.

(2) Il minerale berillo, se puro, si presenta in cristalli incolori; la presenza di impurezze impartisce ad essi colorazioni varie, e tali cristalli di berillo colorati sono assai pregiati (smeraldo, acquamarina etc.).

elevata temperatura dell'MgO ([3]) mediante carbone (processo carbotermico) o silicio (processo silicotermico)

$$MgO + C \rightarrow CO\uparrow + Mg\uparrow \qquad (\sim 2300\ ^{o}C)$$

$$2MgO + Si \rightarrow SiO_2 + 2Mg\uparrow \qquad (\sim 1300\ ^{o}C)$$

e il magnesio formato si distilla, fuori del contatto dell'aria; nel processo carbotermico è necessario raffreddare rapidamente la miscela gassosa di CO e di vapori di Mg per impedire che questi reagiscano fra loro dando di nuovo C ed MgO.

Va anche ricordato che, specialmente negli U.S.A., viene prodotto industrialmente magnesio a partire dall'acqua del mare, nella quale è contenuto per circa lo 0,13%; l'acqua di mare viene trattata con $Ca(OH)_2$ e si ottiene un precipitato di $Mg(OH)_2$, specie assai poco solubile ($K_{s_{Mg(OH)_2}} = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$):

$$Ca^{2+}(OH^-)_2 + Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + Ca^{2+}$$

L'idrato di magnesio viene poi trasformato in cloruro, disidratato e infine elettrolizzato ([4]).

Anche il Ca viene in parte prodotto per via chimica riducendo cloruro di calcio con alluminio

$$3CaCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3\uparrow + 3Ca \qquad (\sim 1000\ ^{o}C)$$

e il cloruro di alluminio, che è un composto assai volatile (a pressione atmosferica sublima a $\sim 180\ ^{o}C$), man mano che si forma si distilla; una successiva distillazione sotto vuoto del Ca ottenuto dà un prodotto di elevata purezza.

Analogamente il Ba può essere preparato riducendo, sotto vuoto, ossido di bario con alluminio:

$$3BaO + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Ba\uparrow \qquad (\sim 1400\ ^{o}C)$$

([3]) MgO si prepara per calcinazione (forte riscaldamento) della magnesite:

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2\uparrow$$

([4]) Dal trattamento di ~800 metri cubi di acqua di mare, si ottiene ~1 tonnellata di magnesio.

22-3 Proprietà generali del gruppo

Gli elementi del secondo gruppo hanno caratteristiche metalliche come quelli del primo, ma sono più duri ed hanno temperature di fusione più elevate.

La struttura elettronica esterna degli elementi del secondo gruppo (un orbitale s completo e quindi nessun elettrone dispari) potrebbe far ritenere che essi presentino una notevole inerzia chimica; ma il basso valore di energia (dell'ordine delle decine di $Kcal/M$) necessaria per promuovere uno dei due elettroni s^2 nell'orbitale p, preparando così le condizioni per la successiva ibridizzazione $s-p$ [2-8] (5), e gli elevati valori della entalpia di idratazione in soluzione acquosa, spiegano la elevata reattività di questi elementi.

Osserviamo ancora che la notevole differenza fra i valori dei potenziali di prima ionizzazione e quelli di seconda ionizzazione indurrebbe a ritenere che gli elementi del secondo gruppo debbano comportarsi essenzialmente da monovalenti e difficilmente da bivalenti; in pratica invece essi si comportano soltanto da bivalenti (6). Questo comportamento è dovuto agli elevati valori delle energie di idratazione in soluzione (7) (tab. 1), che, eccetto nel caso del *Be*, forniscono l'energia necessaria per la formazione dello ione M^{2+}.

I valori dei potenziali di ionizzazione e dei potenziali elettrochimici standard degli elementi del secondo gruppo variano regolarmente nello stesso senso; al diminuire dei primi diminuiscono (diventano cioè più negativi) i secondi. Manca così nel secondo gruppo l'anomalia riscontrata nel primo gruppo, in cui il primo elemento *(Li)* ha il valore del potenziale di ionizzazione più alto, e quello del potenziale elettrochimico standard più basso (tab. 1 del Cap. 21); si è visto che questo comportamento è dovuto al piccolo valore del raggio dello ione Li^+ (rispetto agli altri ioni del gruppo) che comporta un elevato valore della energia di idratazione. Nel secondo gruppo il berillio, che ha anch'esso dimen-

(5) L'ibridizzazione $s-p$ è lineare (fig. 2 di [2-8]); in accordo a ciò la molecola, ad esempio, del $BeCl_2$ non ha momento dipolare $(Cl-Be-Cl)$.

(6) L'esistenza delle specie chimiche instabili Mg^+ Be^+ Ca^+ non può dirsi certa, anche se esistono a favore di essa alcune evidenze sperimentali.

(7) Le elevate energie di idratazione degli ioni Mg^{2+}, Ca^{2+} dovute all'elevato rapporto fra carica elettrica e superficie dello ione, fanno sì che molti sali anidri di questi cationi, come $Mg^{2+}(ClO_4^-)_2$, $Ca^{2+}SO_4^{2-}$, $Ca^{2+}(Cl^-)_2$ etc. siano energici disidratanti (nota 4 di [19-3]) per la tendenza a formare sali idrati di grande stabilità: ad esempio

$$Mg^{2+}(ClO_4^-)_2 + 6H_2O \rightleftharpoons Mg(H_2O)_6^{2+}(ClO_4^-)_2$$

sioni ioniche ridotte ed entalpia di idratazione assai elevata, ha invece il valore del potenziale elettrochimico standard che si allinea regolarmente con quelli degli altri elementi del gruppo; questo comportamento si spiega considerando che nel secondo gruppo, al contrario di quanto si ha nel primo, le energie di idratazione hanno valori elevati per tutti gli elementi e che l'energia reticolare è assai maggiore per il *Be* che per il *Li* ([8]). Aggiungiamo che questi elevati valori della energia di idratazione sono in accordo col fatto che i valori dei potenziali elettrochimici standard di *K, Rb, Cs* (tab. 1 del cap. 21) sono praticamente uguali a quelli del *Ca, Sr, Ba* nonostante le notevoli differenze fra i potenziali di ionizzazione dei primi e dei secondi.

Sebbene il *Be* non manifesti nei riguardi del potenziale elettrochimico standard l'anomalia vista nel caso del *Li,* pure il suo comportamento chimico si differenzia da quello dei restanti elementi del secondo gruppo ben più di quanto non si differenzi chimicamente il *Li* da *Na, K, Rb, Cs.*

A causa degli elevati valori della energia reticolare e del potenziale di ionizzazione, conseguenza delle piccole dimensioni dell'atomo *Be,* lo ione Be^{2+} non esiste né in composti cristallini né in soluzione. Nei legami formati dall'atomo *Be* esiste sempre una elevata percentuale di carattere covalente, e BeF_2, $BeCl_2$ fusi conducono assai poco la corrente elettrica; $BeCl_2$ è solubile in molti solventi organici.

Il potenziale redox calcolato per la coppia Be^{2+}/Be ha un valore assai meno negativo di quanto ci si aspetterebbe dal confronto con i valori dei potenziali redox delle coppie Me^{2+}/Me degli altri elementi del gruppo (tab. 1) e anche questa anomalia è dovuta al fatto che l'energia di idratazione dello ione Be^{2+} non è sufficientemente elevata per compensare i predetti alti valori del potenziale di ionizzazione e dell'energia reticolare.

In accordo con quanto esposto il berillo è anfotero, e oltre a sali di berillio forma berillati che si ottengono sciogliendo il metallo in soluzione di basi forti:

$$Be + 2OH^- \rightarrow BeO_2^{2-} + H_2\uparrow$$

([8]) Dalla tab. 1 del capitolo 21, e dalla tabella 1 di questo capitolo, risulta:

$$Be_{\text{(cristallo)}} \rightarrow Be_{\text{(gassoso)}} \qquad \Delta H^0 = 78\ Kcal/gr\ atomo$$

$$Li_{\text{(cristallo)}} \rightarrow Li_{\text{(gassoso)}} \qquad \Delta H^0 = 38\ Kcal/gr\ atomo$$

L'elemento successivo al *Be*, il *Mg*, dà ancora legami di tipo covalente ([9]); invece *Ca, Sr, Ba* formano, per i bassi valori dei loro potenziali di ionizzazione, legami a carattere decisamente ionico; essi costituiscono un gruppo di elementi le cui proprietà chimiche sono veramente assai simili fra loro ([10]).

22-4 Composti degli elementi del secondo gruppo

Gli elementi del secondo gruppo formano:

a) *idruri*: prevalentemente covalenti quelli di berillio e di magnesio (BeH_2, MgH_2), prevalentemente ionici gli altri (CaH_2, SrH_2, BaH_2);

b) *ossidi*: usualmente preparati per calcinazione dei carbonati ($XCO_3 \rightarrow XO + CO_2$); con acqua gli ossidi danno gli idrossidi: anfotero $Be(OH)_2$, debolmente alcalino $Mg(OH)_2$, alcalini $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, fortemente alcalino $Ba(OH)_2$. La crescente forza basica riflette il consueto aumento del carattere metallico che si riscontra *scendendo* lungo un gruppo;

c) *perossidi* (non noto BeO_2) e *superossidi* (noti soltanto $Ca(O_2)_2$, $Ba(O_2)_2$);

d) *alogenuri, nitrati, solfati, carbonati* etc., ottenuti trattando con i rispettivi acidi, ad esempio, gli idrossidi: così

$$Mg(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$$
$$(Mg(OH)_2 + 2(H_3O^+NO_3^-) \rightarrow Mg^{2+}(NO_3^-)_2 + 4H_2O)$$

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$
$$(Ba^{2+}(Cl^-)_2 + (H_3O^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2(H_3O^+Cl^-))$$

([9]) Facendo reagire, ad es., in soluzione di etere [30-11] ioduro di metile e *Mg*, si forma ioduro di magnesio-metile (poco stabile)

$$CH_3I + Mg \rightarrow Mg\begin{cases} I \\ CH_3 \end{cases}$$

Gli alogenuri di magnesio-alchile (alchile = generico residuo alcoolico) sono di grande importanza nelle sintesi organiche. La struttura dei magnesio-alchili non è però nota con certezza.

([10]) Ricordiamo ancora [18-3] che in ciascun gruppo il primo elemento si differenzia decisamente dagli altri, ed il secondo rappresenta un termine di passaggio fra il primo ed i tre successivi, che hanno invece proprietà molto simili. Questo andamento esprime il fatto che il primo aumento del numero degli elettroni di schermo influisce fortemente sui potenziali di ionizzazione, e di riflesso sulle proprietà chimiche, mentre ciascuno degli aumenti successivi ha effetto sempre meno sensibile.

Nei riguardi di alcuni composti, di particolare importanza per i loro usi industriali, occorre aggiungere qualche ulteriore notizia.

22-5 Ossido di calcio

Si calcola che più di un miliardo di tonnellate di calcare *($CaCO_3$)* vengono ogni anno, nel mondo, impiegate nella fabbricazione dell'ossido di calcio; oltre metà del *CaO* prodotto è usato nell'edilizia, direttamente (calce) o indirettamente (cemento). L'ossido di calcio viene preparato per riscaldamento a circa *800 °C* (in grandissimi forni verticali o rotativi) del carbonato di calcio, che si decompone secondo la reazione

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow \qquad (1)$$

Il riscaldamento del $CaCO_3$ viene fatto con corrente di gas caldi, perché con questo sistema viene trascinata via la CO_2 formatasi, e la (1), che in ambiente chiuso a *800 °C* é una reazione di equilibrio, ha ridotte possibilità di retrocedere ([11]).

Aggiungendo poi H_2O a *CaO (calce viva)* avviene la reazione *(di spegnimento della calce)*

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

L'idrossido di calcio *(calce spenta)* è poco solubile ($K_s^{(25°C)} = 8 \cdot 10^{-6}$), e a seconda della quantità di acqua aggiunta si ottiene una massa più o meno consistente: la calce usata per le malte da costruzione *(grassello)* ha un rapporto molare $1CaO$ a $\sim 9H_2O$; il *latte di calce* usato in molte operazioni industriali (ne incontreremo nel seguito) è invece costituito da una sospensione di $Ca(OH)_2$ in forte eccesso di H_2O.

Durante l'indurimento delle malte da costruzione avvengono numerose e complesse reazioni, fra le quali ricordiamo soltanto quella dovuta alla CO_2 dell'aria:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \uparrow \qquad (2)$$

L'acqua formatasi passa lentamente nell'atmosfera, come vapore, e la calce (morbida) viene trasformata in calcare (duro); la (2) è essenzialmente la reazione inversa della (1).

([11]) La retrocessione della (1) rappresenterebbe, ovviamente, una perdita economica.

22-6 Cemento

L'ossido di calcio è anche un costituente base del cemento ([12]). Nella fabbricazione di questo (circa mezzo miliardo di tonnellate/anno) si parte dal calcare ($CaCO_3$ impuro) e da argilla (caolinite $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ impura); calcare ed argilla vengono polverizzati e riscaldati in forni rotativi di acciaio (rivestiti internamente di materiale refrattario) lunghi anche 100 metri e con diametro di $2 \div 3$ metri, che funzionano a ciclo continuo; essi sono riscaldati per iniezione di gas caldi che creano nel forno un gradiente di temperatura, da $\sim 300\ °C$ ad un estremo (ingresso del materiale) a $\sim 1500\ °C$ all'altro estremo (uscita del materiale).

Durante il periodo di tempo in cui la polvere costituita da calcare ed argilla percorre l'intera lunghezza del forno avvengono reazioni complesse (non tutte esattamente note) costituite principalmente dalla formazione di silicati ed alluminati di calcio (Ca_2SiO_4, $Ca_3Al_2O_6$, etc.), e la polvere, per incipiente fusione, dà luogo alla formazione di globuli duri di materiale detti *clinker*; questi, macinati poi in polvere finissima, costituiscono il *cemento*. La composizione dei diversi tipi di cemento è varia, e per lo più compresa nei seguenti limiti:

CaO	$60 \div 65\%$
SiO_2	$20 \div 25\%$
Al_2O_3	$4 \div 10\%$
Fe_2O_3	$2 \div 5\%$
MgO	$< 5\%$
K_2O , Na_2O	$< 3\%$

Il processo di indurimento del cemento ([13]) è costituito da un insieme di fenomeni e di reazioni difficilmente individuabili singolarmente e non ben note;

([12]) Il cemento fu brevettato nel 1824 dall'inglese J. Aspdin col nome di *cemento Portland* perché aveva l'aspetto di una pietra da costruzione che veniva largamente usata nelle isole Portland. Oggi vengono prodotti cementi con particolari caratteristiche: *idraulici* (induriscono anche sott'acqua), *magnesiaci*, a *lenta presa*, a *presa rapida*, *espansivi* etc., ma la trattazione di questi va oltre gli scopi del nostro corso.

([13]) Il processo di indurimento del cemento dura normalmente molti anni. Esso è preceduto da un breve periodo di *presa* che inizia circa un'ora dopo l'impasto del cemento con l'acqua, e termina dopo circa quattro ore con la formazione di una massa già dura ma che conserva ancora una certa plasticità e penetrabilità.

esso può essere così schematizzato nelle sue grandi linee: in presenza d'acqua i singoli granuli di cemento assorbono H_2O e si rivestono di una pellicola gelatinosa che tende ad unirli fra loro formando una massa continua; l'idrolisi dei silicati di calcio presenti nel cemento rende la fase acquosa alcalina per $Ca(OH)_2$, ed i diversi componenti del cemento reagiscono fra loro, con l'acqua e con l'idrossido di calcio, dando cristalli poco solubili che precipitano formando lentamente una massa durissima, concrezionata. L'impasto di cemento, sabbia, ghiaia e pietrisco prende il nome di *calcestruzzo*.

22-7 Solfato di calcio

Si trova in natura come gesso $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ([14]); questo riscaldato a $120 \div 130\ ^oC$ perde acqua e dà l'emiidrato $(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$ che costituisce il *gesso* usato per lavori di edilizia (pareti prefabbricate, intonaci etc.). Con acqua l'emiidrato si idrata per dare di nuovo il biidrato, in masse dure, compatte; durante questo processo di indurimento la pasta di gesso aumenta il proprio volume e questa proprietà rende il gesso particolarmente adatto per certi usi, come ad esempio *stuccature,* rilevamento di calchi etc.

22-8 Cloruro di calce

Per azione del Cl_2 gassoso, a freddo, sul *latte di calce* $(Ca(OH)_2$ sospeso in acqua*)* si ottiene una mescolanza di cloruro ed ipoclorito di calcio.

$$2(Ca^{2+}(OH^-)_2) + 2Cl_2 \rightarrow Ca^{2+}(Cl^-)_2 + Ca^{2+}(OCl^-)_2 + 2H_2O$$

che va sotto il nome di *cloruro di calce* ([15]).

Il cloruro di calce commerciale, contenente l'eccesso di $Ca(OH)_2$ che non ha reagito durante la preparazione, è usato come imbiancante e disinfet-

---

([14]) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, cristallino, costituisce l'*alabastro gessoso*; più pregiato è invece l'*alabastro calcareo,* che è $CaCO_3$ cristallino (anche il *marmo* è $CaCO_3$ cristallino, ma con grana piuttosto grossa).

([15]) Al cloruro di calce si attribuisce la formula $CaOCl_2$ $\left(Ca\begin{matrix}\diagup OCl \\ \diagdown Cl\end{matrix}\right)$ ad indicare appunto la sua doppia natura di cloruro e di ipoclorito di calcio, in quantità equimolecolari.

tante perché all'aria per azione della CO_2 e dell'acqua (è sufficiente l'umidità dell'aria) si hanno le reazioni:

$$Ca(OH)_2 + Ca(OCl)_2 + 2CO_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2HOCl$$

L'acido ipocloroso si decompone poi (tale decomposizione è favorita dalla luce) formando ossigeno

$$2HOCl \rightarrow 2HCl + O_2$$

e l'acido cloridrico formatosi reagisce con altro acido ipocloroso formando cloro:

$$HCl + HOCl \rightarrow H_2O + Cl_2$$

Ossigeno e cloro nascenti sono fortissimi ossidanti e conferiscono così al cloruro di calce da cui provengono le sopraddette proprietà imbiancanti e disinfettanti. L'elevato contenuto in Cl_2 del cloruro di calce (>30% in peso nel cloruro di calce commerciale) fa sì che esso venga anche usato come sorgente di cloro in alcune lavorazioni industriali.

22 - 9 Solfito acido di calcio

Si prepara per azione della anidride solforosa sul latte di calce

$$Ca(OH)_2 + 2SO_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2$$

e si ottiene un liquido giallastro con forte odore di SO_2.

E' usato in grandi quantità nella fabbricazione della carta.

22 - 10 Carburo di calcio

Scaldando a $\sim 2000\,°C$ ossido di calcio e carbone coke [24-14] si ha la reazione:

$$CaO + 3C \rightarrow CO\uparrow + CaC_2$$

Riscaldando poi in corrente di azoto ($\sim 1100\,°C$) il carburo di calcio così ottenuto, si ottiene la *calciocianammide*

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

La $CaCN_2$ è un fertilizzante (si presenta di color nero per la presenza di carbone) che lentamente, nel terreno, libera ammoniaca (che viene assorbita dal terreno stesso)

$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3 \uparrow$$

Il carbonato di calcio che si forma è utile nei terreni argillosi poveri di calcio. Un notevole uso industriale del carburo di calcio viene fatto per la fabbricazione dell'acetilene $(H-C \equiv C-H)$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

che è materia prima di grande importanza per la produzione di monomeri usati nella fabbricazione (per polimerizzazione) di materiali sintetici: cloruro di vinile $(CH_2 = CHCl)$ per materiali plastici, acrilonitrile $(CH_2 = CHCN)$ per fibre sintetiche, cloroprene $(CH_2 = CH - CCl = CH_2)$ per la gomma sintetica etc.

22 - 11 Solfato di bario

E' un pigmento bianco usato nelle vernici che però ha basso potere coprente; insieme al solfuro di zinco (altro pigmento bianco) ha invece elevato potere coprente e costituisce il *litopone,* pigmento bianco fisso assai usato industrialmente, che si prepara secondo la reazione

$$Ba^{2+}S^{2-} + Zn^{2+}SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow + ZnS \downarrow$$

Il precipitato costituito da $BaSO_4$ e da ZnS viene poi calcinato a $900\ ^oC$ e infine macinato in polvere finissima.

22 - 12 Usi industriali di metalli del secondo gruppo e di loro composti

Fra i metalli del secondo gruppo il magnesio è di gran lunga il più importante per il grande uso che se ne fa nella fabbricazione di leghe leggere contenenti oltre al magnesio i più svariati metalli, in diverse percentuali, a seconda dell'impiego cui la lega è destinata. I metalli (indurenti) che più frequentemente si ritrovano in queste leghe sono l'Al $(2 \div 10\%)$, lo Zn $(0{,}5 \div 3\%)$, il Mn

(0,1 ÷ 2%); quest'ultimo impartisce alle leghe di magnesio una notevole resistenza alla corrosione naturale. E' assai noto l'uso del magnesio per la fabbricazione di lampade a flash per fotografia; il *Mg* ha infatti la proprietà di bruciare in atmosfera di ossigeno, se riscaldato, dando una intensissima luce bianca, ricca di radiazioni ultraviolette ([16]).

La proprietà presentata da *Mg, Ca, Ba* di reagire ad alta temperatura con l'N_2, oltre che con l'O_2, ne ha reso comune l'uso per togliere le ultime tracce di aria entro tubi elettronici ad alto vuoto ([17]).

Il calcio viene usato come deossidante durante la fabbricazione di acciai speciali, come disidratante di solventi organici, come riducente nella preparazione di metalli da loro ossidi etc. *Ca* e *Ba* vengono anche usati in lega col piombo come leghe antifrizione. Il *Be* è usato in alcune leghe speciali: acciai che non danno scintille, leghe *(~ 60% Be ~ 40% Al)* per la fabbricazione di molle per apparecchi di grande precisione ([18]), come *finestra* nei moderni tubi blindati per raggi X; l'assorbimento dei raggi X da parte della materia è funzione crescente della densità elettronica di essa, ed il *Be* $(1s^2\,2s^2)$ è il metallo stabile all'aria che contiene il minor numero di elettroni per unità di volume e quindi che assorbe meno i raggi X.

Accenniamo infine ad alcuni usi, fra i più noti, di composti dei metalli del secondo gruppo: si è già detto dell'uso del *CaO* nelle malte da costruzione e nella fabbricazione del cemento; esso è anche usato nell'addolcimento delle acque dure [19-8], nella caustificazione di Na_2CO_3 per la fabbricazione della *NaOH* [21-7], nella fabbricazione dei vetri, in agricoltura, come disidratante etc.

Il solfito acido di calcio (bisolfito di calcio) è usato nell'industria cartaria per la preparazione della cellulosa dal legno (non resinoso: di faggio, di pioppo); la soluzione solfitica infatti a *120 ÷ 130 °C* disgrega il legno, porta in soluzione la lignina (come acido ligninsolfonico) e consente così di ottenere cellulosa.

([16]) Soltanto zirconio e tantalio danno, per combustione in ossigeno, luce più intensa del magnesio.

([17]) Durante la fabbricazione dei *tubi* elettronici viene posta all'interno di essi una pasticca *(getter)* di *Mg* (o di *Ca* o di *Ba*) che, dopo fatto il vuoto nel *tubo*, viene fatta vaporizzare per riscaldamento; i vapori di *Mg* (o di *Ca*, o di *Ba*) reagiscono con eventuali tracce d'aria ancora presenti $(3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2;\ 2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO)$, eliminandole. Il magnesio che non ha reagito, e che si condensa sulla parete interna del bulbo di vetro, impartisce a questa il noto aspetto speculare.

([18]) Le normali molle sono per lo più costruite con acciai al manganese-silicio, o al cromo-silicio.

Il solfato di magnesio è usato come *carica* ([19]) nella lavorazione del cotone, della seta, della carta; in medicina è usato col nome di *sale inglese* ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Carbonato di bario viene usato nella fabbricazione dei vetri a basso punto di fusione; solfato di bario, oltre che nella fabbricazione di pigmenti bianchi *(litopone)*, e nella carica della carta, specialmente fotografica, viene usato come mezzo di contrasto in radiologia per il suo elevato potere assorbente (dovuto all'elevato numero atomico del *Ba*) nei riguardi dei raggi X ([20]).

Anche in pirotecnica si fa uso di sali di *Ba* e di *Sr* che producono, rispettivamente, colori verdi e rossi.

([19]) Nella fabbricazione di alcuni prodotti, specialmente fibre tessili, carta, saponi, si aggiungono talvolta opportune sostanze per conferire ad essi certe proprietà chimiche o fisiche, o semplicemente per aumentarne la densità: la sostanza aggiunta viene indicata col nome di *carica*.

([20]) Nonostante lo ione Ba^{2+} sia assai tossico, $BaSO_4$ può essere usato per via interna perché poco solubile ($K_s^{(25°C)} = 1 \cdot 10^{-10}$).

23 - Terzo gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del terzo gruppo

Elemento	*B*	*Al*	*Ga*	*In*	*Tl*
Numero atomico	*5*	*13*	*31*	*49*	*81*
Configur. elettr. esterna	$2(s^2p^1)$	$3(s^2p^1)$	$4(s^2p^1)$	$5(s^2p^1)$	$6(s^2p^1)$
Raggio atomico *(Å)*	*0,82*	*1,20*	*1,26*	*1,44*	*1,50*
Raggio ionico $(M^{3+}, Å)$	—	*0,45*	*0,62*	*0,81*	*0,95*
1° potenziale ionizz. *(eV)*	*8,3*	*5,90*	*6,0*	*5,80*	*6,0*
2° potenziale ionizz. *(eV)*	*25,0*	*18,8*	*20,4*	*18,8*	*20,3*
3° potenziale ionizz. *(eV)*	*37,8*	*28,3*	*30,6*	*27,9*	*29,7*
Potenziale elettrochimico standard $M^{3+}/M(V)$	—	*−1,71*	*−0,56*	*−0,49*	$(Tl/Tl^{+} -0,34)$ *+0,72*
Elettronegatività (Pauling)	*2,0*	*1,6*	*1,6*	*1,5*	*1,4*
Temperat. fusione *(°C)*	*2300*	*660,2*	*29,78*	*156,6*	*303,5*
Temperat. ebolliz. *(°C)*	*2550*	*2467*	*2400*	*2000*	*1460*
Calore idratazione *(Kcal/M)*	—	*~1160*	*~1170*	*~1000*	*~1000*
Entalpia di sublimazione *(Kcal/M)*	*130*	*75*	*65*	*55*	*45*

23 - 1 Presenza in natura

Anche gli elementi di questo gruppo, come quelli dei due gruppi precedenti, non sono abbastanza inerti chimicamente da trovarsi in natura allo stato libero e si trovano quindi solo sotto forma di composti: l'*Al* costituisce ~ l'8,2%

della litosfera (1), il *B* ~ il 10^{-3}%, e *Ga, In, Tl,* mediamente, ~ il 10^{-4}%.

Il boro si trova in natura principalmente sotto forma di borati (essenzialmente di *Na, Ca e Mg*) (2); si trova anche, raramente, sotto forma di acido borico (H_3BO_3) in certi *soffioni boraciferi* che sono getti di vapor d'acqua provenienti dal terreno, a temperature di *140 ÷ 200 °C*, che trascinano dal sottosuolo H_3BO_3; *soffioni boraciferi* esistono in Toscana (Larderello).

L'alluminio si trova in grandi quantità, principalmente sotto forma di silicati (3) e di ossido Al_2O_3 (4).

Sali di *Ga, In, Tl,* si trovano per lo più come impurezze (0,01 ÷ 0,1%) nei minerali di *Zn, Al, Cr, Fe* etc.

23 - 2 Preparazione del boro

Tutti gli elementi di questo gruppo possono essere ottenuti da loro composti o mediante riduzione chimica ad alta temperatura (con *K, Na, Mg* etc.) o mediante riduzione elettrolitica di sali fusi.

Così il boro può prepararsi, ad esempio, o per riduzione dell'anidride borica con magnesio

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{(\sim 1000\,°C)} 3MgO + 2B$$

o per elettrolisi di un fuso costituito da B_2O_3 e *KCl*. Una preparazione che fornisce *B* di buona purezza è basata sulla decomposizione termica di certi composti del boro di non elevata stabilità, come BBr_3, BI_3, B_2H_6. Questi, fatti passare allo stato gassoso (700 ÷ 1000 °C) su un filamento di tungsteno riscaldato a ~ *1600 °C* per passaggio di corrente elettrica, si decompongono e depositano sul filamento *B* elementare ($2BBr_3 \rightarrow 2B\downarrow + 3Br_2$).

---

(1) Nella litosfera soltanto O_2 (~50%) e *Si* (~27%) sono presenti in quantità maggiore dell'alluminio.

(2) Ricordiamo il *borace* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), la *boromagnesite* ($2Mg_5B_4O_{11} \cdot 3H_2O$), la *borocalcite* ($CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$).

(3) Ad esempio *feldspati* ($KAlSi_3O_8$), *caolino* ($H_2Al_2(SiO_4)_2H_2O$), che è il costituente principale delle argille, *leucite* ($KAlSi_2O_6$).

(4) Il minerale che contiene l'ossido Al_2O_3 (~50%) è la bauxite; Al_2O_3 puro, cristallizzato è il corindone, incolore; quando i cristalli di corindone sono colorati per impurezze metalliche (ad es. *Ti, Fe, Mn, Cr*) si hanno *rubino, zaffiro, smeraldo d'oriente, topazio d'oriente, ametista d'oriente.*

23 - 3 Produzione industriale dell'alluminio

Assai più importante della produzione del boro è la produzione dell'alluminio, valutabile a circa 8 milioni di tonnellate per anno. Anche l'*Al* può essere ottenuto, in modo analogo al *B*, per riduzione chimica di suoi composti (a *700 °C*: $AlCl_3 + 3K \rightarrow 3KCl + Al$), ma una tale preparazione, antieconomica, non ha interesse pratico.

L'unico procedimento oggi in uso per la produzione industriale dell'alluminio è quello della elettrolisi dell'ossido Al_2O_3 ([5]) *(allumina)* disciolto in sali fusi. Tale procedimento può essere scisso in due parti: estrazione e purificazione di Al_2O_3 dalla bauxite, successiva elettrolisi dell'Al_2O_3.

Preparazione di Al_2O_3 (puro)

Le bauxiti naturali sono di composizione largamente variabile:

40 ÷ 60% di Al_2O_3	(ossido a carattere anfotero)
12 ÷ 30% di H_2O	(chimicamente legata)
7 ÷ 30% di Fe_2O_3	(ossido a carattere basico)
1 ÷ 15% di SiO_2	(ossido a carattere acido: anidride silicica o *silice*)
3 ÷ 4% di TiO_2	(ossido a carattere basico)
< 0,5%	impurezze varie.

A seconda della composizione della bauxite impiegata può essere conveniente usare un procedimento piuttosto che un altro per isolare l'allumina dal minerale: noi descriveremo il procedimento più usato (processo Bayer) che consiste nel trattare la bauxite con soluzione concentrata di *NaOH* (*~ 45%*) in autoclavi *(10 ÷ 15 atm)* riscaldate a vapore *(160 ÷ 180 °C)* e con funzionamento continuo.

([5]) I primi brevetti per la preparazione di *Al* per elettrolisi di Al_2O_3 sciolta in criolite risalgono al 1886 (P. V. Héroult, C. M. Hall). Non si è ancora riuscito a realizzare un processo economicamente conveniente per la estrazione dell'*Al* da minerali che lo contengono sotto forma di silicati, che si trovano in natura in quantità enormi.

Trattando con $NaOH$ la bauxite passano in soluzione Al_2O_3 ed SiO_2, ma non Fe_2O_3 e TiO_2; l'ossido Al_2O_3, anfotero, passa in soluzione come alluminato di sodio, secondo la reazione ([6])

$$Al_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- \qquad (1)$$

e la silice, che è un ossido acido, passa in soluzione secondo la reazione

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow SiO_3^{2-} + H_2O$$

Dalla soluzione che contiene silicato (SiO_3^{2-}) ed alluminato $(Al(OH)_4^-)$ di sodio, precipitano poi silico-alluminati di sodio insolubili, come ad esempio:

$$Na^+Al(OH)_4^- + 3SiO_3^{2-} + H_2O \rightarrow NaAlSi_3O_8 \downarrow + 6OH^-$$

Pertanto dopo il trattamento della bauxite con idrato di sodio, Fe_2O_3 e TiO_2 non sono passati in soluzione (sono ossidi a carattere basico), SiO_2 è passato in soluzione ma successivamente è precipitato come silicoalluminato di sodio, e la soluzione contiene quindi soltanto alluminato di sodio (e $\sim 0{,}1 \div 0{,}5\%$ di impurezze varie solubili).

A questo punto viene separato il precipitato (costituito da $TiO_2 + Fe_2O_3 + NaAlSi_3O_8$) ([7]), e la soluzione di alluminato viene idrolizzata a $50\ ^oC$ per diluizione (cioè per diminuzione della $[OH^-]$):

$$Al(OH)_4^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + OH^-$$

Durante tale operazione circa i 2/3 dell'alluminio contenuto nella soluzione sotto forma di alluminato precipitano come $Al(OH)_3$; successivamente si filtra, si separa l'$Al(OH)_3$, e la soluzione, dopo concentrazione per evaporazione a

---

([6]) La (1) talvolta viene scritta

$$Al_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2AlO_2^- + H_2O$$

ammettendo così che in soluzione esista lo ione metalluminato AlO_2^-; in realtà nelle nostre condizioni sperimentali ($NaOH$ concentrata) non esiste lo ione AlO_2^- ma la sua forma idrata $Al(OH)_4^-$.

([7]) Tale precipitato è indicato col nome di *fanghi rossi*, dal colore impartito alla massa dall'Fe_2O_3.

caldo, torna in ciclo. Successivamente l'idrossido di alluminio, riscaldato a $\sim 1200\,°C$ in forni rotativi, perde acqua e dà Al_2O_3 (puro a $\sim$ 99,5%)

$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \uparrow$$

L'*allumina* così ottenuta è il prodotto di partenza per la preparazione elettrolitica dell'alluminio.

Elettrolisi di Al_2O_3.

L'elettrolisi viene effettuata a $\sim 960\,°C$ su un fuso costituito da *criolite* ([8]) (80-85%), fluoruro di calcio (5-7%), fluoruro di alluminio (5-7%) ed allumina (3-8%).

Il fuso è contenuto in celle di elettrolisi costituite da casse di acciaio della capacità di $10 \div 15\ m^3$ ciascuna, rivestite all'esterno con materiale refrattario e all'interno con lastre di grafite o di carbone grafitato [24-14] che funzionano da catodo (fig. 1); gli anodi, costituiti anch'essi da barre di carbone grafitato,

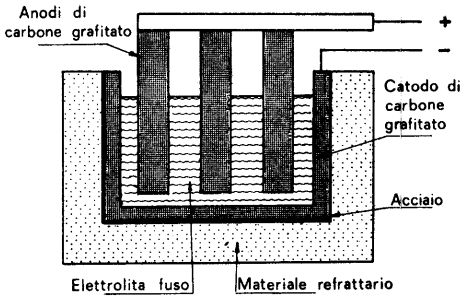


Fig. 1 — Schema di cella per l'elettrolisi dell'alluminio.

scendono dall'alto e pescano nel fuso fino a pochi cm. dal fondo della cella (cioè dal catodo). L'elettrolisi viene condotta con differenza di potenziale di $\sim 4{,}5\ V$ e con intensità di corrente che nei moderni tipi di celle arriva a

([8]) La criolite (Na_3AlF_6) è un minerale che si trova soltanto in Groenlandia; essa si prepara anche artificialmente trattando una soluzione alcalina di alluminato di sodio con acido fluoridrico:

$$Na^+Al(OH)_4^- + 2(Na^+OH^-) + 6HF \rightarrow Na_3AlF_6 \downarrow + 6H_2O$$

(L'HF è indicato in forma indissociata perché è un acido debole: $K^{(25°C)} \cong 5 \cdot 10^{-4}$).

150.000 A (9). L'elettrolita viene fuso e mantenuto fuso durante l'elettrolisi *(940-980 °C)* col calore sviluppato dal passaggio della corrente attraverso di esso (effetto Joule). Durante l'elettrolisi, al catodo si produce alluminio che si raccoglie sul fondo della cella (densità $_{Al\ (960°C)} = 2{,}3\ g/cc$; densità $_{fuso\ (960°C)} = 2{,}1\ g/cc$) da cui fuoriesce mediante opportune canalizzazioni, ed all'anodo si produce ossigeno; questo, alla temperatura di $\sim 1000\ °C$, reagisce col carbone che costituisce l'anodo e dà ossido di carbonio *CO* [24-5]. Per ogni Kg di *Al* che si produce si consumano $\sim 0{,}5\ Kg$ del carbone anodico e *16-18 Kw/h* di energia elettrica.

I processi elettrochimici agli elettrodi non sono noti con certezza, ed esistono dubbi se alluminio ed ossigeno si formino per scarica diretta degli ioni Al^{3+} ed O^{2-}

Anodo) $3O^{2-} \rightarrow 3O + 6e\ ;\quad (3O + 3C \rightarrow 3CO\uparrow)$

Catodo) $2Al^{3+} + 6e \rightarrow 2Al$

Processo globale $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3O\ ;\quad (3O + 3C \rightarrow 3CO\uparrow)$

oppure come prodotti di processi elettrodici secondari conseguenti alla scarica degli ioni Na^+ ed F^-, presenti nel fuso (10):

Anodo) processo primario $6F^- \rightarrow 6F + 6e$
» second. $6F + Al_2O_3 \rightarrow 2AlF_3 + 3O\ ;\quad (3O + 3C \rightarrow 3CO\uparrow)$

Catodo) processo primario $6Na^+ + 6e \rightarrow 6Na$
» second. $6Na + 2AlF_3 \rightarrow 6NaF + 2Al$

Processo globale $Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3O\ ;\quad (3O + 3C \rightarrow 3CO\uparrow)$

Purificazione dell'alluminio.

L'alluminio ottenuto con la descritta elettrolisi è puro al 99,6 - 99,9%; e per ottenerlo più puro (fino al 99,995%) se ne esegue la raffinazione elettrolitica [15-10]. Questa ha luogo in una cella rivestita internamente di materiale

(9) Nei più moderni impianti la corrente continua necessaria all'elettrolisi è ottenuta con diodi raddrizzatori al germanio o al silicio le cui rese sono di circa il 97%.

(10) Si ricordi (nota 16 di [15-6]) che la serie di potenziali standard riportati in tab. 1 di [14-14], valida per soluzioni acquose, perde validità per i sali fusi; per questi non disponiamo, oggi, di analoghe serie di potenziali.

refrattario e mantenuta a *750 °C*, nella quale sono contenuti tre strati liquidi sovrapposti; quello sul fondo del recipiente è costituito da lega fusa *Cu/Al* (*33% Cu*; $d^{(750°C)} = 3{,}1\ g/cc$), quello intermedio da un *fuso* di criolite e cloruro di calcio (al *50%*; $d^{(750°C)} = 2{,}7\ g/cc$), e quello superiore da alluminio purissimo fuso ($d^{(750°C)} = 2{,}4\ g/cc$); la lega *Cu/Al* costituisce l'anodo (l'alluminio in essa presente è l'alluminio da purificare), e lo strato di alluminio purissimo il catodo della cella elettrolitica.

Durante l'elettrolisi passa in soluzione l'alluminio contenuto nella lega che costituisce l'anodo, ma non il rame; nemmeno ferro e silicio che costituiscono in pratica le uniche impurezze dell'alluminio passano in soluzione, perché tali elementi, come il rame, sono, nelle condizioni sperimentali a cui si opera, più nobili dell'alluminio stesso. L'alluminio passato in soluzione nel fuso come Al^{3+} si scarica poi sul catodo costituito da alluminio purissimo.

La lega anodica viene rifornita con continuità di alluminio fuso da purificare, e l'alluminio purissimo separato al catodo viene portato fuori della cella a opportuni intervalli di tempo: il processo di raffinazione è pertanto continuo. Durante l'elettrolisi la lega liquida *Cu/Al* va arricchendosi progressivamente in *Fe* e in *Si* (impurezze dell'*Al* che non passano in soluzione), e allorché il tenore di queste arriva attorno al 10% si forma una lega *Fe/Al/Cu/Si* che si separa allo stato solido e viene asportata.

L'alluminio più puro finora prodotto per via elettrolitica (99,9999%) è stato ottenuto per raffinazione di *Al* al 99,99% impiegato come anodo in una cella funzionante a *35 °C*, con elettrolita costituito da alluminio trietile ($Al(C_2H_5)_3$) e fluoruro di sodio.

23 - 4 Proprietà generali del gruppo

Gli atomi del 3° gruppo hanno dimensioni minori dei corrispondenti atomi del 2° gruppo (fig. 2 di [18-1]) e gli elettroni risultano quindi più fortemente legati ai nuclei; una tale situazione fa prevedere che passando dal 2° al 3° gruppo si accentuino le proprietà nonmetalliche e si attenuino quelle metalliche.

La struttura elettronica esterna s^2p ($\boxed{\uparrow\downarrow|\uparrow|\ \ |\ \ }$) e gli elevati valori del potenziale di seconda e di terza ionizzazione (tab. 1) potrebbero far ritenere che gli elementi di questo gruppo presentino essenzialmente valenza (ionica o covalente) +1, mentre in realtà il valore più frequente di essa è +3.

La ragione di ciò, analogamente a quanto visto per il secondo gruppo, va ricercata nel fatto che la bassa energia di promozione di un elettrone *s* in un

orbitale p rende agevole la ibridizzazione sp^2 nella formazione di composti degli elementi di questo gruppo ([11]).

L'esistenza di composti, instabili, in cui tali elementi presentano numero di ossidazione $+2$ non è certa; esistono invece composti con numero di ossidazione $+1$, ma soltanto quelli del Tl^+ (l'elemento più metallico del gruppo) sono stabili.

A causa dei bassi valori della elettronegatività, gli elementi del terzo gruppo, come quelli del primo e del secondo, non presentano numeri di ossidazione negativi.

Il boro (dimensioni atomiche minori e potenziali di ionizzazione più elevati) è l'elemento del gruppo per il quale può prevedersi il comportamento meno metallico, cioè la possibilità di dar luogo nei suoi composti ai più forti legami covalenti ([12]); questa previsione è confermata dal comportamento chimico del boro, del quale non si conosce la forma ionica perché nessun elemento è sufficientemente elettronegativo per staccare elettroni dall'atomo B. Viceversa, data la bassa energia di ibridizzazione del B (qualche decina di $Kcal/M$), esso si ibridizza facilmente per dare legami covalenti; lo stesso fluoruro di boro, nonostante il fluoro abbia il più elevato valore di elettronegatività (fig. 3 di [18-3]), è una molecola essenzialmente covalente.

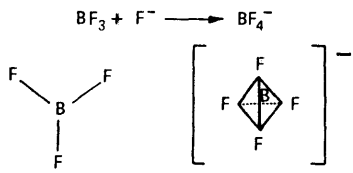
Aggiungiamo subito una importante osservazione riguardante il comportamento chimico del boro, che poi estenderemo anche ad altri elementi del gruppo: nei suoi composti, tutti tricovalenti, l'atomo B ha 6 elettroni sullo strato elettronico esterno e perciò tende ad assumerne altri 2 per raggiungere lo stato di massima stabilità rappresentato dalla configurazione di ottetto [2-1].

Dal punto di vista delle proprietà chimiche ciò significa che l'atomo B tende a coordinare un altro atomo o ione o gruppo atomico che abbia la possibilità di fornirgli un lone pair (nota 28 di [2-7]). Così facendo esso impegna un quarto orbitale di legame oltre i tre ibridizzati sp^2, e fra questi quattro orbitali si produce una nuova ibridizzazione sp^3 nella quale essi non sono più su uno stesso

([11]) I tre orbitali ibridizzati sp^2 si trovano su uno stesso piano, sono orientati verso i vertici di un triangolo equilatero e quindi sono a 120° uno dall'altro (fig. 2 di [2-8]).

([12]) Analogo comportamento si è visto per il primo elemento di ciascuno dei gruppi precedenti: *Li* (primo gruppo), *Be* (secondo gruppo).

piano (come in sp^2) ma sono orientati verso i quattro vertici di un tetraedro (fig. 2 di [2-8]) nel cui centro si trova l'atomo B. Così, ad esempio, trattando fluoruro di boro (molecola piana, triangolare) con ioni F^-, si forma lo ione fluoborico BF_4^-, costituito da un tetraedro con l'atomo B al centro ed i quattro atomi F ai vertici:



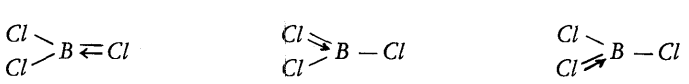
Il boro manifesta il comportamento ora descritto soltanto con atomi o gruppi coordinati di ridotte dimensioni, perché essendo l'atomo B assai piccolo non è in grado di coordinare attorno a sé quattro atomi (o gruppi atomici) di dimensioni molto maggiori delle proprie ([13]). Nel caso dell'Al, invece, che ha raggio atomico maggiore del B (tab. 1), esistono AlF_4^-, $AlCl_4^-$, $Al(OH)_4^-$ etc.

Va inoltre notato che in ogni gruppo gli elementi successivi al primo $(n \geqq 3)$ dispongono per la formazione di legami anche di orbitali d ([14]), e pertanto possono dare composti nei quali il singolo atomo lega fino a sei gruppi con sei legami ibridizzati sp^3d^2 (fig. 2 di [2-8]), disposti ad ottaedro (ad es. lo ione AlF_6^{3-}).

L'alluminio, che segue il boro nel gruppo e che ha raggio atomico maggiore e potenziali di ionizzazione minori, manifesta proprietà metalliche (dà composti

---

([13]) Così ad esempio non esiste BCl_4^-; però la tendenza del B a completare l'ottetto è tale che la struttura del BCl_3 è descritta dalle tre forme risonanti equivalenti



in ognuna delle quali uno degli atomi Cl è legato all'atomo B con un legame covalente (regolare) e con un legame dativo (supplementare).

([14]) Si ricordi [1-6] che gli orbitali d corrispondono al valore $l = 2$ del numero quantico angolare, e che i valori possibili di l sono legati a quelli del numero quantico principale n dalla relazione [1-5] $l = 0, 1, 2, \ldots, (n - 1)$; pertanto in un atomo potranno esistere orbitali d (di bassa energia) solo se esistono elettroni con $n \geqq 3$.

ionici) e nonmetalliche (dà composti covalenti): è un elemento con proprietà anfotere. L'unico sale solido in cui è certamente presente lo ione Al^{3+} è il perclorato di alluminio $Al^{3+}(ClO_4^-)_3$; già nel cloruro di alluminio, invece, la percentuale di legame covalente è così elevata che $AlCl_3$ fuso non conduce la corrente elettrica.

Se $AlCl_3$ viene posto in acqua, l'elevato valore della energia di idratazione dello ione Al^{3+} (tab. 1) provoca la ionizzazione della molecola $AlCl_3$ e si formano ioni alluminio idratati, oltre naturalmente a ioni Cl^-. Se dalla soluzione acquosa di cloruro di alluminio si fa cristallizzare il sale, esso non cristallizza né come $Al^{3+}(Cl^-)_3$, né come molecola $AlCl_3$; si ottiene un sale in cui sono presenti ioni alluminio idratati e ioni Cl^-: $Al(H_2O)_6{}^{3+}(Cl^-)_3$; lo ione $Al(H_2O)_6{}^{3+}$ è così stabile che riscaldando il sale si ha decomposizione e non semplicemente eliminazione di H_2O [23-6].

Il comportamento dell'$AlCl_3$ può considerarsi usuale per i sali di alluminio, che sono covalenti se anidri e ionici se idratati.

Un regolare ulteriore aumento del carattere metallico si ha continuando a *scendere* lungo il gruppo, passando cioè al *Ga, In, Tl,* che danno infatti ioni M^{3+} e ioni M^+ ([15]). Mentre il *Ga* presenta ancora comportamento anfotero, il *Tl* monovalente ha soltanto comportamento metallico: *TlOH* è una base forte ed i sali del Tl^+ con acidi deboli (ad es. $CH_3-COOTl$) si idrolizzano in acqua, impartendo alla soluzione reazione basica ([16]).

* * *

Illustrate le proprietà generali degli elementi del 3° gruppo, consideriamo ora alcuni fra i loro più importanti composti.

([15]) Si ottengono composti monovalenti instabili anche nel caso dell'alluminio: a $\sim 1000\,°C$ facendo passare $AlCl_3$ gassoso su *Al* si ha la reazione $AlCl_3 + 2Al \rightarrow 3AlCl$; *AlCl* si decompone però rapidamente dando *Al* (il procedimento è stato suggerito per ottenere *Al* di elevatissima purezza). Aggiungiamo che alcune evidenze sperimentali sarebbero a favore dell'esistenza di composti contenenti Ga^{2+}, In^{2+}, Tl^{2+}; tuttavia anche ammettendo tale stato di valenza, esso in ogni caso sarebbe assai poco stabile e darebbe luogo alla disproporzione $2M^{2+} \rightarrow M^+ + M^{3+}$.

([16]) In soluzione acquosa è più stabile lo ione Tl^+ che quello Tl^{3+}; quest'ultimo infatti è notevolmente ossidante ($E_0 = 1{,}25\,V$), e tende a ridursi a ione Tl^+.

23 - 5 Composti del boro

e viene indicato col nome di anidride borica. B_2O_3 può essere più convenientemente preparato per disidratazione (a $\sim 300\ ^oC$) dell'H_3BO_3 solido, cioè mediante la reazione inversa della (2).

Acido borico può ottenersi, anche industrialmente, per acidificazione di una soluzione di borace

$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

L'acido borico è solido, poco solubile in acqua a freddo (a $0\ ^oC$ 2,6%), molto più a caldo (a $100\ ^oC$ 28,7%); è un acido debole ($K_1^{(25^oC)} = 6{,}4 \cdot 10^{-11}$) ([18]).

Facendo cristallizzare metaborato di sodio da soluzioni acquose di acqua ossigenata, si separa metaborato di sodio monoperossiidrato-triidrato, commercialmente noto come *perborato* ([19]).

$$Na^+BO_2^- + H_2O_2 + 3H_2O \rightarrow NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O \downarrow$$

Borani.

Per riduzione, in ambiente etereo, di BCl_3 con LiH, si ottiene tutta una serie di composti idrogenati del boro, da B_2H_6 (diborano) fino a $B_{10}H_{14}$ (decaborano); non si conosce BH_3.

I borani sono composti strutturalmente assai complessi, nei quali esistono più orbitali di legame che elettroni (molecole povere di elettroni); infatti se il B_2H_6 si pensa per un istante come unione di due gruppi BH_3 non si vede come questi possano legarsi fra loro, dato che tutti gli elettroni in essi esistenti sono già impegnati nei legami $B-H$.

Possono poi esistere *poli* acidi, ottenuti per eliminazione di x molecole H_2O da y molecole di acido: ad es. eliminando 5 molecole H_2O da 4 di H_3BO_3, si ottiene acido *tetraborico*

$$4H_3BO_3 \rightarrow 5H_2O + H_2B_4O_7$$

Ricordiamo che il sale sodico, idrato, dell'acido tetraborico costituisce il minerale *borace* (nota 2).

([18]) Meno debole è l'acido tetraborico ($H_2B_4O_7$) per il quale $K_1 = \sim 10^{-4}$. L'acido fluorobico HBF_4 è un acido forte.

Recenti dati sperimentali farebbero ritenere che nelle soluzioni di borati esista lo ione $B(OH)_4^-$; pertanto si potrebbe ipotizzare che il debole carattere acido dell'H_3BO_3 fosse dovuto non alla dissociazione $H_3BO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2BO_3^-$, ma all'idrolisi $B(OH)_3 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+ + B(OH)_4^-$.

([19]) Talvolta il perborato viene considerato come sale sodico idrato di un acido perossiborico HBO_3 ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$), ma ciò non è esatto.

Si ammette che nel diborano esista un legame particolare fra i due atomi di boro, costituito da due orbitali (fig. 2) ciascuno dei quali comprende un elettrone di uno dei due atomi di boro ed un elettrone di un atomo di idrogeno; la particolarità di questo tipo di orbitali *(orbitali a banana)* è che ciascun orbitale lega tre atomi: due di boro ed uno di idrogeno

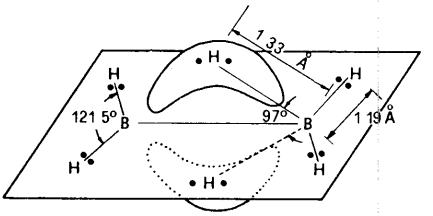
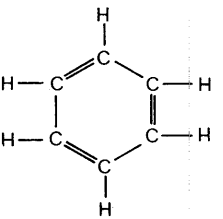
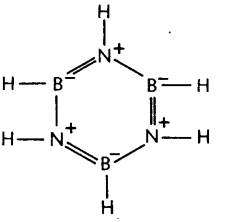


Fig. 2 — Struttura della molecola di diborano.

Questa struttura della molecola B_2H_6 ([20]) è quella che meglio si accorda con la teoria del legame chimico e con il comportamento chimico del diborano.

Composti assai interessanti dà il boro con l'azoto: ricordiamo il *borazolo* *($N_3B_3H_6$)*, liquido, detto *benzene inorganico* ([21]) perché le analogie di struttura elettronica fra le due molecole





fanno sì che borazolo e benzene abbiano molte proprietà (*aromatiche* [30-7]) comuni, dovute alla presenza di elettroni di legame delocalizzati [2-10].

([20]) Il piano degli *orbitali a banana* (Fig. 2) è perpendicolare al piano degli orbitali che legano ciascun atomo *B* agli altri due atomi *H*.

([21]) Si prepara per reazione del diborano con ammoniaca a $\sim 200\,°C$: $3B_2H_6 + 6NH_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2N_3B_3H_6 + 12H_2$.

23 - 6 Composti dell'alluminio

Le proprietà che più caratterizzano il comportamento chimico di questo elemento e dei suoi composti sono: l'elevato potere riducente del metallo, che si manifesta sia su specie in soluzione che su specie allo stato solido, la notevole facilità a formare composti covalenti e il netto carattere anfotero.

L'alluminio dovrebbe ridurre lo ione H_3O^+ sia in soluzione acida che neutra o basica,

$$2Al + 6H_3O^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 6H_2O + 3H_2\uparrow \qquad E_{0\,Al^{3+}/Al} = -1{,}71\ V$$

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 3H_2\uparrow \qquad E_{0\,Al(OH)_4^-/Al+4OH^-} = -2{,}3\ V$$

ma nonostante tali valori fortemente negativi dei suoi potenziali standard l'alluminio non sposta idrogeno dall'H_2O perché la sua superficie è *passivata* [15-16], cioè ricoperta da un velo di ossido (Al_2O_3) sottilissimo ed aderentissimo; tale ossido che ha proprietà anfotere, si scioglie negli acidi forti ([22]) e nelle basi forti ma non nell'acqua, e pertanto in acqua l'alluminio è assai stabile.

Il composto dell'alluminio per noi più significativo è l'idrossido, $Al(OH)_3$, dal quale possono prepararsi, per le sue proprietà anfotere [12-6] illustrate nella (3) ([23]), alluminati (4) e sali di alluminio (5):

$$\underset{(sali\ di\ Al)}{Al(H_2O)_6^{3+}} \underset{}{\overset{(3H_3O^+)}{\rightleftarrows}} Al(OH)_3 \underset{}{\overset{(OH^-)}{\leftrightarrows}} \underset{(alluminati)}{Al(OH)_4^-} \qquad (3)$$

cioè

$$Na^+OH^- + Al(OH)_3 \rightarrow Na^+Al(OH)_4^- \qquad (4)$$

$$3(H_3O^+Cl^-) + Al(OH)_3 \rightarrow Al(H_2O)_6^{3+}\,(Cl^-)_3 \qquad (5)$$

([22]) Notiamo che l'alluminio non reagisce in soluzione di acidi ossidanti (ad es. HNO_3) perché l'acido stesso mantiene in tal caso la passivazione della superficie dell'alluminio.

([23]) Se $Al(OH)_3$ si comporta da acido *(acido alluminico)*, dà luogo alla formazione di alluminati, se da base *(idrossido di alluminio)* alla formazione di sali di alluminio.

Riscaldando $Al^{3+}(H_2O)_6(Cl^-)_3$, ottenuto portando a secco una soluzione acquosa di $AlCl_3$ [23-4], non si ha semplice disidratazione ([24]), ma decomposizione del sale

$$2Al(H_2O)_6{}^{3+}\,(Cl^-)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl\uparrow + 9H_2O\uparrow$$

mentre riscaldando $Na^+Al(OH)_4^-$ si ottiene il meta alluminato:

$$Na^+Al(OH)_4^- \rightarrow Na^+\,AlO_2^- + 2H_2O\uparrow$$

Accenniamo ancora ad una caratteristica serie di sali doppi, di cui quelli contenenti *Al* erano noti fin dall'antichità col nome di *allumi.*

Essi hanno formula generale $M_2^+(SO_4^{2-})\cdot M_2^{3+}(SO_4^{2-})_3\cdot 24H_2O$, che si preferisce però scrivere $M^+M^{3+}(SO_4^{2-})_2\cdot 12H_2O$, ove M^+ è un catione monovalente (per lo più Na^+, K^+, NH_4^+, Tl^+ . . .) ed M^{3+} un catione trivalente (per lo più Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}). Nonostante il nome, non tutti gli allumi contengono *Al*: ad esempio

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(allume di cromo e potassio)
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(allume di ferro e potassio)
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(allume di potassio) ([25])

Ricordiamo infine che numerosi sono i composti organici dell'alluminio covalente, del tipo, ad esempio, $Al(CH_3)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(C_2H_5)F_2$ etc.

23-7 Usi degli elementi del terzo gruppo e di alcuni loro composti

Il boro elementare ha attualmente pochi usi e viene principalmente adoperato, in piccole quantità, per migliorare la tempera degli acciai ($\sim 10^{-3}\%$ di boro).

([24]) Per ottenere $AlCl_3$ anidro è necessario operare con reazione diretta:

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3 \quad .$$

([25]) Gli allumi che contengono *Al* vengono chiamati semplicemente *allumi*; quindi *allume di potassio,* e non allume di alluminio e potassio.

E' però possibile che il boro acquisti importanza nel campo dell'elettronica e dell'ottica; dell'elettronica perché ha proprietà di semiconduttore [2-15], dell'ottica perché è trasparente ai raggi infrarossi; allorché sarà possibile disporre di *B* alle elevatissime purezze richieste per queste applicazioni, specialmente elettroniche (impurezze $\sim 10^{-9}\%$), l'alta resistenza alla ossidazione e la possibilità di sopportare temperature assai elevate potrebbero rendere vantaggioso l'uso del *B* nella fabbricazione di transistors e nell'ottica infrarossa.

Fra i composti del boro hanno usi pratici essenzialmente i borati e l'acido borico; il *borace* ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) è usato nella concia delle pelli e nella fabbricazione di vetri d'ottica (al borosilicio) con bassi coefficienti di dilatazione e con opportuni indici di rifrazione; il *perborato* ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) è oggi usato in grande quantità come additivo alle polveri detersive, come detersivo esso stesso, e nella fabbricazione di *saponi secchi.* Borati sono anche usati nei trattamenti antipirici di molte fibre, come batteriostatici, fungistatici etc. Usi di blando disinfettante ha l'acido borico in medicina.

Ben più notevoli di quelli del boro sono gli usi pratici dell'alluminio: fra questi predomina la fabbricazione di leghe leggere usate nella costruzione di aerei, veicoli, navi, strutture, e dei più disparati pezzi di fonderia. Fra le leghe più note ricordiamo: *idronalio* ($3 \div 12\%$ *Mg*), *magnalio* ($15 \div 30\%$ *Mg*), *duralluminio* ($2 \div 5\%$ *Cu*; $0{,}2 \div 2\%$ *Mg*; $0{,}2 \div 1{,}2\%$ *Mn*; $0{,}5 \div 1\%$ *Si*), *silumin* (13% *Si*), *anticorodal* (2% *Si*).

Altro notevole uso dell'alluminio purissimo (*raffinal*: 99,995%) è la fabbricazione di conduttori elettrici leggeri; infatti benché la conducibilità dell'alluminio sia circa il 60% di quella del rame, la forte differenza fra la densità dei due metalli ($d_{Al} = 2{,}70$; $d_{Cu} = 8{,}92$ *g/cc*) fa sì che a parità di conducibilità i cavi di alluminio pesino circa la metà di quelli di rame.

La elevata entalpia di formazione dell'Al_2O_3 dagli elementi ($\Delta H_f^0 = -385$ *Kcal/M*) oltre a consigliare l'uso dell'*Al* nella preparazione ad elevata temperatura di molti metalli dai loro ossidi, ha dato origine ad un particolare metodo, detto *alla termite,* per la saldatura autogena *in loco* di grosse parti in acciaio. Col nome di *termite* si indica una miscela di piccoli granuli di Fe_2O_3 e di *Al*: questa, scaldata in un punto con fiamma ossidrica o in altro modo, dà inizio alla reazione

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe_{\text{(liquido)}} + 385\ Kcal$$

che prosegue poi spontaneamente e che è tanto esotermica da portare in breve tempo la massa fin verso i *2000-2500* °*C*. Pertanto se si ricoprono con una opportuna quantità di termite le parti in acciaio da saldare (ad es. le estremità,

quasi a contatto, di due rotaie), queste vengono riscaldate, a reazione iniziata, fino a incipiente fusione, ed il ferro fuso che proviene dalla combustione della termite completa l'opera creando l'intimo contatto delle parti da saldare.

Fra i tanti usi dell'*Al* ricordiamo le *vernici all'alluminio,* costituite da polvere finissima ([26]) di *Al* sospesa in adatti liquidi, e la *carta di alluminio* (fogli sottilissimi di *Al*) usata per involucri di merci, per lo più alimentari.

Ricordiamo infine alcuni usi pratici di composti dell'*Al*: l'allume (o il solo $Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) è usato come mordente ([27]) nella colorazione di fibre tessili e come impermeabilizzante; $AlCl_3$ è usato nella preparazione di catalizzatori impiegati nella fabbricazione di materiali plastici (politene). Un particolare cenno meritano gli alluminioalchili (ad es. $Al(CH_3)_3$: trimetilalluminio) sia come reattivi in molte sintesi organiche che come combustibili nei missili; questi particolari combustibili (che sarebbero economici se prodotti in grandi quantità) potrebbero acquistare notevole importanza nel futuro.

Assai ridotti sono gli usi pratici di *Ga, In, Tl.* Il *Ga* è l'elemento che per la sua bassissima tensione di vapore si conserva liquido nel più ampio intervallo di temperatura ($\sim 2400\ ^\circ C$, tab. 1) a partire da quella ambiente; per questa sua proprietà viene usato (non frequentemente) come liquido termometrico, in contenitori di quarzo, da $\sim 40\ ^\circ C$ a $\sim 1000\ ^\circ C$, e come liquido di raffreddamento in apparati funzionanti ad elevate temperature.

L'indio ed il tallio sono usati come *impurezze* nei semiconduttori estrinseci [2-15]; l'*In* è l'unico metallo che, fuso, *bagna* ogni superficie con cui sia a contatto; perciò è in grado, raffreddandosi, di saldare fra loro vetro, quarzo, porcellana, metalli etc.

([26]) Un metodo usato industrialmente per ottenere polveri metalliche assai fini è di colpire con un getto di gas inerte compresso una sottile colata di metallo fuso *(atomizzazione).*

([27]) Si dà il nome di *mordente* a sostanze (acidi tannici, sali di *Al,* di *Fe,* di *Cr*) adatte a fissare il colore nei tessuti; l'azione mordente dei sali di alluminio è dovuta al fatto che provocandone opportunamente l'idrolisi (dopo aver imbevuto con una soluzione di essi la fibra) si deposita nell'interno della fibra $Al(OH)_3$ che successivamente, con la soluzione contenente il colorante organico, dà *lacche* colorate, insolubili, che permeano tutta la fibra.

24 - Quarto gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del quarto gruppo

Elemento	*C*	*Si*	*Ge*	*Sn*	*Pb*
Numero atomico	*6*	*14*	*32*	*50*	*82*
Configur. elettr. esterna	$2(s^2p^2)$	$3(s^2p^2)$	$4(s^2p^2)$	$5(s^2p^2)$	$6(s^2p^2)$
Raggio atomico *(Å)*	*0,77*	*1,11*	*1,22*	*1,40*	*1,48*
Raggio ionico $(M^{4+}, Å)$	—	—	*0,53*	*0,71*	*0,84*
1° potenziale ionizz. *(eV)*	*11,3*	*8,2*	*8,1*	*7,3*	*7,4*
2° potenziale ionizz. *(eV)*	*24,4*	*16,3*	*15,9*	*14,5*	*15,0*
3° potenziale ionizz. *(eV)*	*47,9*	*33,5*	*34,1*	*30,5*	*32,0*
4° potenziale ionizz. *(eV)*	*64,5*	*45,1*	*45,5*	*31,4*	*42,1*
Potenziale elettrochimico standard $M^{2+} / M(V)$	—	—	—	*−0,136*(1)	*−0,126*(1)
Elettronegatività (Pauling)	*2,5*	*1,8*	*1,8*	*1,8*	*1,8*
Temperat. fusione *(°C)*	*>3500*	*1410*	*937,4*	*231,9*	*327,5*
Temperat. ebolliz. *(°C)*	*4800*	*2355*	*2830*	*2260*	*1744*
Entalpia di sublimazione *(Kcal/M)*	*171* (diamante)	*105*	*89*	*72*	*46*

24 - 1 Presenza in natura

Degli elementi di questo gruppo soltanto il *C* (0,1% della litosfera) si trova in natura allo stato elementare, sotto due forme allotropiche (2): dia-

(1) $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,15\ V$; $E^0_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = \sim 1,7\ V$.
(2) *Allotropiche* si dicono forme cristalline diverse di una stessa specie chimica.

mante ([3]) e grafite; esso si trova ancora, in alte concentrazioni, nei carboni fossili

Antracite	90-95%	di carbonio
Carboni bituminosi (Litantrace)	75-90%	» »
Ligniti	65-75%	» »
Torbe	55-65%	» »

Combinato, il *C* si trova in un numero straordinariamente grande di composti: di essi pochissimi, ma assai diffusi, sono di natura inorganica (carbonati sulla terra ([4]), CO_2 nell'aria), tutti gli altri sono di natura *organica* ([5]). Questi ultimi sono sempre di origine biologica, siano essi asfalti, idrocarburi gassosi, petroli (che si ritengono prodotti di decadimento di vegetali e di animali di origine acquatica), composti ancora presenti assieme al *C* nei carboni fossili (di origine vegetale terrestre) o siano gli innumerevoli composti noti e non noti che si trovano nelle piante e negli esseri animati; questa enorme varietà di prodotti organici è legata essenzialmente all'esistenza della materia vivente.

Si può parlare di un *ciclo del carbonio* in natura: le piante assorbono CO_2 dall'atmosfera costruendo sostanze organiche *(fotosintesi)*, e le precipitazioni atmosferiche portano CO_2 (come acido carbonico) nel terreno; CO_2 viene poi restituita all'atmosfera attraverso i processi catabolici della materia vivente e le combustioni.

Il silicio è estremamente diffuso sulla terra ($\sim$ 27% della litosfera) ove si trova praticamente soltanto sotto forma di silice (anidride silicica SiO_2) e di numerosi silicati ([6]).

([3]) Il peso dei diamanti viene indicato in carati: 1 carato internazionale = *0,2 g*. Il più grosso diamante finora trovato è il Cullinan (Pretoria, 1905): 3032 carati.

([4]) Ricordiamo $FeCO_3$ *(siderite)*, $CaCO_3$ *(calcite, marmo, calcare)*, $MgCO_3$ *(magnesite)*, $PbCO_3$ *(cerussite)* etc. Minerali nei quali il *C* non sia presente come carbonato sono assai rari: ricordiamo l'*ambra* ($\sim C_{40}H_{64}O_4$) che è una resina fossile e la *mellilite* ($Al_2C_{12}O_{12}$).

([5]) La chimica organica studia i composti nei quali è presente carbonio; di norma questi hanno molecola costituita da molti atomi e caratterizzata dalla presenza di uno scheletro di atomi di carbonio legati fra loro a dare *catene*.

([6]) La silice si trova in natura cristallizzata (ad es. *quarzo*) ed amorfa (ad es. *opale*). Fra i silicati ricordiamo: *leucite* ($KAlSi_2O_6$), *albite* ($NaAlSi_3O_8$), *ortoclasio* ($KAlSi_3O_8$), *anortite* ($CaAl_2Si_2O_8$), *talco* ($Mg_2Si_4O_{10} \cdot Mg(OH)_2$), etc.

Il germanio ($10^{-3} \div 10^{-4}$ % della litosfera) si trova raramente come costituente principale di minerali, e fra questi ricordiamo la *argirodite* ($4Ag_2S \cdot GeS_2$) e la *germanite* (di costituzione complessa, contenente $\sim$ 6% di Ge); per lo più il germanio viene estratto da minerali, specialmente di zinco, in cui è presente come impurezza, e dalle ceneri di certi carboni fossili nelle quali è presente in quantità comprese fra l'uno ed il tre per cento.

Lo stagno ($\sim 10^{-3}$% della litosfera) si trova essenzialmente sotto forma di biossido (SnO_2; *cassiterite*), spesso disperso in sabbie ed argille dalle quali è economico estrarlo solo se è presente almeno per qualche unità %.

Il piombo ($\sim 10^{-3}$% della litosfera) è presente in natura essenzialmente sotto forma di *galena* (PbS); minerali piuttosto diffusi sono anche la *cerussite* ($PbCO_3$) e l'*anglesite* ($PbSO_4$).

24 - 2 Preparazione degli elementi

Carbonio

Il carbonio si può preparare dalla decomposizione o dalla combustione parziale di suoi opportuni composti, ad esempio riscaldando saccarosio (zucchero alimentare) in assenza di aria

$$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$$

o bruciando in difetto di ossigeno idrocarburi (si ottiene il *nerofumo*), o da carboni fossili, eliminando per distillazione i prodotti organici ancora in essi presenti. Dal 1955 viene prodotto industrialmente anche carbonio cristallino, sotto forma di minuscoli diamanti (dimensioni dell'ordine di 0,1 mm), preparati ad elevate temperature ($3000 \div 4000$ °C) e sotto forti pressioni ($120.000 \div 150.000$ atm).

Silicio

Il silicio può prepararsi in laboratorio per riduzione ad alta temperatura del fluosilicato di potassio mediante metalli alcalini

$$K_2SiF_6 + 4K \rightarrow 6KF + Si$$

ed eliminando poi con H_2O il KF formato, che è solubile in acqua; industrialmente si prepara Si per riduzione della silice con Mg, a $\sim 900\ ^oC$,

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Si \qquad (\Delta G^0 = -79{,}9\ Kcal)$$

ed eliminando poi MgO con acido diluito

$$MgO + 2(H_3O^+Cl^-) \rightarrow Mg^{2+}(Cl^-)_2 + 3H_2O$$

Il silicio così ottenuto è detto *amorfo* (anche se in realtà è microcristallino) e non è molto puro ($\sim 98\%$). Si può ottenere silicio più puro per riduzione di suoi alogenuri con idrogeno, a caldo:

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl\uparrow$$

Per alcuni usi (fabbricazione di transistors) si richiede silicio di estrema purezza, contenente non più del $10^{-9}\%$ di impurezze. In questi casi si fa uso di una particolare tecnica di purificazione detta della *raffinazione a zone*: attorno ad un cilindro di silicio posto per lo più verticalmente (fig. 1) si muove

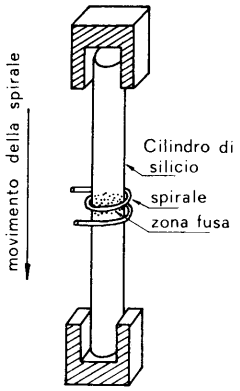


Fig. 1 — Principio di funzionamento del *forno a zone*.

assai lentamente una spirale metallica percorsa da una corrente ad alta frequenza, di elevata intensità, che riscalda fino a fonderla (per le correnti che induce nel Si) la piccola zona del cilindro di silicio che essa circonda; durante il movimento della spirale la zona fusa si sposta lentamente per tutta la lunghezza del cilindro, e poiché le impurezze sono più solubili nel fuso che nel solido, man mano che

il silicio solidifica abbandona impurezze nell'adiacente zona fusa e si ha una operazione di dragaggio delle impurezze che vengono così accumulate verso una estremità del cilindro. Dopo aver ripetuto l'operazione un opportuno numero di volte e aver tagliato via i due estremi del cilindro di silicio, la parte centrale che resta ha raggiunto la purezza desiderata.

Germanio

Il germanio si prepara per riduzione del biossido di germanio ad elevata temperatura *(800 ÷ 1000 °C)* mediante idrogeno o carbone

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O \uparrow$$

$$GeO_2 + 2C \rightarrow Ge + 2CO \uparrow$$

Una prima purificazione del *Ge* così ottenuto dalle impurezze metalliche che inevitabilmente contiene viene fatta approfittando del fatto che $GeCl_4$ è volatile ([7]): il germanio impuro viene trattato con cloro ottenendo $GeCl_4$, e questo, distillato e ridotto successivamente con H_2, dà germanio di elevata purezza. Tuttavia per l'elevatissimo grado di purezza che si richiede per il germanio usato nella fabbricazione dei transistors ($\sim 10^{-9}\%$ di impurezze), è necessario servirsi della raffinazione a zone, poco sopra descritta.

Stagno

Lo stagno si prepara industrialmente per riduzione, a stadi successivi, del biossido SnO_2 con carbone, in particolari forni *(1100 ÷ 1200 °C*; $SnO_2 + 2C \rightarrow$ $\rightarrow Sn + 2CO \uparrow$), ottenendo *Sn* al 99,8%.

Piombo

Il piombo si prepara nell'industria principalmente partendo dal solfuro *PbS (galena)*, con una lunga e complessa serie di operazioni e raffinazioni che portano ad ottenere *Pb* al 99,9%. La riduzione del solfuro avviene per lo più in due tempi:

1) arrostimento all'aria (~ 600 *°C*) con formazione di ossido e di solfato di piombo:

$$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2 \uparrow$$

$$PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_4$$

([7]) $GeCl_4$ è un liquido che bolle a *83,1 °C*.

2) successiva riduzione di PbO e di $PbSO_4$ con altro PbS (talvolta anche con aggiunte di carbone) in assenza di aria:

$$2PbO + PbS \rightarrow 3Pb + SO_2\uparrow$$

$$PbSO_4 + PbS \rightarrow 2Pb + 2SO_2\uparrow$$

Se la galena di partenza è molto impura, specialmente per Sb, è più economico sostituire alla raffinazione metallurgica del Pb quella elettrolitica; l'elettrolisi viene condotta con soluzione di fluosilicato di piombo $(PbSiF_6)$ come elettrolita.

24-3 Proprietà generali del gruppo

Esporremo prima, sinteticamente, le proprietà generali degli elementi del gruppo e le variazioni di esse che si riscontrano nel passaggio $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow \rightarrow Sn \rightarrow Pb$ e successivamente esamineremo con più cura le proprietà specifiche ed il comportamento chimico di ciascun elemento.

Nel passaggio 3° → 4° gruppo (come in quelli già visti: 1° → 2° e 2° → 3°) si riscontra diminuzione dei raggi atomici (fig. 2 di [18-1]) ed aumento dei potenziali di ionizzazione ([8]) (tab. 1; tab. 4 di [2-11]); è quindi prevedibile che gli elementi del quarto gruppo abbiano proprietà meno metalliche di quelli del terzo, e che la loro chimica si sviluppi principalmente nel campo dei composti covalenti, almeno per i primi elementi del gruppo.

Effettivamente C, Si, Ge danno composti covalenti, mentre Sn, Pb danno anche composti ionici.

La struttura elettronica esterna degli elementi del 4° gruppo, $s^2 p^2$, fa prevedere (in analogia alle considerazioni già fatte nei riguardi degli elementi del 2° e del 3° gruppo), che essi possano comportarsi da bivalenti o da tetravalenti: da bivalenti perdendo o mettendo a comune i due elettroni p, e da tetravalenti perdendo i quattro elettroni $s^2 p^2$ oppure formando con essi quattro legami covalenti ibridizzati sp^3 diretti verso i vertici di un tetraedro di

([8]) Nel passaggio da un gruppo al successivo l'aumento del numero atomico (cioè della carica nucleare) e la diminuzione del raggio degli atomi, causa l'aumento dell'energia con cui gli elettroni sono legati all'atomo, quindi dei valori dei potenziali di ionizzazione; ciò significa che l'aumento delle forze coulombiane attrattive non viene compensato dall'aumento dell'azione di schermo dovuto alla presenza di un maggior numero di elettroni tra nucleo ed elettroni esterni.

cui l'atomo occupa il centro e che formano fra loro angoli di *109° 28'* (fig. 2 di [2-8]).

Come già detto a proposito delle proprietà generali degli elementi del terzo gruppo, anche in questo gruppo gli elementi successivi al primo $(n \geqq 3)$, che dispongono di orbitali *d*, possono legare sei gruppi con legami ibridizzati $sp^3 d^2$, come ad es. nello ione SiF_6^{2-} (nota 14 di [23-4]).

Il comportamento di un elemento in una reazione, come sappiamo, è deciso dal bilancio fra l'energia necessaria alla ionizzazione del suo atomo o alla promozione di elettroni di questo in uno stato di maggior contenuto energetico con successiva ibridizzazione, e l'energia messa in giuoco nella formazione di legami.

Diciamo subito che nel caso degli elementi del 4° gruppo, in nessuna reazione si ha in giuoco energia sufficiente a ionizzare *C* o *Si*, che pertanto danno soltanto composti covalenti, e per lo più tetracovalenti (sp^3) (9). *Ge, Sn, Pb,* che manifestano crescenti proprietà metalliche, hanno carattere ionico nei composti in cui si comportano da bivalenti e carattere covalente nei composti in cui manifestano tetravalenza.

I valori delle entalpie di sublimazione dei diversi elementi (tab. 1) indicano che nel diamante gli elettroni sono fortemente impegnati nei legami covalenti da essi costituiti, mentre lo sono sempre meno nei cristalli dei successivi elementi del gruppo: in accordo a ciò, il *C* (diamante) è un perfetto isolante, *Si, Ge* sono semiconduttori, *Sn, Pb* sono conduttori.

Dopo queste considerazioni comparative sulle proprietà generali degli elementi del gruppo, esaminiamo ora il comportamento chimico di ciascuno di essi.

24 - 4 Composti del carbonio

Si è già detto che il carbonio ha la proprietà esclusiva di dare catene di ogni forma: lineari, ramificate, a spirale, chiuse (fig. 2), formate anche da molte migliaia di atomi *C* legati fra loro con legami semplici, doppi, tripli; tali catene costituiscono le armature su cui sono legati, con legami covalenti, atomi o gruppi atomici diversi, a costituire le innumerevoli molecole organiche [cap. 30].

(9) Il caso di covalenza 2 dell'ossido di carbonio *(CO)* sarà discusso nelle pagine seguenti.

Le possibilità praticamente infinite di esistenza di molecole diverse e comunque complesse dovute a questa proprietà del carbonio, fanno di questo l'elemento chiave per l'esistenza della materia vivente; infatti le complesse e diversissime funzioni necessarie per la vita di un organismo richiedono apparati molecolari altrettanto complessi e diversi, di cui soltanto il carbonio è in grado di consentire l'esistenza.

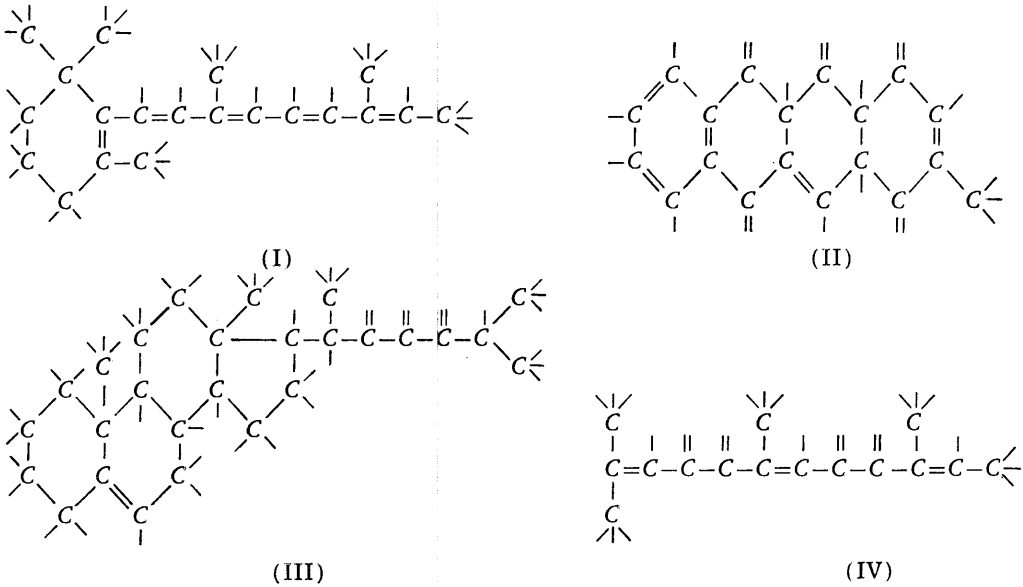


Fig. 2 — Catene di atomi di carbonio presenti nella vitamina A (I), nella aureomicina (II), nella colesterina (III), nel farnesolo (IV).

Tutte le sostanze organiche che si trovano in natura sono di origine biologica; l'uomo è riuscito a sintetizzare in laboratorio molte di esse e a crearne un gran numero di nuove, spesso con proprietà preordinate. Il numero dei composti organici naturali ed artificiali oggi noti supera il milione e mezzo, ed è in continuo aumento.

La ragione per cui il carbonio ha la proprietà di dare catene lunghe e stabili può spiegarsi con considerazioni di natura energetica, e risiede nel fatto che il valore dell'energia del legame $\ldots -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}- \ldots$ è elevato nei confronti dei

valori delle energie di un gran numero di legami del carbonio con altri elementi; i dati riportati in tabella 2 e relativi ad alcuni fra i più comuni legami $C-X$ mostrano che una catena di atomi di carbonio è in grado di mantenersi unita attraverso molte reazioni chimiche; non resisterà però, ad esempio, all'azione del fluoro *(C—F: 110 Kcal/M)* che può prevedersi distruttiva nei riguardi di un qualsiasi composto organico ([10]).

A sostegno dell'affermazione precedente, cioè che il carbonio è l'unico elemento in grado di formare catene lunghe e stabili di atomi uguali, consideriamo i dati della tabella 3 analoghi a quelli della tabella 2, ma riferiti al silicio; tali dati mostrano come già questo elemento, che pure è quello con caratteristiche atomiche più vicine alle caratteristiche atomiche del carbonio, abbia possibilità enormemente ridotte, rispetto a questo, di dare catene $\ldots - \overset{|}{Si} - \overset{|}{Si} - \overset{|}{Si} - \ldots$ perché il valore dell'energia del legame $Si-Si$ è minore dei valori di molti possibili legami $Si-X$. Come si dirà nel seguito, si conoscono infatti catene di atomi di Si soltanto fino a Si_6 (Si_6H_{14}; Si_6Cl_{14}).

Legame	Energia di legame *(Kcal/M)*
$C-C$	*83*
$C-H$	*99*
$C-N$	*70*
$C-O$	*85*
$C-S$	*65*
$C-F$	*110*
$C-Cl$	*80*
$C-Br$	*65*
$C-I$	*55*

Tab. 2 — Energie di alcuni fra i più frequenti legami $C-X$ (X atomo diverso da C).

Dopo aver dato un'idea dell'importanza del carbonio nel campo organico-biologico, consideriamolo ora dal punto di vista inorganico.

([10]) Infatti occorre usare particolari precauzioni nelle fluorurazioni di composti organici, per impedire che la catena di atomi di carbonio di questi venga spezzata.

Si è già accennato all'esistenza di due forme allotropiche del carbonio: diamante e grafite.

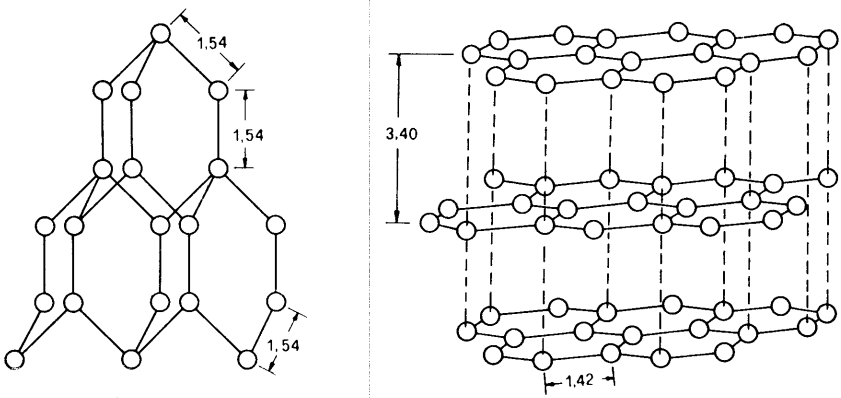
Nel diamante ciascun atomo di carbonio è legato covalentemente (mediante i quattro legami tetraedrici sp^3) ad altri quattro atomi C (fig. 3a), e quindi ogni diamante è una molecola unica costituita da un enorme numero di atomi C distanti *1,54 Å* l'uno dall'altro ([11]).

Il diamante è chimicamente assai inerte: una soluzione di dicromato di potassio $(K_2Cr_2O_7)$ in acido solforico concentrato ([12]), a *200 °C*, lo ossida solo assai lentamente:

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 + 3C \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 8H_2O + 3CO_2\uparrow$$

Riscaldato all'aria, il diamante brucia attorno a *850 °C*; scaldato nel vuoto, a $\sim$ *1800 °C* si trasforma in grafite.

Nella grafite gli atomi di carbonio sono legati fra loro mediante orbitali ibridizzati sp^2, che sono planari e a *120°* l'uno dall'altro (fig. 2 di [2-8]); una tale situazione dà luogo ad una struttura che si sviluppa su un piano (fig. 3b) e



a) Struttura del diamante b) Struttura della grafite

Fig. 3 — Struttura cristallina del diamante e della grafite (dimensioni in Å)

([11]) L'elevato valore dell'indice di rifrazione ($n = 2,407$ per la luce rossa; $n = 2,465$ per la luce violetta) impartisce al diamante la caratteristica proprietà di decomporre la luce bianca nei suoi colori costitutivi.

([12]) Una tale soluzione manifesta forti proprietà ossidanti: $E^{(25°C)}_{c_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}} = 1,33\ V$ (tab. 1 di [14-14]).

non nello spazio, come avviene invece nel diamante in cui la ibridizzazione sp^3 degli orbitali dell'atomo C è tetraedrica.

L'ibridizzazione sp^2 presente nella grafite impegna solo 3 dei 4 elettroni di ciascun atomo di carbonio, ed il quarto elettrone non impegnato in legami (e che occupa un orbitale p, perpendicolare al piano degli atomi C) impartisce alla grafite proprietà conduttrici.

La grafite ha così una struttura a strati (di atomi C), tenuti uniti da deboli legami di van der Waals; ciò implica che a differenza di quanto si è visto per il diamante, in cui due atomi C adiacenti sono sempre alla stessa distanza, nella grafite ciascun atomo C è ad uguale distanza dai tre atomi C che lo circondano nel piano *(1,42 Å)*, ma a distanza maggiore *(3,40 Å)* dagli atomi di carbonio ad esso corrispondenti sui piani superiore ed inferiore (fig. 3b) ([13]).

La grafite può essere quindi considerata come un cristallo molecolare costituito da molecole giganti (i piani) tenute unite da forze di van der Waals; questi piani, debolmente legati fra loro, possono facilmente scorrere l'uno sull'altro impartendo alla grafite le note proprietà lubrificanti.

* * *

I composti inorganici del carbonio (caratterizzati dall'assenza di catene di atomi C) non sono numerosi; noi accenneremo soltanto ai principali ossidi e agli acidi carbonici.

24 - 5 Ossido di carbonio

Può prepararsi in laboratorio per decomposizione dell'acido formico, che in presenza di acido solforico, a $\sim 100\ ^\circ C$, elimina una molecola H_2O $(HCOOH + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O + CO\uparrow)$; industrialmente si prepara per reazione del carbone (a $\sim 1000\ ^\circ C$) con vapor d'acqua [19-3].

Nella normale combustione del carbonio all'aria si forma anidride carbonica (CO_2); se però la combustione ha luogo ad alta temperatura $(\geqq 1000\ ^\circ C)$ si forma CO; così pure si formano quantità maggiori o minori di CO nella usuale combustione del carbone *(600-700 °C)* in difetto d'aria, e durante il funzionamento dei motori a combustione interna.

([13]) Corrispondentemente alla sua struttura più aperta, la densità della grafite $(d = 2{,}25\ g/cc)$ è minore di quella del diamante $(d = 3{,}51\ g/cc)$.

L'ossido di carbonio tende a decomporsi in C e CO_2, secondo la reazione, spontanea,

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad (\Delta G^0 = -28{,}5\ Kcal)$$

e ad ossidarsi a CO_2 secondo l'altra reazione, anch'essa spontanea,

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (\Delta G^0 = -61{,}5\ Kcal)$$

Fra il carbone ed i suoi prodotti di ossidazione CO, CO_2 esiste l'equilibrio *(equilibrio di Boudouard)*

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2$$

che ha grande importanza pratica perché C e CO giuocano importanti ruoli, come riducenti, in molti processi industriali, alcuni dei quali saranno incontrati nel seguito (ad es. [28-21]).

Lo studio dell'equilibrio di Boudouard a varie temperature mostra che dalla combustione del carbonio a *450 °C* si ottiene praticamente solo CO_2 (98%) e che aumentando la temperatura aumenta la percentuale di CO formato, che diventa del 99,5% a *1000 °C* (processo Bosch: [19-3]).

Ossido di carbonio è contenuto nel *gas di città*, prodotto per distillazione di carboni fossili, e ne rappresenta il costituente tossico ([14]).

Nella molecola CO l'atomo C è formalmente bivalente $(C{=}O)$, e la struttura di questa molecola è stata molto discussa; la stabilità della molecola CO può essere attribuita ad un elevato valore dell'energia di risonanza [2-9] fra forme covalenti e forme covalenti-ioniche

$$:C = \ddot{O}: \leftrightarrow :\overset{(-)}{C} \equiv \overset{(+)}{O}: \leftrightarrow :\overset{(+)}{C} - \underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}:^{(-)}$$

([14]) La tossicità del CO è dovuta al fatto che esso con l'emoglobina *(Hb)* dà un composto di addizione *(HbCO)* circa 300 volte più stabile di quello che l'emoglobina stessa dà con l'ossigeno *(HbO_2)*, impedendo così all'*Hb* di assolvere al suo compito di trasportatore di ossigeno dai polmoni ai tessuti, e di trasportatore di CO_2 dai tessuti ai polmoni. Nei paesi più progrediti l'ossido di carbonio viene eliminato dal gas di città con opportuni trattamenti chimici. Un contenuto di $\sim 2^0/_{00}$ in volume di CO nell'aria respirata può essere già letale entro $1 \div 3$ ore.

i cui *pesi* sono 20% per la forma covalente, e, rispettivamente, 50% e 30% per le due forme ioniche.

CO è in grado in reagire con molti metalli di transizione addizionandosi ad essi e dando i rispettivi *carbonili*: così con *Ni* (a *50 °C*) forma nichel tetracarbonile ([15]) gassoso

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4 \uparrow \qquad (1)$$

Il nichel tetracarbonile si decompone facilmente (al di sopra di *60 °C*) depositando *Ni* metallico e dando *CO*; far reagire *Ni* impuro con *CO* e poi decomporre $Ni(CO)_4$ formato è un metodo industriale per la purificazione del nichel [28-22].

24-6 Anidride carbonica

La CO_2 viene preparata in laboratorio per reazione di un carbonato con un acido

$$CaCO_3 + 2(H_3O^+Cl^-) \rightarrow Ca^{2+}(Cl^-)_2 + 3H_2O + CO_2 \uparrow$$

e industrialmente per decomposizione termica del $CaCO_3$ [22-5].

CO_2 è un ossido a carattere acido che in soluzione acquosa reagisce con acqua dando acido carbonico

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$

acido bibasico, debole ($K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4{,}4 \cdot 10^{-11}$); di questo acido esistono due serie di sali: i carbonati (ad es. $CaCO_3$) ed i carbonati acidi o

([15]) $Ni(CO)_4$ è un composto di coordinazione: benché a questi si accennerà a proposito dei metalli di transizione [28-3], diamo fin da ora un'idea di come possa interpretarsi la reazione (1). Il *Ni*, metallo di transizione con configurazione elettronica

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2 \qquad \text{(numero atomico } 28\text{)}$$

ha tendenza ad assumere la struttura elettronica (più stabile) del gas nobile che lo segue nella tabella periodica, cioè del *Kr*

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6 \qquad \text{(numero atomico } 36\text{)}$$

Nella reazione (1) ciascuna molecola *CO* mette in comune con l'atomo *Ni* una coppia di elettroni dell'atomo *C*, e l'atomo *Ni* ha così a disposizione gli 8 elettroni necessari per assumere la configurazione elettronica, stabile, del *Kr*.

bicarbonati (ad es. $Ca(HCO_3)_2$); carbonati e bicarbonati, se solubili in acqua, si idrolizzano impartendo alla soluzione reazione basica:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Essendo H_2CO_3 un acido debole bibasico può dar luogo a tamponi costituiti da acido carbonico e bicarbonati o da carbonati e bicarbonati [13-9]:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+ \qquad (2)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad (2')$$

Ricordiamo a questo proposito che la CO_2 disciolta nel sangue forma H_2CO_3 $(CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3)$ e dà luogo all'equilibrio tamponante (2); nel sangue $(pH \cong 7{,}4)$ esistono anche altri sistemi tampone costituiti da fosfati e da proteine, ma il tampone carbonico è quello biologicamente più importante.

24 - 7 Composti del silicio

Il silicio cristallizza con la stessa struttura tetraedrica del carbonio, ma per la minore energia del legame $Si-Si$ rispetto a quello $C-C$ il silicio è meno duro del diamante e fonde a temperatura più bassa (tab. 1). I dati della tab. 3, in base a considerazioni analoghe a quelle fatte sui dati della tab. 2 nei riguardi

Legame	Energia di legame (Kcal/M)
$Si-Si$	50
$Si-H$	75
$Si-O$	>100
$Si-S$	55
$Si-F$	130
$Si-Cl$	85
$Si-Br$	70
$Si-I$	52

Tab. 3 — Energie di alcuni fra i più frequenti legami $Si-X$ (X atomo diverso da Si).

del carbonio, mostrano che il silicio non è un elemento capace di dare catene

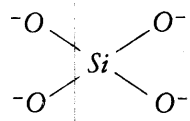
$$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ \ldots - Si - Si - Si - \ldots \\ | \quad | \quad | \end{array}$$

lunghe e stabili.

L'alto valore dell'energia del legame $Si-O$ ed il fatto che l'ossigeno sia in grado di dare due legami covalenti fa sì che possano formarsi con grande facilità catene stabili

$$\begin{array}{c} | \qquad | \qquad | \\ -Si-O-Si-O-Si- \\ | \qquad | \qquad | \end{array}$$

che anzi rappresentano la principale caratteristica di gran parte dei composti del silicio, nei quali esso compare con la struttura tetraedrica



Fra i composti del silicio accenneremo alla silice, ai silicati, ai siliconi, ai silani.

24 - 8 Silice e silicati

La silice $(SiO_2)_n$ allo stato cristallino forma un reticolo a tre dimensioni nel quale ogni atomo di silicio è legato (tetraedricamente) a 4 atomi di ossigeno, ed ogni atomo di ossigeno a due di silicio, costituendo il vertice comune a due tetraedri adiacenti SiO_4^{4-} [5-2]; la elevata energia del legame $Si-O$ fa sì che la silice cristallina abbia temperatura di fusione piuttosto elevata *(1710 °C)* ([16]).

([16]) Si noti che CO_2 fonde (alla pressione di *5,2 atm*) a *− 56,6 °C*, mentre SiO_2 fonde a *1710 °C*; questa grande differenza fra le temperature di fusione esprime il fatto che nella CO_2 solida esistono molecole CO_2 singole, legate fra loro da modestissime forze di van der Waals, mentre nella SiO_2 solida esiste un unico reticolo cristallino che lega atomi *Si* ad atomi *O* con forti legami covalenti a dare un'unica molecola gigante $(SiO_2)_n$. Alla base di questo comportamento sta il fatto che mentre l'atomo *C* forma doppi legami con l'atomo *O* $(O=C=O)$, e quindi la CO_2 solida è costituita da molecole singole CO_2, ciò non è possibile per l'atomo *Si*; questo, per le sue maggiori dimensioni atomiche, è stericamente impedito a dare doppi legami, e di conseguenza l'atomo *Si* dà sempre e solo legami semplici, tetraedrici; ciò appunto comporta nel caso della SiO_2 l'esistenza di un unico cristallo $(SiO_2)_n$.

La silice cristallina esiste in diverse modificazioni reticolari, ciascuna stabile entro un definito campo di temperatura:

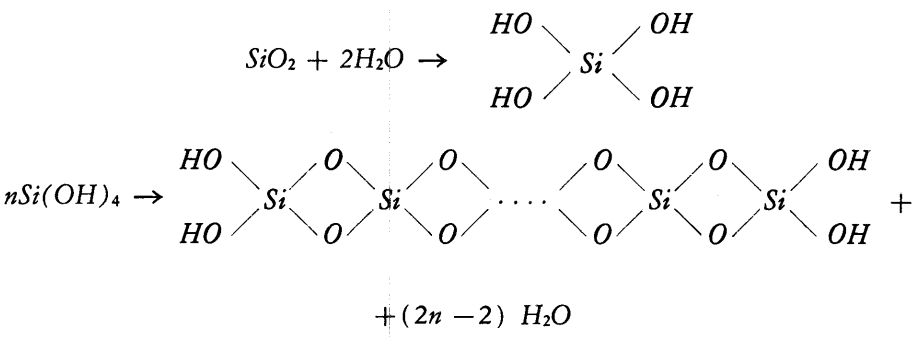
$$\text{quarzo} \underset{}{\overset{(867°C)}{\rightleftarrows}} \text{tridimite} \overset{(1470°C)}{\rightleftarrows} \text{cristobalite} \qquad (\text{a } 1710\ °C \text{ fonde})$$

Le trasformazioni di una fase nell'altra sono lentissime, e anche le fasi stabili alle temperature più alte, se raffreddate rapidamente, possono poi essere conservate praticamente inalterate a temperatura ambiente ([17]). Se si raffredda rapidamente la silice fusa, si ottiene una *silice vetrosa* che viene impropriamente chiamata anch'essa quarzo, e che è assai usata nella fabbricazione di apparecchiature di laboratorio.

Si può preparare silice in laboratorio ad esempio per idrolisi di SiF_4, con formazione di acido fluosilicico H_2SiF_6:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2 \downarrow$$

La silice che precipita, per le ragioni precedentemente viste, non è però monomera: essa costituisce aggruppamenti di un gran numero di molecole di silice idrata che in pratica costituiscono un polimero dell'acido ortosilicico ([18])



([17]) In questo caso si hanno sistemi termodinamicamente instabili; essendo però la velocità di trasformazione straordinariamente piccola essi sono praticamente stabili.

([18]) Questo comportamento è dovuto al fatto che SiO_2, come CO_2, è un ossido a carattere acido (anidride silicica). L'acido silicico ($K_1 \cong 10^{-10}$) è più debole dell'acido carbonico, in accordo col fatto che il silicio ha proprietà metalliche superiori a quelle del carbonio.

e formano piccolissime particelle solide sospese nel liquido, che danno luogo a una dispersione colloidale (v. il paragrafo sullo stato colloidale alla fine del capitolo). Se si provoca la precipitazione di una notevole quantità di silice in un ridotto volume di soluzione, essa rende gelatinosa la massa della soluzione *(gel di silice)*; disidratando parzialmente per riscaldamento tale massa gelatinosa si ottiene un solido poroso, indicato anch'esso usualmente col nome di *gel di silice,* che dopo la perdita di molecole H_2O conserva vuoti, nella sua struttura, i *siti* precedentemente occupati da tali molecole.

Ciò rende il *gel di silice* un ottimo disidratante (nota 4 di [19-3]) per la grande tendenza che hanno le molecole H_2O a fissarsi di nuovo in tali siti.

Trattando ad alta temperatura (attorno ai *1000 °C*) SiO_2 con ossidi basici si ottengono metasilicati:

$$SiO_2 + CaO \rightarrow CaSiO_3$$

I metasilicati solubili, ad esempio Na_2SiO_3, in soluzione acquosa si idrolizzano ed impartiscono alla soluzione reazione basica:

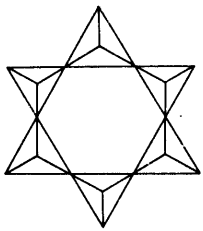
$$SiO_3^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4 + 2OH^-$$

In natura si trovano un gran numero di silicati (insolubili: di *Ca, Mg, Al,* etc.); la parte anionica di questi è di norma costituita da grossi anioni, che possono essere o ciclici, o lineari, o piani (fig. 4), costituiti da tetraedri uniti fra loro; in certi casi i tetraedri sono uniti per due vertici, e si hanno catene lineari o cicliche, in altri per tre vertici, e si hanno strutture *a pavimento.* Esistono anche silicati in cui i quattro atomi di ossigeno del tetraedro SiO_4^{4-} sono in comune con altri quattro tetraedri, dando luogo a una struttura tridimensionale del tipo di quella del quarzo. Nei cristalli di questo tipo oltre tetraedri SiO_4^{4-} esistono anche tetraedri AlO_4^{5-}, di dimensioni assai vicine a quelle del tetraedro SiO_4^{4-}, e i cationi relativi a questi anioni (in numero tale da rendere il cristallo elettricamente neutro) si trovano distribuiti negli interstizi del reticolo cristallino. Hanno struttura di questo tipo vari silicoalluminati, come ad esempio la nefelina $(Na_3KAl_4Si_4O_{16})$, la leucite $(KAlSi_2O_6)$ etc.

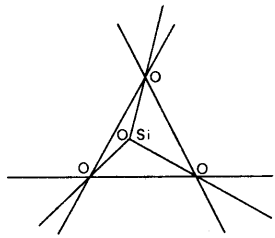
Molti silicoalluminati, se immersi in soluzioni acquose, hanno la proprietà di *scambiare* i loro cationi con altri cationi presenti in soluzione; se gli ioni del silicoalluminato sono ioni Na^+ e nella soluzione è presente $Ca(HCO_3)_2$, lo scambio $2Na^+/Ca^{2+}$ diminuisce la *durezza* [19-8] della soluzione.

Silicoalluminati naturali (zeoliti) ed artificiali (Permutiti) vengono perciò usati nell'*addolcimento* delle acque.

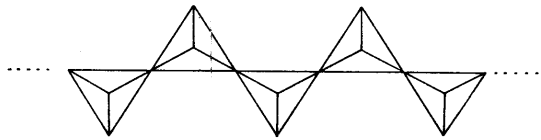
Fig. 4



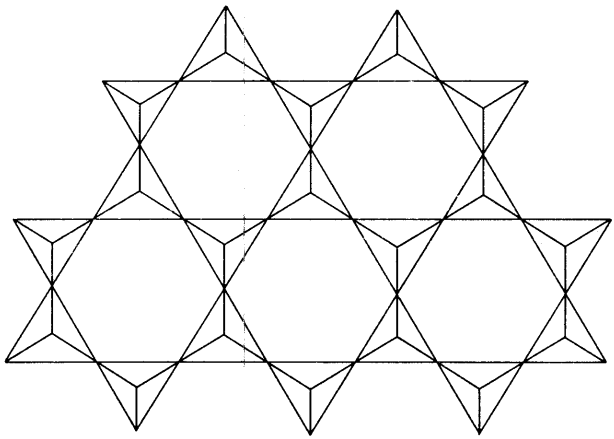
anione ciclico $(Si_6O_{18})^{12-}$
ad es. Berillo $(Be_3Al_2Si_6O_{18})$



singolo tetraedro SiO_4^{4-}



anione lineare $(SiO_3^{2-})_n$
ad es. Pirosseni $(MgCa(SiO_3)_2)_n$



anione a pavimento $(Si_2O_5)_n^{2-}$
ad es. Steatite $(Mg_2(Si_2O_5)_2 \cdot Mg(OH)_2)_n$

24 - 9 Siliconi

I siliconi sono composti artificiali del silicio che hanno molteplici applicazioni pratiche. Lo schema della loro preparazione è il seguente: il *Si* viene ossidato in corrente di cloro a $SiCl_4$; da questo si preparano derivati alchilici ([19]), ad esempio $(CH_3)_2SiCl_2$, che posti in acqua si idrolizzano con formazione di *silicolo* che immediatamente polimerizza dando i siliconi:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 4H_2O \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2(H_3O^+Cl^-)$$

$$n(CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow HO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O\ldots$$

$$\ldots O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-O-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}}-OH + (n-1)H_2O$$

Bloccando al momento adatto la polimerizzazione, mediante aggiunta di opportune sostanze, si ottengono siliconi con catene della lunghezza voluta; variando la lunghezza della catena e la natura dei gruppi alchilici si ottengono siliconi che presentano proprietà assai diverse.

24 - 10 Silani

Ricordiamo infine l'esistenza degli idruri di silicio (covalenti) indicati col nome di *silani*. Essi hanno formula generale Si_nH_{2n+2} analoga a quelli degli idrocarburi saturi [30-5] C_nH_{2n+2} cui sono strutturalmente simili:

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Si}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Si}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{Si}}-H$$

Trisilano

$$H-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-H$$

Propano

([19]) *Alchile* è un radicale (nota 23 di [16-8]) ottenuto per eliminazione dell'ossidrile alcoolico da una molecola d'alcool: ad esempio CH_3-OH (alcool metilico) $\rightarrow CH_3\cdot$ (metile); C_2H_5-OH (alcool etilico) $\rightarrow C_2H_5\cdot$ (etile) etc.

Nei silani il valore di n è $n \leq 6$. Il silano SiH_4 può prepararsi per reazione dell'idruro di litio e alluminio con tetracloruro di silicio:

$$LiAlH_4 + SiCl_4 \rightarrow LiCl + AlCl_3 + SiH_4 \uparrow$$

I silani sono tanto meno stabili quanto maggiore è il valore di n; essi sono forti riducenti, bruciano all'aria, e si idrolizzano facilmente dando idrogeno e silice idrata colloidale.

24 - 11 Germanio e composti

Anche il *Ge*, come il *Si*, cristallizza con lo stesso tipo di reticolo del diamante. Le proprietà chimiche del *Ge* sono abbastanza simili a quelle del *Si*: esistono alogenuri, germanati, fluogermanati, con proprietà simili a quelle dei corrispondenti composti del *Si*, alogenuri di silicio, silicati, fluosilicati; esistono anche gli idruri di germanio Ge_nH_{2n+2}, analoghi ai silani, ma con valore $n \leq 3$.

Il *Ge* è il primo elemento del quarto gruppo che assume numero di ossidazione + 2 in diversi suoi composti, che possono prepararsi ad esempio riducendo con *Ge* composti del *Ge* (IV)

$$GeCl_4 + Ge \rightarrow 2GeCl_2 \qquad (3)$$

e bloccando la controreazione con l'immediato raffreddamento del $GeCl_2$ formatosi. I composti del *Ge* (II) sono instabili e tendono rapidamente a disproporzionarsi con reazione inversa a quella [ad es. del tipo (3)] con cui sono stati preparati.

24 - 12 Stagno e composti

Lo stagno esiste in più forme cristalline, di cui una stabile a bassa temperatura, fino a *13,2 °C*, con reticolo covalente del tipo del diamante (*stagno grigio*), ed un'altra stabile a temperature superiori, con reticolo tetragonale e con carattere metallico (*stagno bianco*).

Lo *Sn* è decisamente covalente nei composti dello *Sn* (IV), e covalente, ma con notevole carattere metallico, in quelli dello *Sn* (II): così sono quasi totalmente covalenti gli alogenuri dello *Sn* (IV) (ad es. $SnCl_4$), i derivati alchilici (ad es. $Sn(C_2H_5)_4$), l'idruro (SnH_4), mentre hanno caratteristiche ioniche i sali dello *Sn* (II); $SnCl_2$, ad esempio, conduce la corrente allo stato fuso pur avendo molte caratteristiche covalenti, come la proprietà di essere solubile in solventi

organici e di formare molecole dimere in fase vapore (fino a $\sim 650\ ^{\circ}C$); in soluzione acquosa $SnCl_2$ dà ioni Sn^{2+} idratati, e dalle soluzioni si cristallizza il sale $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Ricordiamo, fra i composti dello stagno, gli ossidi SnO, SnO_2; ambedue hanno carattere anfotero e formano, rispettivamente, sali stannosi e stanniti e sali stannici e stannati; nel caso di composti dello Sn (II) sono più stabili i sali stannosi che gli stanniti, nel caso di composti dello Sn (IV) sono più stabili gli stannati che i sali stannici: è assai dubbia l'esistenza di ioni Sn^{4+} nelle soluzioni di sali stannici.

Per idrolisi di soluzioni contenenti sali stannosi o sali stannici si ottengono precipitati di $Sn(OH)_2 \cdot nH_2O$ e di $Sn(OH)_4 \cdot nH_2O$ che disidratati per riscaldamento ($\sim 100\ ^{\circ}C$) danno SnO il primo e H_2SnO_3 il secondo, confermando così il carattere più acido dello Sn (IV).

Da soluzioni acquose di stannati è possibile separare sali che contengono lo ione $Sn(OH)_6^{2-}$ (ad es. $CaSn(OH)_6$, $K_2Sn(OH)_6$) ma non l'acido $H_2Sn(OH)_6$; se si tenta di ottenere questo per acidificazione di soluzioni alcaline di suoi sali (cioè idrolizzandole), si ottiene un precipitato colloidale, idrato, che col tempo separa cristalli di SnO_2 idrato.

24 - 13 Piombo e composti

Nel Pb cristallino è definitivamente scomparsa la struttura tetraedrica covalente del diamante, conservata nel Si, nel Ge, e in una delle due forme allotropiche dello stagno; il reticolo cristallino del Pb è cubico a facce centrate, struttura questa caratteristica dei metalli [2-14]. Il Pb conserva ancora proprietà covalenti come Pb (IV), ma come Pb (II) esso ha praticamente soltanto proprietà metalliche.

I sali del Pb (II) in soluzione acquosa sono assai poco idrolizzati, e per alcalinizzazione separano $Pb(OH)_2$ a carattere basico

$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^- \qquad (4)$$

Dal valore della costante di equilibrio della (4), $K^{(25^{\circ}C)} = 4 \cdot 10^{-5}$, risulta che $Pb(OH)_2$ è una base di forza circa pari a quella dell'$NH_3 \cdot H_2O$ ($K^{(25^{\circ}C)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Per disidratazione a caldo di $Pb(OH)_2$ ($\sim 100\ ^{\circ}C$) si ottiene PbO (rosso); industrialmente però PbO si prepara trattando Pb fuso con ossigeno (aria).

Ricordiamo, perché di uso industriale, il cromato di piombo $PbCrO_4$ (è un pigmento giallo) ed il carbonato di piombo $PbCO_3$ (pigmento bianco)

che precipitano da soluzioni contenenti ioni Pb^{2+} per aggiunta, rispettivamente, di un cromato (ad es. K_2CrO_4) e di CO_2:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$$

$$Pb^{2+} + 3H_2O + CO_2 \rightarrow 2H_3O^+ + PbCO_3 \downarrow$$

Il Pb (IV) dà composti nei quali si comporta da metallo (ad esempio $Pb(CH_3COO)_4$, $PbCl_4$, $Pb(SO_4)_2$), e composti, come ad esempio Ca_2PbO_4 (ortopiombato di calcio) o Na_2PbO_3 (metapiombato di sodio), nei quali si comporta da nonmetallo.

Il biossido di piombo, PbO_2, si prepara ossidando con Cl_2 o ipoclorito ($NaClO$) la soluzione di un sale solubile di piombo bivalente:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 \downarrow + 2HCl + 2CH_3COOH.$$

PbO_2 ha carattere debolmente acido, e riscaldato con basi forti dà metapiombati:

$$2KOH_{(s)} + PbO_{2(s)} \rightarrow K_2PbO_{3(s)} + H_2O \uparrow$$

Il biossido di piombo è un forte ossidante, come risulta dall'alto valore del suo potenziale standard:

$$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 6H_2O \qquad (E_0 = 1{,}46\ V)$$

e in ambiente fortemente acido ossida sali di Mn (II) ad acido permanganico ($HMnO_4$):

$$2(Mn^{2+}SO_4^{2-}) + 5PbO_{2(s)} + 6(H_3O^+NO_3^-) \rightarrow$$

$$2(H_3O^+MnO_4^-) + 3(Pb^{2+}(NO_3^-)_2) + 6H_2O + 2PbSO_4 \downarrow$$

PbO_2 ossida anche Pb a Pb (II), e ricordiamo a questo proposito la reazione di scarica dell'accumulatore al piombo [15-13]:

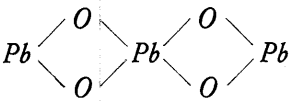
$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + 2PbSO_4$$

Sia i piombati che i sali di Pb (IV) in soluzione acquosa si idrolizzano formando PbO_2 che precipita.

Ricordiamo infine l'*ossido salino di piombo* Pb_3O_4 *(minio)*, che si prepara scaldando all'aria (a $\sim$ *400 °C*) ossido di piombo:

$$6PbO + O_2 \rightarrow 2Pb_3O_4$$

In questo composto sono presenti due atomi di *Pb* (II) ed uno di *Pb* (IV); per quanto si è precedentemente detto il *Pb* (IV) si comporta da acido ed il *Pb* (II) da base: pertanto Pb_3O_4 è un ortopiombato di piombo (II), cioè un sale di piombo dell'acido ortopiombico (H_4PbO_4); la sua formula è quindi



La presenza nella molecola Pb_3O_4 di un atomo *Pb* (IV) fa sì che Pb_3O_4 si comporti da ossidante; ad esempio esso ossida *HCl* a Cl_2:

$$Pb_3O_4 + 8HCl \rightarrow 3PbCl_2 + 4H_2O + Cl_2 \uparrow$$

24-14 Usi industriali del carbonio *(e composti)*

Gli usi del carbonio e dei suoi composti sono innumerevoli: noi accenneremo soltanto ai principali impieghi della grafite, del carbon fossile, dei carboni attivi, dei petroli, dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica.

La grafite naturale, che contiene fino al 98% di carbonio, è usata essenzialmente nella fabbricazione di crogiuoli per usi metallurgici, nella fabbricazione di elettrodi per forni, per archi e per elettrolisi, e come *moderatore* [29-9] nei reattori nucleari; fra i suoi usi minori ricordiamo la fabbricazione di *spazzole* per motori, di mine per matite, di lubrificanti grafitati (sospensioni colloidali di grafite in oli minerali). L'elevato consumo di grafite ne ha reso da lungo tempo insufficiente la produzione naturale, e fin dagli inizi del secolo essa viene preparata artificialmente per lungo riscaldamento a *2500 ÷ 3000 °C* di polvere di coke (v. appresso) addizionata di opportuni agglomerati catramosi e compressa; la formazione, sia pure parziale, del reticolo della grafite (fig. 3) aumenta notevolmente la conducibilità elettrica (presenza di elettroni *p* non ibridizzati) e la resistenza meccanica del carbone (carbone *grafitizzato*).

Più importante della grafite è il carbon fossile, di cui vengono estratte $\sim$ *2,5* miliardi di tonnellate per anno. Se si considera l'origine ed il processo di formazione dei carboni fossili [24-1] si comprende come la loro composizione

possa differire notevolmente sia per il grado di fossilizzazione che per la composizione delle sostanze organiche ed inorganiche in essi presenti; una classificazione dei carboni fossili è stata data in [24-1].

L'uso principale dei carboni fossili è la produzione diretta di calore ([20]): centrali termoelettriche, centrali termiche per la produzione di vapore nell'industria, alti forni per la produzione della ghisa (nei quali il carbone ha anche la funzione di riducente), trazione, riscaldamento domestico, assorbono circa il 70% della produzione di carbon fossile.

Fra i principali altri usi ricordiamo:

Produzione del gas di città ([21]). Questo viene ottenuto per distillazione dei carboni bituminosi, indicati col generico nome di *litantrace,* a *900-1000 °C,* in particolari camere verticali a funzionamento continuo. Il gas che si ottiene e che proviene dalla decomposizione della sostanza organica ancora presente nel carbone, ha una composizione media in volume (dopo purificazione, durante la quale si recuperano anche non indifferenti quantità di ammoniaca: $\sim 3^0/_{00}$)

Composizione del gas di città purificato

H_2	$\sim 50\%$	CO	$\sim 9\%$
CH_4	$\sim 32\%$	CO_2	$\sim 2\%$
altri idrocarburi	$\sim 2\%$	N_2	$\sim 1{,}5\%$

data in tabella, ed un potere calorifico di $\sim 5400\ Kcal/m^3$; questo potere calorifico è troppo elevato per una buona combustione, ed il gas viene diluito con gas d'acqua [19-3] fino ad un potere calorifico di $\sim 4000\ Kcal/m^3$. Un buon litantrace produce fino a $350\ m^3$ di gas (potere calorifico $\sim 5500\ Kcal/m^3$) per

([20]) Il potere calorifico dell'antracite è $\sim 8000 \div 9000\ Kcal/Kg$, quello del litantrace $\sim 7000 \div 8000\ Kcal/Kg$ (il potere calorifico del legno è $\sim 4000\ Kcal/Kg$).

([21]) La denominazione « gas di città » ha sostituito quella « gas illuminante » ovviamente anacronistica.

tonnellata di carbone ([22]). Dopo la distillazione, durante la quale il carbone ha perso quasi totalmente la parte bituminosa, resta un carbone a più elevato tenore in carbonio, che prende il nome di *coke (coke da gas)*. Una parte di questo viene utilizzato nella stessa fabbrica per il riscaldamento delle camere di distillazione ed il resto è essenzialmente destinato agli altiforni per la produzione della ghisa.

La richiesta di coke per scopi metallurgici è però così elevata che la sua produzione è oggi diventata lo scopo primo della distillazione del carbon fossile, e viene effettuata con particolari accorgimenti per ottenere coke di porosità e resistenza meccanica adatta al suo uso nell'alto forno [28-21].

Produzione del gas d'acqua. Sappiamo [19-3] che il processo consiste nel far reagire carbone e vapor d'acqua a $\sim 1000\ ^{\circ}C$, con formazione di una miscela gassosa costituita da CO ed H_2, che è appunto il gas d'acqua; il gas d'acqua ha un potere calorifico di circa $2500\ Kcal/m^3$, e viene anche usato, come si è detto poco sopra, per diluire il *gas di città*.

Benzina sintetica. *Processo Bergius*: il carbone finemente polverizzato e sospeso in oli pesanti riscaldati a $\sim 500\ ^{\circ}C$ sotto pressione di H_2 *(500 - 700 atm)*, in presenza di catalizzatori al molibdeno, dà luogo alla formazione di idrocarburi (benzina); *processo Fischer-Tropsh*: il carbone viene prima trasformato in gas d'acqua, poi arricchito di idrogeno, e successivamente la miscela $CO+H_2$, a $\sim 200\ ^{\circ}C$ e $\sim 5\ atm$, in presenza di particolari catalizzatori, per lo più al cobalto, dà luogo alla formazione di idrocarburi.

Carboni attivi. Si preparano con particolari metodi di carbonizzazione da certe parti di vegetali (gusci di noci, di mandorle etc.) o di animali (ossa, sangue); si ottengono carboni praticamente amorfi (con struttura grafitica microcristallina), porosi, che hanno grande sviluppo superficiale (da *300* a *2000* m^2 per grammo) e quindi grande capacità di adsorbimento (nota 26 di [16-10]): vengono usati in enologia, nella decolorazione delle melasse, per il recupero del

([22]) Oggi, data l'elevata disponibilità di metano naturale e di prodotti di *testa* di distillazione del petrolio (idrocarburi leggeri), il gas di città viene spesso preparato dal *reforming* del metano e di idrocarburi leggeri [19-3]. I gas di *reforming* vengono poi addizionati di metano per raggiungere il potere calorifico voluto *(4000-4500 Kcal/m³)*. La composizione approssimativa del gas di città così ottenuto è: H_2 *(~ 60%)*, CO *(~ 12%)*, CH_4 *(~ 7%)*, N_2 *(~ 7%)*, CO_2 *(~ 12%)*.

benzene dal gas di distillazione del carbon fossile, in medicina e nella preparazione di prodotti biologici; per lungo tempo nella fabbricazione della penicillina e della streptomicina il recupero della sostanza attiva dai brodi di cultura è stata fatta, industrialmente, per assorbimento di essa su carbone attivo e successiva eluizione a mezzo di adatti solventi.

Petrolio. Il petrolio è estratto oggi in quantità di oltre 2 miliardi di tonnellate per anno e presenta una gamma di utilizzazione vastissima di cui si può avere un'idea generale dalla tab. 4 nella quale è riportato uno schema dei prodotti principali ottenuti dalla distillazione frazionata del petrolio.

Tab. 4 — Principali prodotti della distillazione del petrolio

oli leggeri (*idrocarburi a 5 ÷ 8 atomi C; distillano fino a 150 °C*)	Etere di petrolio Gasolina Benzina Ligroina Petrolina	(solvente) benzine
oli medi (*idrocarburi a 9 ÷ 15 atomi C; distillano fra 150 e 300 °C*)	Cherosene	(motori a reazione, combustibile per caldaie)
oli pesanti (*idrocarburi con più di 15 atomi C; distillano fra 300 e ~ 400 °C*)	Olio diesel Lubrificanti Vaselina Paraffina	
oli bituminosi (*residuo della distillazione*)		(assoggettati a processi di cracking)

Operazioni essenziali nella lavorazione del petrolio sono: processi che trasformano in benzine i prodotti troppo pesanti e quindi troppo poco volatili per essere usati come carburanti (le molecole grosse vengono spezzate in più piccole: processo di *cracking*) aumentando la resa quantitativa del petrolio in benzina, e

processi che danno luogo alla formazione, nelle benzine, di determinati prodotti a catene ramificate o chiuse *(reforming)* che ne aumentano il numero di ottano ([23]) migliorandone così la qualità.

In media il potere calorifico dei prodotti petroliferi si aggira sulle *10.000 Kcal/kg*.

I prodotti collaterali della lavorazione del petrolio sono innumerevoli: ricordiamo politene, nylon, orlon, caucciù sintetico, polistirene, alcoli, acidi grassi, gas liquidi, etc.

Ossido di carbonio. Viene impiegato come combustibile (gas d'acqua), come prodotto di partenza nella fabbricazione di idrocarburi (processo Fischer-Tropsch), come prodotto di partenza nella sintesi dell'alcool metilico $(CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH)$ e di alcoli superiori, nella purificazione del nichel [24-5].

Anidride carbonica. E' usata nella fabbricazione del carbonato sodico [21-5], nella produzione di acque gassate, negli estintori, come acceleratore della crescita delle piante nelle serre, come raffreddante (ghiaccio secco: nota 17 di [6-6]) etc.

Ricordiamo ancora l'uso della polvere di diamante, naturale ed artificiale, come abrasivo industriale e nella preparazione di utensili per la lavorazione di acciai speciali; l'uso del *nero di carbone* (nerofumo) ottenuto per combustione incompleta di determinati idrocarburi: esso (produzione ~ 2 milioni di tonnellate anno) viene utilizzato per il 90% nell'industria degli pneumatici, perché diminuisce l'elasticità della gomma e impartisce ad essa una maggiore resistenza all'usura (manifesta un'azione saldante fra le molecole di elastomero per interazione fra queste e la superficie del singolo granulo di carbone, della dimensione media di *200-300 Å*). Usi minori del nero di carbone si hanno nella fabbricazione di carta e cartone neri, di inchiostri da stampa, nell'industria delle vernici, etc.

([23]) Il *numero di ottano* è un numero convenzionale che esprime quantitativamente la capacità di una benzina, impiegata in particolari motori standard, a non *detonare* (v. nota 18 di [21-8]).

Esso esprime il potere antidetonante di una benzina per confronto con combustibili standard costituiti da miscele, di composizione variabile, di eptano (C_7H_{16}), che detona assai facilmente, e di isoottano (C_8H_{18}) che detona assai difficilmente. Dire che una benzina ha, per esempio, numero di ottano 90, significa che essa ha lo stesso comportamento, rispetto alla *detonazione*, della miscela eptano-isoottano contenente il 90% di isoottano.

24 - 15 Usi industriali del silicio *(e composti)*

Silicio purissimo viene usato nella fabbricazione di transistors che presentano, rispetto a quelli al germanio, il vantaggio di poter funzionare regolarmente anche a temperature piuttosto elevate (fino a $\sim 250\ ^{o}C$).

Notevole è l'uso che si fa del silicio, o di una sua lega con ferro ricca di *Si*, come indurente di molte leghe ferrose e non ferrose *(Al, Cu, Mn* etc.), di cui aumenta anche la resistenza alla corrosione; va ricordata l'elevatissima permeabilità magnetica di certi acciai al silicio ($2{,}5 \div 4\%$ *Si*), che li rende adatti alla fabbricazione di lamierini per trasformatori.

Silicio viene anche usato nella riduzione di alcuni ossidi metallici, nella preparazione dei siliconi, nelle batterie solari etc.

Silice e silicati sono alla base delle industrie del cemento [22-6], della ceramica, dei laterizi, dei vetri.

Ceramiche.

Le *ceramiche* sono materiali essenzialmente costituiti da argilla. L'argilla, il materiale usato dall'uomo in quantità maggiore di ogni altro, proviene dalla alterazione atmosferica di rocce primarie feldspatiche, ed è un materiale finemente disperso con particelle di dimensioni dell'ordine del micron *(colloidali)*; il suo costituente base è il caolino (silicato idrato di alluminio di composizione $Al_2Si_2O_5(OH)_4$), con struttura cristallina a piani sovrapposti. Nelle argille, però, insieme al caolino si trovano altri minerali provenienti dalle stesse rocce primarie, e pertanto le argille hanno composizioni diverse fra loro, e per lo più contengono silice, silicati, solfati, ossidi di *Ti, Fe, Ca, Mg, K, Na;* un'argilla è tanto più pregiata quanto più elevato è il suo contenuto in caolino e quanto più bianco è il suo colore.

Proprietà fondamentale dell'argilla è di assorbire acqua (fino al 70% in peso) ([24]) rigonfiandosi e trasformandosi in una massa plastica che può essere modellata a volontà, e che disidratata ad alta temperatura perde elasticità conservando però invariata la forma, sia pure con una contrazione di volume ($2 \div 15\%$ a seconda della qualità dell'argilla e del tipo di lavorazione).

([24]) Il *rigonfiamento* spontaneo dell'argilla in acqua è dovuto ad una diminuzione di energia libera per mescolamento [7-17]; si consideri una particella di argilla, contenente ad esempio silicoalluminati di sodio, immersa in acqua: l'argilla ha proprietà scambiatrici [19-9] e ciò significa che entro la particella esiste una certa concentrazione di ioni Na^+, ivi trattenuti per ragioni di neutralità elettrica; l'acqua esterna alla particella tenderà a diluire questa soluzione [7-35] penetrando all'interno del granulo e rigonfiandolo.

Le argille meno pregiate sono usate per la fabbricazione di laterizi, le più pregiate per la fabbricazione dei materiali ceramici. Questi si dividono in porosi (terrecotte, terraglie, maioliche) e compatti (gres, porcellana) ottenuti, questi ultimi, con argille di migliore qualità ad elevato tenore in caolino.

I materiali ceramici porosi vengono *cotti* a temperature *(900 ÷ 1100 °C)* che ne provocano soltanto la disidratazione; quelli compatti vengono portati a temperature più alte *(1250 ÷ 1400 °C)* alle quali ha luogo incipiente fusione e quindi saldatura dei granuli con formazione appunto di una massa compatta. Per lo più i prodotti ceramici vengono ricoperti con particolari vernici che dopo cottura formano uno strato vetroso, compatto, aderente *(vetrina)* che rende il pezzo totalmente impermeabile; le porcellane senza vetrina vanno sotto il nome di biscotto *(biscuit)*.

Vetri.

I *vetri* (se ne fabbricano oggi circa 700 tipi) sono materiali isotropi e possono essere considerati liquidi con viscosità elevatissima o comunque corpi rigidi privi di struttura cristallina. Mancando nei vetri il reticolo cristallino [5-1], essi non hanno una *temperatura di fusione,* e la massa vetrosa *rammollisce* e fonde poi gradatamente.

Condizione necessaria perché una certa sostanza possa essere usata nella fabbricazione dei vetri, è che essa cristallizzi lentamente, in modo che durante il raffreddamento del fuso essa non dia luogo a cristallizzazione avanzata e possa così essere conservato nel vetro solido lo stato molecolare che si aveva nel fuso.

La fabbricazione del vetro consiste nel fondere con particolari precauzioni, e con trattamenti collaterali della massa fusa cui non accenniamo, l'opportuna mescolanza omogeneizzata delle polveri dei materiali di partenza, fra i quali i più comuni sono SiO_2, CaO, Na_2CO_3 (che a caldo diventa Na_2O per perdita di CO_2) ed Al_2O_3; per vetri particolari vengono aggiunti altri opportuni composti. La fusione avviene in crogiuoli di porcellana per piccole produzioni (vetri speciali) o in grossi forni (anche di più che *100* m^3 di capacità) per la produzione di vetri comuni; il riscaldamento è condotto, con velocità opportune, fin verso i *1200 ÷ 1500 °C* o anche a temperature maggiori a seconda del tipo di vetro. In tabella 5 sono riportate le composizioni percentuali di alcuni fra i vetri più usati nella fabbricazione di vetrerie per uso familiare (vetro comune, cristallo), di vetrerie per chimica (Pyrex, Jena), per ottica (flint, crown), e per apparecchi speciali cosiddetti in *quarzo* (Vycor).

Le colorazioni, che richiedono ulteriori accorgimenti durante la lavorazione, vengono impartite al vetro per aggiunta di particolari sostanze che danno luogo

Tab. 5 — Composizione di alcuni fra i più noti tipi di vetro

Tipo di vetro	Composizione percentuale							
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	PbO	CaO	K_2O	Na_2O
Vetro comune	70÷75	1÷4	—	< 0,2	—	10÷18	—	10÷13
Cristallo di Boemia	72÷76	—	—	—	—	8÷10	12÷15	3
Cristallo	50÷60	—	—	—	20÷35	—	10÷15	—
Pyrex	75÷81	3÷5	12÷14	—	—	—	—	4÷11
Jena	70÷72	5	12	—	—	1÷2	—	10÷12
Flint leggero	33	7	31	—	25	—	3	1
Crown duro	69	—	3	—	—	8	16	4
Vycor	96,4	0,2	3	~ 0,1	—	0,2	< 0,1	< 0,1

o a vere soluzioni o a dispersioni colloidali; nel primo caso vengono aggiunti ossidi di opportuni metalli che nella massa fusa reagiscono con SiO_2 dando metasilicati di varia colorazione (ad es. *Mn* (III) viola rosso, *Co* (II) blu, *Cu* (II) azzurro, *Cu* (I) rosso scuro etc.), nel secondo vengono aggiunti sali che si decompongono lasciando il metallo disperso in minutissime particelle (colloidali) che impartiscono particolari effetti cromatici al vetro (ad es. *Au,* rosso-rubino, *Ag,* giallo-oro etc.).

Ricordiamo infine un ultimo gruppo di composti del silicio di notevole importanza industriale: i *siliconi*. Questi a seconda della loro costituzione, precedentemente illustrata [24-9], danno luogo ad oli, a resine, a masse elastiche, tutti di elevata inerzia chimica (vengono distrutti soltanto da basi forti o da acido fluoridrico). Gli oli, preparati su una vasta gamma di viscosità, hanno la proprietà di mantenere il valore di questa quasi costante in un ampio campo di temperatura (da ~ *−70 °C* a ~ *350 °C*); le resine, applicate come vernici, forniscono ricoperture isolanti e protettive stabili fin verso i *600 °C*; gli elastomeri come tali o vulcanizzati *(gomme al silicone)* hanno usi svariatissimi, come ad es. la fabbricazione di guarnizioni di tenuta, resistenti agli attacchi chimici e a

temperature elevate *(~ 250 °C)*. Sottilissimi veli di siliconi rendono idrorepellente ogni tipo di superficie.

24 - 16 Usi industriali del germanio *(e composti)*

L'uso più importante del *Ge* è la fabbricazione di diodi raddrizzatori e di transistors, di cui si producono centinaia di milioni di unità per anno, di ogni potenza e per una larga gamma di utilizzazioni in elettronica ed in elettrotecnica. La proprietà del *vetro al germanio,* a base di GeO_2, di essere trasparente alle radiazioni della regione infrarossa dello spettro e di possedere un elevato indice di rifrazione, ne fanno materia prima pregiatissima nella fabbricazione di obiettivi da microscopio, di obiettivi grandangolari, e nel campo dell'ottica infrarossa. Usi speciali hanno alcune leghe *Ge/Au* per la loro particolarità di aumentare di volume con il diminuire della temperatura, e *Ge/Ag* per il bassissimo coefficiente di dilatazione termica.

24 - 17 Usi industriali dello stagno *(e composti)*

La produzione annua di questo metallo è dell'ordine dei milioni di tonnellate. Per la sua proprietà di passivarsi [15-16] cioè di ricoprirsi di un velo compatto ed aderente di ossidi insolubili *(SnO, SnO_2)* e piuttosto inerti chimicamente ([25]), lo stagno è assai usato per ricoprire metalli poco resistenti alla corrosione ([26]). Tale ricopertura è fatta o per immersione del metallo da ricoprire nello stagno fuso, o per deposizione elettrolitica di stagno su di esso. Molti miliardi di contenitori metallici stagnati vengono ogni anno impiegati, principalmente dalle industrie alimentari. Lo stagno è altresì usato nella fabbricazione di numerose, notissime leghe metalliche, di cui ricordiamo le principali:

Bronzi: leghe costituite da *Cu* (~ 70%) e *Sn* (~ 30%), la cui durezza aumenta con la percentuale dello *Sn*. Il bronzo statuario in genere contiene 10-20% *Sn,* 1% *Zn,* ed il restante *Cu*.

([25]) La proprietà dello *Sn* di resistere alla corrosione scompare se esso è a contatto di soluzioni decisamente acide o decisamente alcaline, nelle quali gli ossidi di stagno, per le loro proprietà anfotere, sono solubili più o meno rapidamente; lo *Sn* resiste bene alla corrosione in un campo di *pH* da ~ *3,5* a ~ *9,5*.

([26]) La *latta* è costituita da lamiera di ferro rivestita da un sottile strato di stagno, che ne costituisce circa il 2% in peso. Dal rottame di latta lo stagno viene recuperato per attacco con Cl_2 $(Sn + 2Cl_2 \rightarrow SnCl_4)$.

Leghe antifrizione: possiedono elasticità, elevata resistenza alla compressione, e sono costituite da *Sn* (84-92%), *Sb* (4-8%), *Cu* (4-8%).

Peltro: è una lega nota da due millenni, di composizione diversa a seconda dei paesi; in media la sua composizione era: *Sn* ~ 80%, *Pb* ~ 10%, *Sb* ~ 10%, *Ag* ~ 1%. Il peltro moderno ha composizione *Sn* ~ 90%, *Sb* ~ 8%, *Cu* ~ 2% e qualche volta viene confuso col *metallo Britannia*: *Sn* 94%, *Sb* 5%, *Cu* 1%.

Leghe per saldature: sono leghe *Sn-Pb* ed hanno temperature di fusione diverse a seconda della composizione; una lega assai usata è al 63% di *Sn* e fonde a ~ *180 °C*.

Fra i composti dello stagno usati industrialmente ricordiamo: SnO_2 usato nella vetrina delle ceramiche e, disperso colloidalmente, nella opacizzazione dei vetri *(vetro latteo)*; $SnCl_2$ usato come elettrolita nei bagni elettrolitici industriali per la stagnatura. Composti stagno-organici sono usati come stabilizzanti di resine polivinilliche, come biocidi in agricoltura etc.

24 - 18 Usi industriali del piombo *(e composti)*

La fabbricazione degli accumulatori al *Pb* rappresenta l'impiego quantitativamente più importante di questo metallo di cui si producono oggi circa 4 milioni di tonnellate annue; grandi quantità di *Pb* vengono anche consumate nella fabbricazione del piombo tetraetile [21-8] usato come antidetonante nelle benzine ([27]). Altri impieghi non indifferenti trova il piombo in tipografia, nella fabbricazione di cavi elettrici, di pigmenti colorati per l'industria delle vernici, di tubazioni etc.

Raramente il piombo viene usato come tale perché troppo tenero e privo di resistenza meccanica; per lo più esso è usato in lega con altri metalli, fra i quali è sempre presente l'antimonio che ne aumenta notevolmente la durezza e la rigidità. Il piombo resiste ottimamente alla corrosione perché, come lo stagno, si passiva; molti sali insolubili del piombo aderiscono fortemente al metallo, e la passivazione del piombo può essere dovuta così ad ossidi (per lo più PbO_2),

([27]) L'aggiunta di $Pb(C_2H_5)_4$ ad una benzina in ragione di ~ *0,7%* ne aumenta il numero di ottano (nota 23) di circa 10 unità.

a solfato, a solfuro etc. il *Pb* usato nelle *camere di piombo* per la fabbricazione dell'acido solforico, ad esempio, è passivato per formazione di $PbSO_4$.

Fra le più note leghe del piombo ricordiamo: le leghe da stampa, *Pb* contenente *Sb* (5-20%) e *Sn* (2-10%), con temperature di fusione comprese per lo più fra *200* e *250 °C* e le *leghe antifrizione al piombo* costituite da *Pb* contenente *Sb* (10-15%) e *Sn* (5-10%).

La parte portante delle placche degli accumulatori è costituita da una lega di *Pb* contenente il 6 ÷ 12% di *Sb*.

Un uso non trascurabile di *Pb* si fa per la protezione dalle radiazioni di alta energia (raggi X, raggi γ etc.); si costruiscono a tal fine, per usi particolari, anche *vetri al piombo,* contenenti fino a 85-90% di *PbO,* con elevato potere assorbente. Ricordiamo infine l'uso del *Pb* nella fabbricazione di munizioni da caccia ([28]) e da guerra.

Fra i composti inorganici del piombo ricordiamo il carbonato di piombo usato nell'industria delle vernici come pigmento bianco (la *biacca* ha composizione $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), il cromato di piombo *($PbCrO_4$)* usato come pigmento giallo *(giallo cromo),* il molibdato di piombo *($PbMoO_4$)* altro pigmento giallo *(giallo molibdeno),* l'ossido salino Pb_3O_4 usato come pigmento antiruggine *(minio).* Uso di sali di piombo si fa anche in medicina, ma sempre per uso esterno data l'elevata tossicità dello ione Pb^{2+}.

24 - 19 Colloidi e stato colloidale

Premessa

Nella esposizione dei concetti fondamentali della termodinamica (Cap. 3) è stato specificato che un sistema termodinamico deve essere costituito da quantità percettibili di materia, e ciò è stato ribadito trattando degli equilibri eterogenei (nota 1 di [10-2]). Le proprietà termodinamiche di un sistema, infatti, variano se il sistema macroscopico viene suddiviso in particelle piccolissime, e un esempio di ciò è stato mostrato a proposito del valore della tensione di vapore di liquidi dispersi in goccioline minutissime (nota 11 di [5-9]).

Si è anche visto, trattando della catalisi eterogenea [16-10] che gli atomi

([28]) Caratteristico è il metodo di fabbricazione dei pallini da caccia: l'opportuna lega *Pb/Sb*, fusa, viene fatta cadere da una altezza di *40 - 50 m.*, sotto forma di gocce, in un recipiente contenente acqua: durante la caduta le gocce assumono spontaneamente [5-7] forma sferica, che l'improvviso raffreddamento a contatto dell'acqua rende definitiva. L'operazione viene condotta all'interno di torri appositamente costruite.

che costituiscono la superficie del catalizzatore sono più *attivi* di quelli che ne costituiscono la massa perché non tutte le loro valenze sono impegnate nei legami reticolari; sappiamo infatti che alla formazione di questi corrisponde una diminuzione dell'energia libera delle particelle che costituiscono il cristallo pari all'energia reticolare del cristallo stesso [2-11] [2-14]. Ciò è illustrato dai dati della tab. 6 relativi ai valori dell'energia libera standard di alcune specie chimiche allo stato gassoso e allo stato cristallino, cioè in assenza e in presenza di legami reticolari.

Se in un cristallo, ad esempio atomico, gli atomi superficiali hanno un contenuto di energia libera più elevato di quelli interni, una reazione fra il predetto cristallo e, ad esempio, un liquido o un gas avverrà tanto più facilmente e tanto più rapidamente quanto maggiore sarà, per il cristallo, il rapporto superficie / massa. Al limite, le condizioni più favorevoli si avrebbero se tutti gli atomi che costituiscono il cristallo fossero posti su un unico piano, se cioè si avesse un *cristallo bidimensionale,* per il quale il valore superficie / massa sarebbe massimo.

Tab. 6 — Valori di ΔG_f^0 relativi al passaggio stato cristallino → stato gassoso

Specie chimica	ΔG_f^0 *(Kcal/M)*		Specie chimica	ΔG_f^0 *(Kcal/M)*	
	cristallo	gas		cristallo	gas
B	0	86,5	*Li*	0	29,0
Si	0	77,5	*Mg*	0	28,0
C (grafite)	0	61,9	*K*	0	14,6
Al	0	65,5	$SbCl_3$	− 77,6	−73,2
Pb	0	38,5	*BeO*	−139,0	5,7
Ca	0	38,0	$BiCl_3$	− 76,6	−62,2

Pertanto alla suddivisione di una specie chimica solida o liquida in particelle sempre più piccole, corrisponde un aumento del valore dell'energia libera e quindi della reattività della specie stessa.

24 - 20 Le dispersioni colloidali

Allorché una specie chimica esiste come fase estremamente dispersa in un'altra fase continua, si parla di *dispersione colloidale*; le dispersioni colloidali possono

essere di varia natura, come ad esempio *fumi* (solido disperso in un gas), *dispersioni colloidali* propriamente dette (solido disperso in un liquido), *emulsioni* (liquido in liquido), *nebbie* (liquido in gas) etc.

Nella nostra trattazione ci riferiremo soltanto a dispersioni colloidali di solidi in acqua, che sono le più importanti e che vengono frequentemente indicate col nome di *sols* (singolare: *sol*).

Alcune specie chimiche possono esistere come dispersioni colloidali soltanto forzatamente, e in tal caso il solido che si vuole costituisca la fase dispersa viene ridotto in qualche modo (ad es. meccanicamente) in particelle piccolissime (spendendo energia) e poi opportunamente disperso nel liquido. Questi *sols*, nei quali la specie che è stata dispersa e che è sotto forma di particelle piccolissime ha aumentato il suo contenuto energetico per l'aumento del rapporto superficie/massa, sono termodinamicamente instabili e tendono spontaneamente a separarsi nelle fasi (liquida e solida) da cui derivano.

Specie chimiche che danno dispersioni colloidali di questo tipo vengono indicate, da autori diversi, con nomi diversi, equivalenti:

a) *colloidi estrinseci* (perché lo stato colloidale non è una proprietà intrinseca della specie);

b) *colloidi liofobi* (perché non presentano sensibile solvatazione);

c) *colloidi micellari* (perché ciascuna particella dispersa *(micella)* è costituita da più unità (atomi, molecole) uguali);

d) *colloidi irreversibili* (perché la fase dispersa una volta separata dalla fase disperdente non torna di nuovo, spontaneamente, allo stato di fase dispersa, colloidale).

Noi adotteremo il nome di *colloidi liofobi* perché è quello più frequentemente usato, pur essendo più significativo quello di *colloidi estrinseci*.

Esistono poi altre specie chimiche, segnatamente macromolecole organiche, che in presenza di un adatto solvente si solvatano singolarmente e passano in soluzione; le loro dimensioni molecolari però sono talmente grandi ([29]) che le soluzioni da esse formate, pur essendo concettualmente vere soluzioni, mancano, come vedremo, di alcune proprietà fondamentali di queste, mentre mostrano altre proprietà caratteristiche delle dispersioni colloidali.

([29]) Diamo, a titolo di esempio, le dimensioni massime lineari ed i pesi molecolari di alcuni colloidi biologici: insulina *50 Å (p.m. = 36.000)*; emoglobina *70 Å (p.m. = 64.500)*; γ globulina *200 Å (p.m. = 156.000)*; fibrinogeno *700 Å (p.m. = 400.000)* etc.

Le dispersioni colloidali cui danno luogo queste specie chimiche vengono indicate, per ragioni ovvie dopo quanto si è detto poco sopra, coi nomi di *colloidi intrinseci, colloidi liofili, colloidi molecolari, colloidi reversibili.* Noi adotteremo la denominazione di *colloidi liofili.*

Mentre per i colloidi liofobi lo stato di dispersione colloidale è uno stato instabile, per quelli liofili invece è uno stato stabile: la divisione dei colloidi in liofobi e liofili esprime quindi una profonda differenza fra le due classi.

Pertanto se una specie chimica posta in un opportuno solvente dà luogo ad una dispersione colloidale comportandosi da colloide liofilo, il processo è accompagnato da una diminuzione di energia libera; questa aumenta invece se la specie chimica dispersa si comporta da colloide liofobo.

24 - 21 Dimensioni dei colloidi

Uno dei parametri più importanti nel campo delle dispersioni colloidali è la dimensione (media) delle particelle disperse: è infatti il valore di questa che decide se si ha a che fare con una *soluzione,* che gode di tutte le proprietà delle soluzioni a suo tempo studiate, o con una *dispersione colloidale,* che manifesta solo alcune proprietà delle soluzioni (ad esempio apprezzabile pressione osmotica ma non rivelabile abbassamento della tensione di vapore), o con una *sospensione* (costituita da grosse micelle sospese in un liquido che tendono a sedimentare rapidamente) che non presenta più alcuna proprietà delle soluzioni.

Soluzioni, dispersioni colloidali, sospensioni, non sono però separate da tagli netti perché le proprietà di questi sistemi variano in modo quasi continuo passando dall'uno all'altro (v. nota 13 di [2-1]; [2-20]; [4-19]; [7-21]).

Le usuali dispersioni colloidali non manifestano variazioni sperimentalmente apprezzabili (e riproducibili) della tensione di vapore del liquido disperdente, perché il numero di particelle presenti nei sols è sempre relativamente piccolo rispetto a quello delle particelle presenti nelle soluzioni, anche diluite. Si riesce invece in molti casi a misurare, usando opportune membrane, la pressione osmotica di sols liofili, e il dato può consentire il calcolo del peso medio della particella di colloide (v. nota 72 di [7-36]).

Aggiungiamo ancora che nel caso di sols liofobi la viscosità del sol è praticamente uguale a quella del solo liquido disperdente, mentre essa può aumentare notevolmente nel caso di sols liofili, sia per le relativamente grandi dimensioni delle particelle, sia per il fatto che queste, fortemente idratate, provocano la

diminuzione del numero delle molecole d'acqua libere; dati di viscosità consentono la determinazione del peso molecolare di colloidi macromolecolari.

Un gran numero di fatti sperimentali hanno portato a stabilire certi valori massimi e/o minimi delle dimensioni delle particelle disperse in base ai quali, nella maggioranza dei casi, è possibile stabilire se si tratti di soluzioni, di dispersioni colloidali, di sospensioni.

In tabella 7 sono riportate dimensione delle particelle e altre caratteristiche essenziali relative a questi sistemi.

Tab. 7 — Criteri di distinzione fra soluzioni, dispersioni colloidali e sospensioni.

Sistema	Dimensione media delle particelle	Metodo di separazione fase disperdente - fase dispersa	Abbassamento della pressione di vapore	Manifestazione di pressione osmotica	Visibilità delle particelle disperse	Numero di atomi presenti in una particella	Movimento delle particelle
Soluzione	*< 20 Å*	*Membrana semi-permeabile*	*si (secondo legge di Raoult)*	*si ($\pi V = cRT$)*	*Invisibili*	*$< 10^3$*	*Cinetico*
Dispersione colloidale	*~20÷2000Å*	*Ultrafiltro* (30)	*si* (31)	*si ($\pi V = cRT$)*	*Visibili solo con l'ultramicroscopio* (32)	*$10^3 \div 10^9$*	*Browniano*
Sospensione	*> 2000 Å*	*Filtro normale*	*no*	*no*	*Visibili con il microscopio o a occhio nudo*	*$> 10^9$*	*Convettivo e gravitazionale*

(30) Gli ultrafiltri sono costituiti da membrane di particolari materiali cellulosici a pori di uniforme, noto diametro (supportate su piastre di porcellana porosa) attraverso le quali viene forzata la soluzione colloidale: il solvente e gli eventuali soluti passano attraverso l'ultrafiltro, mentre le particelle colloidali vengono trattenute.

(31) Tensione di vapore e pressione osmotica sono grandezze che dipendono, sia per le soluzioni che per le dispersioni colloidali, dalla concentrazione delle particelle presenti nel mezzo disperdente. Nel caso delle dispersioni colloidali la concentrazione particellare è di norma notevolmente inferiore a quella che si riscontra nelle soluzioni, anche diluite. Di conseguenza i valori dell'abbassamento della pressione di vapore del mezzo disperdente (già piccoli nel caso delle soluzioni) sono tanto piccoli nel caso delle dispersioni colloidali da non essere suscettibili di misure significative; per dispersioni colloidali sufficientemente concentrate è invece possibile ottenere misure significative di pressione osmotica.

(32) L'ultramicroscopio è costituito da un normale microscopio nel quale il preparato è illuminato non parallelamente all'asse ottico dello strumento, ma perpendicolarmente ad esso.

(segue)

La determinazione della dimensione media delle particelle di una sospensione colloidale può effettuarsi in vari modi: accenniamo a due metodi, basati l'uno sull'uso dell'ultramicroscopio e l'altro sull'uso dell'ultracentrifuga ([33]).

Metodo basato sull'uso dell'ultramicroscopio.

Operando su un volume noto della dispersione colloidale in esame, si determina:

a) per via chimica la quantità di specie chimica dispersa presente nell'unità di volume;

b) mediante l'uso dell'ultramicroscopio il numero di particelle presenti nell'unità di volume;

c) con metodi chimico-fisici la densità della specie chimica dispersa.

I tre dati ottenuti consentono il calcolo immediato della dimensione media delle particelle.

Metodo basato sull'uso dell'ultracentrifuga.

Viene determinato il valore della velocità di sedimentazione delle particelle colloidali assoggettate ad un elevato campo gravitazionale di valore noto; otte-

---

Se in queste condizioni si osserva un liquido puro o una soluzione, il campo microscopico appare scuro perché nessun raggio diretto o riflesso colpisce l'obiettivo. Infatti in tal caso le molecole che costituiscono la soluzione sono invisibili perché hanno dimensioni tanto piccole *(< 20 Å)* da essere trascurabili rispetto alle lunghezze d'onda della luce visibile *(4.000 ÷ 7.000 Å)*. Se invece si osserva una dispersione colloidale, ciascuna particella dispersa riflette la luce e sul fondo nero del campo microscopico appaiono dei punti luminosi. Pertanto l'ultramicroscopio non fa *vedere* le particelle colloidali, ma ne denuncia soltanto la presenza. Con l'ultramicroscopio sono ben più individuabili le particelle di colloide liofobo (ad es. sol d'oro) che quelle di colloide liofilo (ad es. sol di amido), perché queste per l'alto contenuto di acqua adsorbita e per la loro costituzione, non metallica, riflettono assai meno la luce [2-17].

In soluzioni colloidali contenenti molte particelle per unità di volume, l'effetto di dispersione della luce operato dalle particelle stesse diventa visibile ad occhio nudo: un raggio di luce che traversa una sospensione colloidale (sol, fumo) dà luogo ad una luminosità diffusa sul suo cammino, chiaramente visibile (effetto Tyndall, 1856).

([33]) Le usuali ultracentrifughe arrivano a 60.000 ÷ 70.000 giri per minuto, e moltiplicano il valore della accelerazione di gravità per un fattore $3 \div 5 \cdot 10^5$. Con particolari ultracentrifughe costruite per speciali ricerche e mosse da getti di gas ad alta pressione si è arrivati ad oltre 500.000 giri per minuto.

nuto questo dato, e nota la densità delle specie chimiche dispersa e disperdente, si calcola, mediante opportune equazioni, la dimensione media delle particelle.

* * *

Consideriamo ora due fondamentali proprietà delle dispersioni colloidali: il moto browniano e la carica elettrica del colloide.

24 - 22 Moto Browniano ([34])

Le particelle di una dispersione colloidale, osservate all'ultramicroscopio, si rivelano animate da un rapido continuo movimento (indipendente da cause accidentali come ad es. movimenti convettivi in seno al liquido) lungo successivi brevi tratti rettilinei disposti a caso. Tale movimento *(moto browniano)* è causato dai moti cinetici delle molecole del mezzo disperdente che urtano contro la particella colloidale; infatti il numero degli urti, date le ridottissime dimensioni della particella colloidale stessa, non è sufficientemente grande da dare, all'istante, risultante statisticamente nulla delle quantità di moto messe in giuoco nei singoli urti, e ciò per due ragioni:

a) ammesso che la quantità di moto dei singoli urti sia uguale, può differire il numero di urti negli opposti versi di una stessa direzione (fig. 5a);

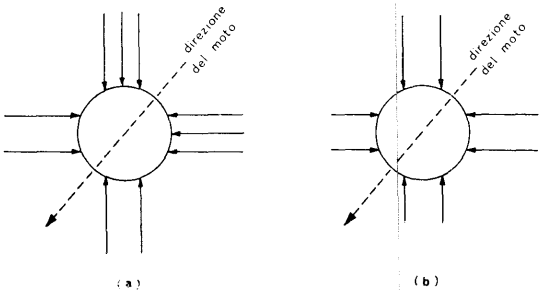


Fig. 5 — Origine del moto browniano. (I vettori rappresentano le quantità di moto).

([34]) Il fenomeno fu scoperto nel 1827 dal botanico R. Brown; egli notò che le particelle costituenti il polline di alcune piante, poste in acqua e osservate al microscopio risultavano animate da movimenti irregolari permanenti; il fenomeno trovò la sua spiegazione quantitativa nel 1904 ad opera di A. Einstein, le cui conclusioni furono sperimentalmente dimostrate esatte da J. Perrin (1908).

b) ammesso che il numero di urti sia uguale in ogni direzione, la risultante delle quantità di moto può essere ancora non nulla perché a temperatura costante è costante il valore della velocità media delle molecole del mezzo disperdente [4-5], ma non quello della velocità (e quindi della quantità di moto) delle molecole singole (fig. 5b).

La velocità del moto browniano è un importante parametro per decidere quanto una dispersione abbia carattere colloidale; tanto più lento è il moto browniano, tanto più la dispersione esaminata va degradando verso lo stato di sospensione. Infatti le particelle delle sospensioni hanno dimensioni sufficientemente grandi da rendere nulla, all'istante, la risultante delle quantità di moto dovute agli urti delle molecole della fase disperdente, e non presentano moto browniano.

24 - 23 Elettroforesi

Con tale nome si indica il seguente fenomeno: introducendo due elettrodi fra i quali è applicata una opportuna d.d.p. in una dispersione colloidale contenente un'unica specie dispersa, le particelle di questa si mettono in movimento nel campo elettrico dirigendosi tutte verso uno dei due elettrodi ([35]); tale comportamento sta ad indicare che dette particelle sono cariche elettricamente e che hanno tutte carica di stesso segno.

La velocità con cui le particelle colloidali dei diversi colloidi si muovono nel campo elettrico è dello stesso ordine di grandezza delle velocità ioniche *(10^{-4} cm/sec* in un campo elettrico di *1 volt/cm)*; tuttavia la conducibilità delle dispersioni colloidali è minore di quella delle soluzioni ioniche, perché il numero delle particelle colloidali per unità di volume è minore del numero degli ioni presenti in soluzioni elettrolitiche anche diluite.

Il fenomeno della elettroforesi mette in evidenza che le particelle di ogni sospensione colloidale sono cariche elettricamente; poiché però la loro carica ha origine essenzialmente diversa a seconda che si tratti di colloidi liofobi o liofili, tratteremo separatamente i due casi:

Carica elettrica di colloidi liofobi.

La carica elettrica delle particelle disperse è principalmente dovuta, in questi colloidi, all'adsorbimento (nota 26 di [16-10]) sulla superficie della particella

([35]) Vedremo un particolare stato del colloide *(punto isoelettrico)* in cui non si ha elettroforesi.

colloidale di ioni presenti nella soluzione, che, con il segno della loro carica, determinano anche il segno della carica della particella colloidale.

Un esempio illustra chiaramente quanto si è detto: se ad una soluzione molto diluita di ioni Ag^+ (ad es. di $AgNO_3$) si aggiunge lentamente una soluzione anch'essa molto diluita di ioni Br^- (ad es. di KBr), si forma, fin dall'inizio dell'operazione, un precipitato colloidale di $AgBr$ (praticamente insolubile: $K_s^{(25°C)} = 7{,}7 \cdot 10^{-13}$): orbene, durante l'aggiunta della soluzione di KBr a quella di $AgNO_3$, inizialmente esiste nella soluzione un eccesso di ioni Ag^+ e le micelle di $AgBr$ che si formano si caricano positivamente perché adsorbono ioni Ag^+; superata la quantità stechiometrica di KBr necessaria per precipitare tutto lo ione Ag^+ che era presente nella soluzione, in questa viene a formarsi un eccesso di ioni Br^-, e le micelle colloidali adsorbono ora ioni Br^-, caricandosi negativamente ([36]).

Il fatto che le micelle colloidali siano cariche elettricamente con lo stesso segno è essenziale agli effetti della stabilità di un sol liofobo, perché impedisce ad esse di urtarsi ([37]); l'importanza di ciò sta nel fatto che se le micelle collidessero, tenderebbero ad unirsi formando particelle sempre più grosse ([38]) che prima degraderebbero il sol allo stato di sospensione, e poi si separerebbero allo stato solido.

La presenza di carica elettrica di stesso segno sulle particelle colloidali, invece, impedisce che ciò avvenga perché il lavoro necessario a distruggere il doppio strato elettrico (particella/soluzione) che è attorno a ciascuna micella, è maggiore del guadagno di energia libera conseguente alla loro unione.

Richiamando l'esempio sopra riportato dell'inversione della carica del colloide $AgBr$, va notato che esiste necessariamente un momento, durante tale processo, in cui le particelle colloidali hanno carica elettrica nulla: si dice in tal

([36]) Il caso particolare dell'esempio può essere generalizzato: una particella colloidale liofoba tende ad adsorbire preferenzialmente ioni delle stesse specie chimiche che la costituiscono, e fra questi il più adsorbito è di norma quello a concentrazione più elevata. Così le particelle di oro di una dispersione colloidale adsorbono preferenzialmente ioni Au^{3+}, quelle di $Si(OH)_4$ ioni OH^-, quelle di solfuro di arsenico (As_2S_3) ioni S^{2-} etc.

([37]) Le dispersioni colloidali liofobe vengono infatti stabilizzate aggiungendo ad esse piccole quantità di opportuni ioni che vengano adsorbiti dal colloide.

([38]) Tale tendenza esprime il fatto che all'urto può seguire formazione di legami, diminuzione del rapporto superficie/massa, e quindi diminuzione di energia libera [24-19].

caso che il colloide è al suo *punto isoelettrico,* e in tale condizione esso non manifesta elettroforesi ed è assai instabile.

Un colloide liofobo al punto isoelettrico si separa in breve tempo dal mezzo disperdente (*floccula*); è possibile effettuare l'inversione della carica elettrica di un tale colloide, conservando lo stato colloidale, solo se si opera tanto rapidamente da non consentire l'inizio della flocculazione.

Aggiungiamo infine che mentre, come si è detto, piccole aggiunte di opportuni elettroliti stabilizzano la soluzione colloidale, aggiunte sensibili di un elettrolita qualsiasi ne provocano la flocculazione; infatti in questo caso nella soluzione viene a trovarsi un gran numero di ioni di carica opposta a quella delle micelle, la cui presenza riduce, per azioni elettrostatiche, fin quasi ad annullarlo, il potenziale del doppio strato elettrico delle micelle stesse; ciò in ultima analisi equivale a eliminare la carica elettrica delle particelle, e quindi a provocarne la precipitazione.

Carica elettrica di colloidi liofili.

Anche nei colloidi liofili le particelle colloidali sono di norma elettricamente cariche, ma l'origine della carica è in generale diversa da quella vista nel caso dei colloidi liofobi; infatti le macromolecole, specialmente quelle biologiche, contengono frequentemente gruppi acidi e/o basici che in soluzione si dissociano trasformando la macromolecola in un macroione ([39]). Se la macromolecola non contiene gruppi ionizzabili, il sol liofilo è al punto isoelettrico; ma questo stato non ha grande influenza sulla stabilità del sol liofilo (al contrario di quanto avviene nel caso di sols liofobi) perché le singole particelle liofile, fortemente idratate, sono circondate da uno o più strati di molecole d'acqua adsorbita che impediscono alle particelle di venire a contatto diretto. E' possibile impartire anche ai sols liofili neutri una carica elettrica, ponendo in soluzione, come nel caso dei sols liofobi, una opportuna specie ionica che possa adsorbirsi sulla superficie delle particelle colloidali.

Massicce aggiunte di ioni ad un sol liofilo causano la flocculazione del colloide, ma con meccanismo diverso da quello visto nell'analogo fenomeno in sols liofobi: nel caso del sol liofilo gli ioni aggiunti entrano in competizione con le particelle colloidali nel bloccare molecole di acqua per idratarsi e, se tali ioni sono in numero sufficiente, le particelle colloidali vengono disidratate e flocculano (*salatura* del colloide).

([39]) Un comportamento di questo tipo è anche manifestato da sols inorganici costituiti ad es. da micelle di acido ortosilicico, di silicati, di $Al(OH)_3$, di $Sn(OH)_4$ etc.

Il fenomeno della elettroforesi si è rivelato di enorme utilità nella ricerca scientifica, consentendo particolarissime determinazioni chimico-fisiche e delicatissime operazioni chimiche non effettuabili con alcun altro metodo oggi noto. Si consideri, ad esempio, un sol costituito da una proteina che, contenendo gruppi acidi $-COOH$ e gruppi basici $-NH_2$, ha carattere anfiprotico [13-12]; in ambiente acido i gruppi basici $-NH_2$ danno gruppi $-NH_3^+$ (la proteina aumenta il numero delle sue cariche positive) ed in ambiente basico i gruppi acidi $-COOH$ danno gruppi $-COO^-$ (la proteina aumenta il numero delle sue cariche negative). Ne consegue che agendo sul valore del *pH* della soluzione la proteina può modificare il valore o anche il segno della sua carica complessiva, modificando di conseguenza la sua velocità di migrazione o addirittura invertendo il senso del suo movimento nel campo elettrico.

Se si ha una mescolanza di proteine, chimicamente indistinguibili, giocando sul valore del *pH* e sui valori delle costanti di dissociazione acida e/o basica di ciascuna di esse, è possibile *risolvere* (cioè separare) la mescolanza con procedimenti elettroforetici. Questo metodo ha enorme importanza in biologia: esso ha permesso di separare molti colloidi biologici misti nei loro costituenti e di studiare poi le funzioni e le proprietà biologiche di ciascuno di essi (ad es. separazione delle α, β, γ, globuline del sangue).

Mentre l'elettroforesi nel campo dei colloidi liofobi è una tecnica per studiare essenzialmente le proprietà superficiali delle micelle, nel campo dei colloidi liofili consente, cosa ben più importante, lo studio della natura chimica delle particelle che li costituiscono. Ed è infatti nel campo dei colloidi liofili (specialmente biologici) che l'elettroforesi trova oggi le sue più importanti applicazioni.

24 - 24 Potere protettore dei colloidi liofili

La grande stabilità di questi rispetto ai colloidi liofobi fa sì che i colloidi liofili vengano usati per stabilizzazione sols liofobi.

Il *potere protettore* di un colloide liofilo nei riguardi di uno liofobo risiede nel fatto che quest'ultimo adsorbe in superficie particelle liofile acquistandone, sia pure parzialmente, le caratteristiche di stabilità. Assai nota è l'applicazione del potere protettore di sols di gelatina (proteina animale) nei riguardi del sol idrofobo di *AgBr* che costituisce il materiale fotografico sensibile [28-9]; si preparano sols gelatina + *AgBr (gelatina fotografica)*, nei quali le piccolissime particelle *AgBr* vengono mantenute sospese e separate per l'azione protettiva della gelatina.

Il potere protettore di un colloide liofilo viene valutato quantitativamente in base ad una scala convenzionale, alla quale non acceniamo.

24 - 25 Preparazione di dispersioni colloidali

I colloidi liofili per lo più danno spontaneamente e rapidamente dispersioni colloidali allorché vengono posti a contatto di adatti solventi (ad es. amido in acqua, gomma in benzene etc.). La preparazione di sols liofobi, invece, richiede particolari operazioni, che possono dividersi in due gruppi:

Metodi di condensazione: le micelle vengono formate nel liquido disperdente come risultato dell'aggregazione di molecole prodotte da reazioni chimiche che avvengono nel liquido stesso e che danno luogo a specie poco solubili (ad es. idrolisi di sali, precipitazione di solfuri, di alogenuri etc.).

Metodi di dispersione: sono molteplici e vanno dalla polverizzazione meccanica della specie chimica da disperdere *(mulini colloidali)* alla polverizzazione mediante ultrasuoni della specie chimica inizialmente presente come sospensione nel liquido disperdente; un metodo assai usato per disperdere colloidalmente un metallo consiste nel far scoccare un arco elettrico fra due elettrodi di quel metallo immersi nel liquido disperdente; nell'istante in cui scocca l'arco si ha evaporazione del metallo degli elettrodi, che si condensa poi in minutissime micelle colloidali.

24 - 26 Purificazione delle dispersioni colloidali

Dopo aver preparato una dispersione colloidale restano frequentemente in soluzione specie chimiche, impiegate nella preparazione, che occorre eliminare. In tal caso ci si serve della proprietà di certe membrane, ad es. di *collodio* ([40]), di essere permeabili a ioni e molecole in soluzione, ma non alle particelle colloidali; la dispersione colloidale contenente specie in soluzione viene posta in un recipiente chiuso ad una estremità da una membrana di collodio e immerso in acqua pura: il soluto, che può liberamente attraversare la membrana, passa nell'acqua pura e se questa è rinnovata in modo continuo i soluti presenti nella dispersione colloidale vengono asportati in modo praticamente totale (*dialisi*; talvolta il processo viene accelerato mediante il campo elettrico: *elettrodialisi*).

([40]) Col nome di *collodio* si indica una soluzione in alcool ed etere di nitrocellulosa [30-28] contenente 12% di azoto *(pirossilina)*; veli di questa soluzione lasciano, dopo evaporazione del solvente, sottili pellicole di *collodio*.

25 - Quinto gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del quinto gruppo

Elementi	*N*	*P*	*As*	*Sb*	*Bi*
Numero atomico	*7*	*15*	*33*	*51*	*83*
Conf. elettr. esterna	$2(s^2p^3)$	$3(s^2p^3)$	$4(s^2p^3)$	$5(s^2p^3)$	$6(s^2p^3)$
Raggio atomico *(Å)*	*0,75*	*1,10*	*1,20*	*1,40*	*1,48*
1° potenz. ionizzaz. *(eV)*	*14,5*	*10,6*	*9,8*	*8,6*	*7,3*
2° » » *(eV)*	*29,6*	*20,0*	*20,2*	*19,0*	*17,0*
3° » » *(eV)*	*47,5*	*30,0*	*28,0*	*25,0*	*25,0*
Potenziale elettrochimico standard *(V)*	—	—	AsO_2^-/As $-0,68$	SbO^+/Sb $+0,21$	BiO^+/Bi $+0,32$
Elettronegatività (scala Pauling)	*3,0*	*2,1*	*2,0*	*1,8*	*1,8*
Temperatura fusione *(°C)*	*−209,86*	*44,1*	*814,5* (a 36 atm)	*630,5*	*271,3*
Temperatura ebolliz. *(°C)*	*−195,8*	*280*	*613* (sublima)	*1380*	*1560*
Entalpia di formazione dell'atomo *M*, dall'elemento nel suo standard *(Kcal/M)*	*113,4*	*80*	*69*	*62*	*50*

25-1 Presenza in natura

Ad eccezione del fosforo, tutti gli altri elementi del gruppo possono trovarsi in natura allo stato elementare: raramente l'arsenico, l'antimonio, il bismuto, di norma l'azoto. Il 78% in volume dell'atmosfera e lo 0,03% della litosfera sono costituiti da azoto, rispettivamente allo stato elementare e sotto forma di composti organici ed inorganici; fra questi ultimi il più diffuso è il nitrato di sodio ($NaNO_3$) i cui pochi grossi giacimenti sono di origine biologica (essenzialmente guano) e si trovano in superficie, in zone molto aride nelle quali

l'assenza delle piogge ha permesso la conservazione di questi giacimenti costituiti da specie solubili in acqua. Azoto è contenuto in tutti gli organismi sotto forma di composti organici azotati (ad es. proteine).

I composti del fosforo, principalmente fosfati, costituiscono circa lo 0,15% della litosfera; fra i numerosissimi fosfati naturali, i più diffusi sono quelli di calcio: ricordiamo la *fosforite* $(3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2)$ e le *apatiti* (cloroapatite e fluoroapatite $(3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F)_2)$. Fosfati fanno anche parte di tutti gli organismi viventi sia come tessuti di sostegno (le ossa contengono $\sim$ 40% di $Ca_3(PO_4)_2$) che come costituenti di complesse molecole organiche di straordinaria importanza biologica (1).

Arsenico, antimonio, bismuto (rispettivamente $5 \cdot 10^{-4}\%$, $1 \cdot 10^{-4}\%$, $2 \cdot 10^{-5}\%$ della litosfera) si trovano talvolta, allo stato elementare, come impurezze di minerali di *Ag, Co, Pb, Fe,* ma di norma si trovano sotto forma di composti, prevalentemente solfuri ed ossidi (2).

25-2 Preparazione degli elementi

Azoto

In laboratorio può prepararsi azoto, ad es., per riscaldamento, a $\sim 70\ °C$, di una soluzione concentrata di nitrito di ammonio (si ha l'ossidoriduzione $N^{3-} + N^{3+} \rightarrow N_2$)

$$NH_4^+NO_2^- \rightarrow 2H_2O + N_2\uparrow$$

oppure per ossidazione, ad es. con cloro, di una soluzione acquosa di ammoniaca

$$2NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow 6HCl + N_2\uparrow$$
$$(8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow 6(NH_4^+Cl^-) + N_2\uparrow)$$

---

(1) Ricordiamo fra queste soltanto l'acido adenosintrifosforico (noto con la sigla *ATP*) che si ritiene essere alla base del meccanismo di trasformazione dell'energia chimica, prodotta dalle ossidazioni biologiche a livello cellulare, nelle altre forme di energia (elettrica, meccanica, osmotica etc.) necessarie per i processi vitali.

(2) Fra i più noti minerali di *As, Sb, Bi,* ricordiamo:
Arsenico: Arsenopirite $(FeAsS)$, realgar (As_4S_4), orpimento (As_4S_6), arsenolite (As_2O_3);
Antimonio: Antimonite (Sb_2S_3), ullmanite $(NiSbS)$, pirargirite (Ag_3SbS_3), valentinite (Sb_2O_3);
Bismuto: Bismutina (Bi_2S_3), ocra di bismuto (Bi_2O_3), galenobismutina $(PbBi_2S_4)$.

o per decomposizione termica del dicromato di ammonio (si ha l'ossidoriduzione $2N^{3-} + 2Cr^{6+} \rightarrow N_2 + 2Cr^{3+}$)

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O\uparrow + N_2\uparrow$$

Industrialmente l'azoto si ottiene dalla distillazione frazionata dell'aria liquida ottenuta a mezzo di successive opportune compressioni ed espansioni dell'aria che, per l'effetto Joule-Thomson [4-22], portano la temperatura dei gas che la costituiscono a valori sufficientemente bassi da dar luogo alla loro liquefazione (3).

In fig. 1 è schematizzato un impianto per la liquefazione dell'aria: l'aria viene prelevata dall'atmosfera (in *a*), passa su un disidratante alcalino contenuto in una torre *(b)*, che elimina H_2O e CO_2, e va ad un primo stadio di compressione a *50 ÷ 100 atm (c')*; durante la compressione l'aria si riscalda e cede

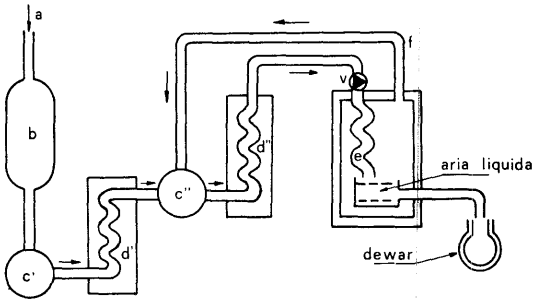


Fig. 1 — Schema di impianto per la liquefazione dell'aria

poi questo calore passando in un refrigerante a circolazione d'acqua *(d')*; di qui l'aria passa in un secondo stadio di compressione a *150 ÷ 200 atm (c'')* poi in un secondo refrigeratore a circolazione di aria fredda *(d'')* che porta la temperatura dell'aria al di sotto della sua temperatura di inversione [4-23], e infine viene fatta espandere attraverso una opportuna valvola *(v)* nel serpentino *(e)*: si ha così un raffreddamento, e l'aria raffreddata torna attraverso il tubo *(f)* al secondo stadio di compressione *(c'')*. L'operazione è continua, e ad ogni ciclo

(3) Ad es.: facendo espandere adiabaticamente, attraverso un'opportuna valvola, aria che si trova a *0 °C* e *100 atm* fino a portare il valore della pressione a *1 atm.*, si ha un raffreddamento della massa gassosa di *~ 25 °C*.

si ha un progressivo raffreddamento dell'aria; da un certo momento in poi la decompressione nel serpentino *(e)* è sufficiente a portare la temperatura dell'aria alla temperatura di liquefazione (alla pressione a cui si opera) e si ha così produzione continua di aria liquida. Il rifornimento di aria al circuito di liquefazione viene fatto dal primo stadio di compressione *(c')* che continuamente invia nuova aria, a $50 \div 100$ *atm* di pressione, al compressore *c''*.

L'aria liquida, che ha una tenue colorazione blu dovuta all'ossigeno, viene conservata in *dewar,* recipienti di metallo o di vetro a doppia parete nella cui intercapedine è stato fatto un vuoto spinto ($\sim 10^{-6}$ *mm* di *Hg*), che vanno sotto il nome di *termos*.

Per ottenere azoto dall'aria liquida se ne opera la distillazione frazionata; l'O_2 bolle a $-183\ °C$, l'N_2 a $-196\ °C$, e quindi, a parità di temperatura, l'azoto ha un tensione di vapore maggiore dell'ossigeno; pertanto se la torre di distillazione è mantenuta, ad esempio, a circa $-190\ °C$, a questa temperatura l'azoto si distilla, mentre l'ossigeno resta, allo stato liquido, entro il distillatore.

Commercialmente si dispone o di azoto gassoso, compresso in bombole di acciaio (~ 150 *atm*), o di azoto liquido, trasportato in particolari cisterne isolate termicamente. L'azoto industriale contiene $0{,}1 \div 1\%$ di O_2, che, ove occorra, può essere eliminato in vari modi; ad es. facendo passare tale azoto su polvere di rame riscaldata a $\sim 300\ °C$, che blocca l'ossigeno formando *CuO*.

Fosforo

La preparazione del fosforo consiste nella riduzione mediante coke, ad alta temperatura e in presenza di sabbia silicea, del fosforo contenuto nei fosfati naturali. La riduzione viene operata al forno elettrico (schematizzato in fig. 2)

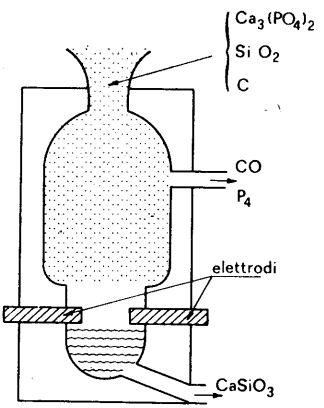


Fig. 2 — Schema di forno elettrico per la preparazione del fosforo.

ad una temperatura di $1400 \div 1500\ ^{\circ}C$; il fosfato di calcio reagisce a questa temperatura con la silice formando silicato di calcio e anidride fosforica, che, allo stato di vapore, viene poi ridotta dal coke con formazione di ossido di carbonio e vapori di fosforo. Le reazioni corrispondenti sono

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}\uparrow$$

$$P_4O_{10} + 10C \rightarrow 10CO\uparrow + 2P_2\uparrow$$

che possono essere conglobate nell'unica reazione

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \rightarrow 3CaSiO_3 + 5CO\uparrow + P_2\uparrow$$

La miscela gassosa $CO + P_2$ viene immessa in opportuni *condensatori* ad acqua dove il fosforo si deposita, mentre l'ossido di carbonio viene poi utilizzato come combustibile.

Arsenico, Antimonio, Bismuto

Questi elementi, i cui minerali sono essenzialmente costituiti da ossidi o da solfuri, vengono preparati, analogamente al fosforo, per riduzione degli ossidi con carbone:

$$As_4O_6 + 6C \rightarrow 6CO\uparrow + 2As_2\uparrow$$

$$Sb_4O_6 + 6C \rightarrow 6CO\uparrow + 2Sb_2$$

$$Bi_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO\uparrow + Bi_2$$

Gli ossidi usati sono naturali ovvero ottenuti dall'arrostimento di solfuri all'aria.

L'*As*, che sublima facilmente (tab. 1), può prepararsi anche per riscaldamento di piriti arsenicali:

$$4FeAsS \rightarrow 4FeS + 2AS_2\uparrow$$

25-3 Proprietà generali del gruppo

Prima di esaminare il comportamento chimico di ciascuno degli elementi del gruppo diamo come al solito un quadro delle proprietà generali di essi, prevedibili in base alla struttura elettronica e agli altri dati di tab. 1.

Gli elementi del 5° gruppo hanno configurazione elettronica esterna costituita da 5 elettroni: due elettroni *s* e tre elettroni *p*, distribuiti questi ultimi, per il principio di Hund, sui tre orbitali *p* ([↑↓][↑][↑][↑]); numeri di ossidazione comuni a tutti gli elementi del gruppo sono perciò + 3 e − 3 (3 elettroni *p* scambiati) e + 5, con intervento dei due elettroni *s*, in legami con atomi fortemente elettronegativi; così, ad esempio, in NH_3 il numero di ossidazione dell'azoto è − 3, in $AsCl_3$ il numero di ossidazione dell'arsenico è + 3, in PF_5 il numero di ossidazione del fosforo è + 5, etc.

Eccetto l'atomo *N*, gli altri elementi del gruppo, i cui elettroni esterni hanno numero quantico principale $n > 2$ (tab. 1), possono promuovere un elettrone *s* su un orbitale *d* formando legami ibridi sp^3d cui corrispondono molecole a forma di bipiramide trigonale, con l'atomo *P* al centro: ad es. PF_5 (fig. 3a).

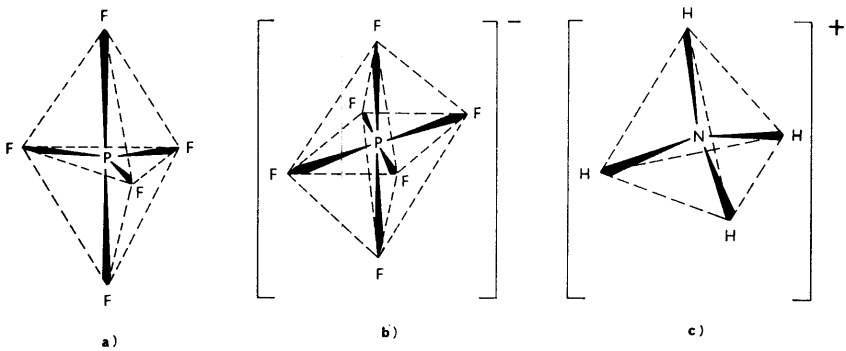


Fig. 3 — Tipi di ibridizzazione di elementi del 5° gruppo
(a) ibridizzazione sp^3d: PF_5
(b) ibridizzazione sp^3d^2: PF_6^-
(c) ibridizzazione sp^3: NH_4^+

Altra possibilità di ibridizzazione per questi elementi è di acquistare un elettrone dando uno ione negativo e formando l'ibrido, ottaedrico, sp^3d^2, come nello ione esafluofosforico PF_6^- che è di forma ottaedrica con l'atomo *P* al centro dell'ottaedro (fig. 3b).

L'atomo *N* può dare legami ibridi giuocando soltanto sugli orbitali *2s 2p*; così, ad esempio, per perdita di un elettrone può formare ibridi tetraedrici sp^3 (fig. 3c) dei quali il più noto è lo ione ammonio (NH_4^+), costituito appunto da un tetraedro con l'atomo *N* al centro ed i quattro atomi *H* ai vertici.

Gli elevati valori dei potenziali di ionizzazione (tab. 1) rendono assai remota la possibilità di formazione di ioni per i primi elementi del gruppo, mentre tale possibilità diventa reale con l'aumentare del carattere metallico; sarà perciò il *Bi* l'elemento che meno difficoltosamente potrà dare ioni positivi (Bi^{3+}).

Come nel caso del 4° gruppo, e per ragioni analoghe, i primi due elementi del quinto gruppo *(N, P)* sono decisamente non metallici, ed i successivi tre *(As, Sb, Bi)* hanno carattere anfotero con progressivo aumento del carattere metallico, che diventa prevalente nel bismuto; ciò determina l'andamento di diverse proprietà:

a) diminuzione del carattere acido degli ossidi scendendo lungo il gruppo: ad es. N_2O_3 e P_2O_3 sono ossidi acidi (anidridi); As_2O_3, Sb_2O_3 sono ossidi anfoteri, il primo con prevalente carattere acido, il secondo con prevalente carattere basico; Bi_2O_3 è un ossido a carattere basico.

b) Diminuzione della forza degli acidi: l'acido nitrico (HNO_3) è l'unico acido forte; gli altri sono tutti deboli: acido fosforico $(H_3PO_4;\ K_1=7{,}5\cdot 10^{-3})$; acido arsenico $(H_3AsO_4;\ K_1=2{,}5\cdot 10^{-4})$; acido antimonico $(H_3SbO_4;\ K_1\cong 4\cdot 10^{-5})$; non è noto il corrispondente acido del bismuto.

c) Diminuzione dell'energia del legame $X-H$ negli idruri, che denuncia la diminuzione di elettronegatività: NH_3 *(93,5 Kcal/M)*, PH_3 *(76,5 Kcal/M)*, AsH_3 *(~ 60 Kcal/M)*, SbH_3 *(~ 60 Kcal/M)*; BiH_3 è tanto instabile che non è stato possibile determinare il valore della energia del legame $Bi-H$.

25 - 4 Composti dell'azoto: Generalità

In natura esiste un *ciclo dell'azoto*: l'azoto dell'atmosfera viene fissato dai batteri nitrificanti del terreno, e viene portato sulla terra dalle precipitazioni atmosferiche che raccolgono i composti azotati che si formano nell'atmosfera per reazione dell'N_2 con l'O_2 sotto l'azione delle scariche elettriche; tali composti azotati possono essere valutati ad oltre 250.000 tonnellate per giorno. Questi composti vengono poi trasformati dalle piante in proteine vegetali, e da queste, usate come alimenti, prendono origine le proteine animali; infine batteri denitrificanti e fermentazioni biologiche riportano l'azoto nell'atmosfera.

L'elevato valore della energia di legame fra i due atomi di azoto della molecola N_2 *(226,8 Kcal/M)*, che significa grande stabilità di tale molecola, fa sì che l'azoto entri in reazione con difficoltà.

Nei suoi composti l'azoto presenta tutti i possibili numeri di ossidazione: da -3 a $+5$.

Esamineremo separatamente i composti nei quali l'azoto compare con nunumero di ossidazione negativo e quelli nei quali compare con numero di ossidazione positivo.

* * *

A) *Composti nei quali l'azoto è contenuto con numero di ossidazione negativo.* I principali di essi sono: acido azotidrico *(N_3H)*, ammoniaca *(NH_3)* idrazina *(N_2H_4)* idrossilammina *(NH_2OH)*.

25-5 Acido azotidrico

E' un liquido che bolle a *37 °C*; la sua molecola è assai instabile *($\Delta G^0_{f\,(HN_3)} = 78{,}5$ Kcal/M)*, soggetta quindi a decomporsi spontaneamente; molti sali dell'acido azotidrico, specie di metalli pesanti, detonano ([4]) per percussione.

La molecola HN_3 può presentarsi come un ibrido di risonanza fra le formule (I), mentre allo ione N_3^- degli azotidrati può attribuirsi la formula (II)

$$H/\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{N}=N \qquad\qquad \left[\overset{(-)}{N}=\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{N}\right]^-$$
$$H/\overset{(-)}{N}-\overset{(+)}{N}\equiv N$$

(I) (II)

L'acido azotidrico può prepararsi o per ossidazione dell'idrazina *(N_2H_4)* con acido nitroso *(HNO_2)*

$$N_2H_4 + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$$

oppure per spostamento dai suoi sali

$$Ba(N_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HN_3$$

E' un acido debole *($K^{(25°C)} = 1{,}2\cdot 10^{-5}$)*; reagisce con i metalli ossidandoli e sviluppando azoto ed ammoniaca:

$$3HN_3 + Zn \rightarrow Zn(N_3)_2 + NH_3\uparrow + N_2\uparrow$$

$$3HN_3 + Cu \rightarrow Cu(N_3)_2 + NH_3\uparrow + N_2\uparrow$$

([4]) La *detonazione* è una reazione esplosiva quasi istantanea, e perciò violentissima (v. nota 18 di [21-8]).

L'acido azotidrico nella sua reazione di decomposizione in azoto ed ammoniaca si comporta, in ambiente acido, da forte ossidante, acquistando due elettroni:

$$HN_3 + 3H_3O^+ + 2e \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O + N_2 \qquad (E_0 = 1{,}96\ V)$$

e può ossidare ioni Cl^- a Cl_2.

25 - 6 Ammoniaca

E' una specie chimica gassosa (5) che a pressione atmosferica liquefa a $-33{,}42\ °C$ e solidifica a $-77{,}74\ °C$; a temperatura ambiente liquefa a circa *8 atm*. E' termodinamicamente stabile ($\Delta G_f^0 = -4\ Kcal/M$), è solubilissima in acqua (6) e dalla soluzione è poi possibile separare cristalli di ammoniaca idrata ($NH_3 \cdot H_2O$; $2NH_3 \cdot H_2O$) che fondono a $\sim -80\ °C$; liquida è un discreto solvente di elettroliti (7). La molecola NH_3 è a forma di piramide a base triangolare; l'atomo N usa i suoi tre elettroni p nei legami con gli atomi H ed il lone pair $2s^2$ non è impegnato (fig. 4): la presenza di questo lone pair impartisce all'ammoniaca proprietà basiche [12-4].

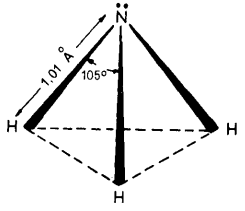


Fig. 4 — Struttura della molecole NH_3

Fra atomi N ed atomi H di molecole diverse di ammoniaca possono stabilirsi deboli legami idrogeno (8).

In laboratorio si può anche preparare ammoniaca addizionando una base forte (ad es. KOH) ad una soluzione acquosa contenente un sale di ammonio (ad es. NH_4Cl)

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow H_2O + NH_3\uparrow$$

(5) La temperatura critica dell'ammoniaca è $t_c = 132{,}4\ °C$; pertanto essa, a condizioni ambiente, è un *vapore* [4-21].

(6) *1 ml* di acqua scioglie, a pressione atmosferica, 1270 *ml* di NH_3 a *0 °C*, e 702 *ml* a *20 °C*.

(7) La molecola NH_3 è un dipolo con carica negativa sull'atomo N ($\mu = 1{,}47 \cdot 10^{-18}$ unità elettrostatiche) e la costante dielettrica dell'NH_3 liquida è $\varepsilon_{(-34\ °C)} = 22{,}3$.

(8) Nell'ammoniaca liquida e solida, il legame idrogeno ha una energia pari a $\sim 1{,}5\ Kcal/M$ (nell'acqua [19-6] il legame idrogeno ha energia $\sim 4{,}5\ Kcal/M$).

Quantità industrialmente significative di ammoniaca si ottengono come prodotto della distillazione del carbon fossile [24-14], ma la quasi totalità dell'NH_3 usata industrialmente è preparata oggi mediante sintesi catalitica (9):

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{(\sim 500\,^\circ C)} 2NH_3 + 25{,}4\ Kcal \qquad (1)$$

Preparazione industriale dell'ammoniaca

Nonostante la semplicità della (1) numerosi sono i procedimenti usati nell'industria per la realizzazione di questa reazione; noi accenneremo al processo Fauser, che è quello usato in Italia.

Azoto ed idrogeno, nel rapporto molare 1 : 3, vengono fatti circolare sul catalizzatore a base di ferro, a *500 °C* e *200 atm* di pressione; l'NH_3 che si forma viene continuamente eliminata dalla massa gassosa o mediante liquefazione o per assorbimento in acqua, ed N_2 ed H_2 che non hanno reagito tornano in ciclo.

La miscela di partenza N_2+H_2 viene preparata col processo Bosch [19-3], facendo reagire carbone, a *~1000 °C*, con quantità opportune di aria e di vapor d'acqua

$$\begin{cases} 2C + aria \rightarrow 2CO + azoto \\ C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \end{cases} \qquad (2)$$

La miscela gassosa ossido di carbonio + idrogeno + azoto, viene fatta passare, addizionata di altro vapor d'acqua, prima su catalizzatore al cobalto, ove, a *~ 400 °C* si ha la *conversione*

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad (3)$$

(9) Il processo di fabbricazione dell'NH_3 con la calciocianammide, ormai in disuso, ha rappresentato il primo processo industriale di *fissazione* dell'azoto atmosferico; riscaldando carburo di calcio CaC_2 a *~ 1000 °C*, all'aria, esso reagisce con l'azoto atmosferico dando calciocianammide ($Ca^{2+}\ (N-C \equiv N)^{2-}$):

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

Questa, idrolizzata, dà luogo alla formazione di ammoniaca

$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3\uparrow \qquad (a)$$

Oggi si prepara $CaCN_2$ soltanto per uso di fertilizzante; la reazione (a) avviene nel terreno, ed NH_3 è il composto azotato assimilabile.

e poi in acqua, eliminando così la CO_2; dosando opportunamente aria e vapor d'acqua nelle reazioni (2) e (3) si riesce ad ottenere una miscela gassosa nella quale N_2 ed H_2 sono presenti nel rapporto 1 : 3, come richiesto dalla (1).

La reazione (1), che ha luogo con diminuzione di volume (4 volumi di gas ne danno 2), è favorita dalla pressione e ciò giustifica il fatto che essa si faccia avvenire a pressioni elevate ($\sim 200\ atm$ nel processo Fauser). La (1) è però esotermica, e in base a considerazioni termodinamiche [9-3] la resa in NH_3, all'equilibrio, diminuisce con l'aumentare della temperatura ([10]); ci sarebbe quindi da attendersi che la reazione di sintesi dell'ammoniaca si facesse avvenire a bassa temperatura, mentre in realtà essa è condotta a temperatura piuttosto elevata ($500\ °C$ nel processo Fauser).

Il fatto che la resa in NH_3 nell'equilibrio corrispondente alla reazione (1) sia tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura, non rappresenta un fattore economicamente favorevole perché diminuendo la temperatura la velocità con cui la reazione procede diminuisce anch'essa, rapidamente [16-7]; si fa allora avvenire la reazione ad una temperatura che rappresenti l'optimum di un compromesso cinetico-termodinamico fra aumento della velocità di reazione e retrocessione dell'equilibrio (1), che sia tale cioè da consentire la produzione massima di NH_3 nell'unità di tempo: è quest'ultimo infatti il dato più importante dal punto di vista economico.

L'ammoniaca si scioglie in acqua impartendo alla soluzione reazione alcalina, e questo comportamento si trova spesso attribuito alla presenza di idrossido di ammonio debolmente dissociato: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$.

Ci sono però valide ragioni per ritenere che l'idrossido di ammonio sia invece una *base forte* ([11]), analoga agli idrossidi alcalini, e che in acqua l'NH_3 esista come ammoniaca idrata e non come idrossido di ammonio indissociato NH_4OH. Pertanto la reazione basica delle soluzioni acquose di ammoniaca è da attribuire all'equilibrio

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (4)$$

e la *base debole* è *ammoniaca idrata* e non *idrossido di ammonio*: a conferma di quanto detto, ricordiamo che dalle soluzioni acquose di ammoniaca possono

([10]) Per l'equilibrio $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ è, ad es., $K^{(25°C)} \cong 8 \cdot 10^2$, $K^{(500°C)} \cong 10^{-3}$.

([11]) Nella molecola NH_4OH, fra i gruppi NH_4 ed OH non può esistere legame covalente, essendo tutti gli elettroni disponibili già impegnati nei legami; pertanto NH_4OH può esistere solo come composto ionico $NH_4^+OH^-$, cioè come base forte.

ottenersi cristalli $NH_3 \cdot H_2O$, cioè ammoniaca idrata, ma non cristalli di idrossido di ammonio NH_4OH.

In base all'equilibrio (4) lo ione ammonio presenta carattere acido ([12]) ed i sali di ammonio, in acqua, danno infatti luogo ad idrolisi acida (1° caso di [13-2]):

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$$

In commercio l'ammoniaca si trova o liquefatta in bombole di acciaio ($\sim$ *10* atmosfere), o in soluzione acquosa, di densità *0,88 g/ml,* contenente $\sim$ 35% in peso di NH_3 *($\sim$ 18 M).*

Proprietà chimiche dell'ammoniaca

L'NH_3 liquida è incolore ed è dissociata in piccolissima parte con meccanismo analogo a quello dell'acqua:

$$\begin{aligned} 2H_2O &\rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (K_W^{(25°C)} = 10^{-14}) \\ 2NH_3 &\rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^- \qquad (K_{NH_3}^{(-50°C)} = 1{,}9 \cdot 10^{-33}) \end{aligned} \qquad (5)$$

Le (5) sono reazioni acido-base [12-3] e pertanto in ammoniaca liquida i sali di ammonio (ad es. NH_4NO_3) si comportano da acidi, e le ammidi (ad es. $NaNH_2$) da basi (nota 20 di [12-8]); così in NH_3 liquida si può avere la reazione di neutralizzazione fra nitrato di ammonio e sodioammide:

$$NH_4^+NO_3^- + Na^+NH_2^- \rightarrow Na^+NO_3^- + 2NH_3$$

che è assolutamente analoga a quella, ad es., fra acido nitrico ed idrato di sodio in soluzione acquosa:

$$H_3O^+NO_3^- + Na^+OH^- \rightarrow Na^+NO_3^- + 2H_2O$$

Fra le molecole NH_3 che costituiscono l'ammoniaca liquida esistono, come si è detto, legami idrogeno $H-N \cdots H$, con energia di legame $\sim$ *1,5 Kcal/M.*

Una proprietà assolutamente caratteristica dell'NH_3 liquida è quella di sciogliere i metalli del 1° e 2° gruppo formando soluzioni blu se diluite e color bronzo se concentrate; le prime hanno conducibilità elettriche dell'ordine di grandezza

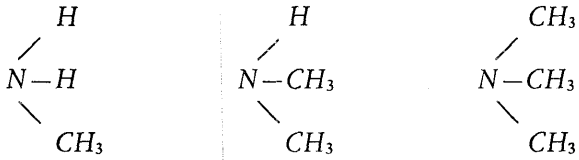
([12]) NH_4^+ è l'acido coniugato [12-3] della base $NH_3 \cdot H_2O$.

di quelle delle soluzioni elettrolitiche, le seconde dell'ordine di grandezza di quelle dei metalli. Da ambedue i tipi di soluzione si riottiene, per evaporazione dell'NH_3, il metallo inalterato.

Si ammette che nelle predette soluzioni concentrate di metalli alcalini in NH_3 liquida possano esistere elettroni liberi solvati [21-3], provenienti dalla ionizzazione di atomi del metallo, ma non si ha un quadro netto e certo del fenomeno.

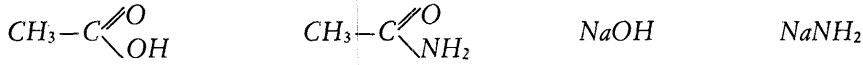
Le soluzioni di metalli alcalini in ammoniaca liquida hanno fortissime proprietà riducenti.

Per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno dell'NH_3 con radicali alchilici (uguali o diversi) si ottengono le *ammine*: ad es.



(monometilammina) (dimetilammina) (trimetilammina)

Per sostituzione del gruppo $NH_2^{(-)}$ al gruppo $OH^{(-)}$ di acidi o di basi si ottengono le ammidi: ad es.



acido acetico acetammide sodio idrossido sodioammide

Allorché l'ammoniaca sostituisce l'H_2O presente in sali idrati, si parla di *ammoniacati*: così ad es. $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ è *cloruro di calcio diidrato*, $CaCl_2 \cdot 2NH_3$ è *cloruro di calcio diammoniacato*.

25 - 7 Idrazina

Ha formula N_2H_4, è un liquido incolore che congela a $2\,°C$ e bolle a $114\,°C$, ha elevata costante dielettrica ($\varepsilon_{(25\,°C)} = 52$) ed è abbastanza stabile pur essendo un composto con energia libera di formazione positiva ($\Delta G^0_f = 12{,}0\ Kcal/M$). E' solubile in acqua e dalla soluzione può separarsi un idrato

di idrazina $N_2H_4 \cdot H_2O$, analogo all'idrato di ammoniaca $NH_3 \cdot H_2O$ che può ottenersi, come si è visto, da soluzioni acquose di NH_3.

L'idrazina è un energico riducente

$$N_2H_4 + 4OH^- \rightleftarrows N_2 + 4H_2O + 4e \qquad (E_0 = -1{,}16\ V)$$

ed anch'essa, come l'NH_3, ha proprietà basiche, anche se più deboli, dovute alla presenza di due lone pairs nella molecola; è una base *biacida*:

$$N_2H_4 + H_2O \leftrightarrows N_2H_5^+ + OH^- \qquad (K^{(25°C)} = 8{,}5 \cdot 10^{-7})$$

$$N_2H_5^+ + H_2O \leftrightarrows N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad (K^{(25°C)} = 8{,}9 \cdot 10^{-16})$$

I sali derivanti dalla neutralizzazione di un acido con idrazina prendono il nome di *sali di idrazonio,* in analogia ai *sali di ammonio*: ad es. N_2H_5Cl *cloruro di idrazonio,* $N_2H_6SO_4$ *solfato di idrazonio* etc.

L'idrazina può prepararsi o con opportuna elettrolisi dell'NH_3 liquida, oppure per ossidazione dell'ammoniaca con ipoclorito di sodio, che ossida l'atomo N da -3 (NH_3) a -2 (N_2H_4)

$$2NH_3 + NaOCl \rightleftarrows N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Dalla soluzione l'idrazina viene poi preparata per distillazione, oppure precipitandola come solfato di idrazonio e ottenendola poi da questo, anidra, per reazione con NH_3 liquida:

$$N_2H_6SO_4 + 2NH_3 \rightleftarrows (NH_4)_2SO_4 + N_2H_4$$

25-8 Idrossilammina

Ha formula NH_2OH, ed in essa l'atomo N ha numero di ossidazione -1; è un solido cristallino che fonde a *33 °C,* e bolle a *58 °C* alla pressione di *22 mm*

(13) In NH_3 l'atomo di azoto ha numero di ossidazione -3, e in N_2H_4 ha numero di ossidazione -2; perciò nell'NH_3 il lone pair è respinto dall'atomo N più che in N_2H_4 (si può immaginare che nella molecola NH_3 esso sia maggiormente proiettato verso l'esterno), può quindi reagire più facilmente, e l'NH_3 è una base più forte dell'N_2H_4.

di *Hg*, e che, se puro, esplode facilmente anche al di sotto della temperatura di fusione.

NH_2OH si forma al polo negativo durante l'elettrolisi di soluzioni di acido nitrico (con elettrodi di piombo)

$$NO_3^- + 7H_3O^+ + 6e \rightarrow NH_2OH + 9H_2O \qquad \text{(reazione catodica)}$$

e viene poi ottenuta dalla soluzione come sale di idrossilammonio.

L'idrossilammina è una base debolissima (v. nota 13)

$$NH_2OH + H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^- \qquad (K^{(25°C)} \cong 6 \cdot 10^{-9})$$

ed ha notevoli proprietà ossidanti in ambiente acido:

$$NH_3OH^+ + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows NH_4^+ + 3H_2O \qquad (E_0 \cong 1{,}35\ V)$$

* * *

B) *Composti nei quali l'azoto è contenuto con numero di ossidazione positivo.* Prenderemo in esame gli ossidi di azoto, l'acido nitroso, l'acido nitrico.

25-9 Ossido nitroso

Detto anche *protossido di azoto*; ha formula N_2O. E' una specie chimica gassosa ($t_{\text{critica}} = 36{,}5\ °C$) solubile in acqua ([14]), che a pressione atmosferica liquefa a $-88{,}5\ °C$ e solidifica a $-102{,}3\ °C$; la molecola N_2O risuona fra le due forme

$$\overset{(-)}{N} = \overset{(+)}{N} = O \leftrightarrow N \equiv \overset{(+)}{N} - \overset{(-)}{O} \quad [15]$$

Si può preparare N_2O per cauto riscaldamento del nitrato di ammonio a $\sim 180\ °C$.

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O\uparrow + 2H_2O\uparrow$$

([14]) *1 ml* di acqua scioglie, alla pressione di *1 atm*, *1,3 ml* N_2O a *0 °C* e *0,6 ml* a *25 °C*.

([15]) Le distanze $N-N-O$ nella molecola di ossido nitroso sono, rispettivamente, *1,12 Å* e *1,19 Å*.

o per reazione della idrossilammina con acido nitroso:

$$NH_2OH + HNO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2O \uparrow$$

N_2O è una specie poco stabile ($\Delta G_f^0 = 24{,}8$ *Kcal/M*), ma ciononostante è chimicamente poco reattivo; non si decompone al di sotto di circa *530 °C*, temperatura alla quale inizia la decomposizione in azoto ed ossigeno, e alla quale N_2O mantiene la combustione: carbone riscaldato al calor rosso e posto in atmosfera di N_2O brucia vivacemente; miscele $N_2O + H_2$ e $N_2O + NH_3$ esplodono violentemente se riscaldate anche localmente (scintilla).

25 - 10 Ossido nitrico

Indicato anche col nome di *ossido di azoto*; ha formula *NO*. E' un gas ($t_{critica} = -95\,°C$), che a pressione atmosferica liquefa a $-151{,}8\,°C$ e solidifica a $-163\,°C$; è poco solubile in acqua ([16]).

La molecola *NO* è paramagnetica ([17]) e misure di paramagnetismo indicano la presenza in essa di un *elettrone dispari* (cioè non appaiato con un altro elettrone per formare un orbitale completo). Si ritiene che la molecola *NO* risuoni fra le forme

$$:\dot{N} = \ddot{O}: \leftrightarrow :\overset{(-)}{\underset{\cdot\cdot}{N}} = \overset{(+)}{\underset{\cdot}{O}}: \qquad (6)$$

e che in essa esista un particolare tipo di legame, *legame a tre elettroni,* che esprime la risonanza fra forme del tipo $A{:}\,\cdot B \leftrightarrow A\cdot\,{:}B$; tale legame viene usualmente indicato con 3 punti, e perciò le forme risuonanti (6) possono essere rappresentate con l'unica formula $N \overset{\cdot\cdot\cdot}{=} O$.

([16]) *1 ml* di acqua scioglie, alla pressione di una atmosfera, *0,07 ml NO* a *0 °C* e *0,04 ml* a *25 °C*.

([17]) Specie chimiche che nella loro struttura elettronica comprendono elettroni dispari vengono dette *paramagnetiche*; *diamagnetiche* sono quelle prive di tali elettroni dispari.

Le specie paramagnetiche, introdotte in un campo magnetico vengono attratte da questo, quelle diamagnetiche respinte. Sospendendo un campione di sostanza fra i due poli di un forte magnete (*5.000 ÷ 10.000 gauss*) e misurando con una sensibilissima bilancia la forza agente su esso è possibile stabilire se nella specie esaminata siano presenti o meno elettroni dispari e in caso positivo anche il numero di questi; quest'ultimo dato è spesso decisivo per la conoscenza della struttura di un composto.

La presenza di un elettrone dispari in una molecola impartisce ad essa carattere di *radicale* (nota 23 di [16-8]) e quindi, di norma, elevata reattività e tendenza a formare molecole dimere nelle quali due molecole monomere appaiano i loro elettroni dispari; nel caso dell'*NO*, invece, non si hanno dimeri in fase gassosa (esistono dimeri, poco stabili, in fase liquida e solida). Questo comportamento viene spiegato con l'elevato valore dell'energia di risonanza delle forme (6), che impegna fortemente, nella formazione del legame a tre elettroni, l'elettrone dispari. Anche la molecola *NO*, come quella N_2O, è una molecola termodinamicamente instabile ($\Delta G^0_{f_{NO}} = 20{,}7$ *Kcal/M*), e quindi la reazione $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ non è spontanea (esempio 1 di [17-9]). Tale reazione può farsi avvenire all'arco elettrico, a temperature superiori a *3000 °C*, con formazione di piccole percentuali di *NO*.

Ossido di azoto può prepararsi per riduzione, con rame, di acido nitrico diluito a temperatura $\sim 0\,°C$ ([18]):

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$(3Cu + 8(H_3O^+NO_3^-) \rightarrow 3(Cu^{2+}(NO_3^-)_2) + 2NO\uparrow + 12H_2O)$$

L'*NO*, nelle sue reazioni, può:

a) scambiare un elettrone dando composti di *nitrosile*, a carattere prevalentemente covalente: ad es. con cloro forma cloruro di nitrosile *NOCl*

$$2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl$$

che risuona fra una forma covalente (che prevale) ed una ionica:

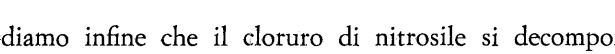
$$\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{N} - \ddot{\underset{..}{Cl}}: \leftrightarrow :\overset{+}{O} \equiv N: \quad :\ddot{\underset{..}{Cl}}^-:$$

b) acquistare un elettrone dando *metallo-nitrosile*: ad es. con *Na* forma sodionitrosile (Na^+NO^-);

c) perdere un elettrone dando composti di *nitrossonio*: ad es. perclorato e solfato acido di nitrossonio ($NO^+ClO_4^-$; $NO^+HSO_4^-$).

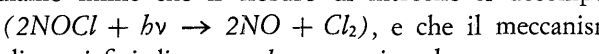
([18]) Aumentando la concentrazione dell'acido nitrico e/o la temperatura, aumenta la percentuale di biossido di azoto (NO_2) che si forma con reazione collaterale.

I composti contenenti il gruppo *NO* in soluzione acquosa subiscono idrolisi; ad es. nel caso del cloruro di nitrosile o di sali di nitrossonio si ha:



$$NOCl + 2H_2O \rightleftarrows HNO_2 + H_3O^+Cl^-$$

cioè, in generale,



$$NO^+ + 2H_2O \rightleftarrows HNO_2 + H_3O^+$$

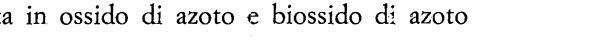
Una reazione ben nota dell'ossido di azoto (gas incolore) è quella, spontanea, di combinarsi con l'ossigeno dell'aria dando biossido di azoto (gas colorato in rosso):

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (\Delta G^0 = -16{,}7\ Kcal)$$

Ricordiamo infine che il cloruro di nitrosile si decompone sotto l'azione della luce $(2NOCl + h\nu \rightarrow 2NO + Cl_2)$, e che il meccanismo di questa reazione è studiato ai fini di *accumulare* energia solare.

25 - 11 Anidride nitrosa

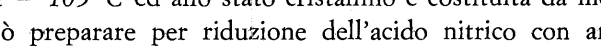
Ha formula N_2O_3, è liquida e si decompone a *3,5 °C*; a temperature inferiori a *— 14 °C* è colorata in blu; allo stato liquido, e più allo stato di vapore, è dissociata in ossido di azoto e biossido di azoto



$$2N_2O_3 \rightleftarrows N_2O_4 + 2NO \qquad (7)$$

Solidifica a *— 103 °C* ed allo stato cristallino è costituita da molecole N_2O_3.

Si può preparare per riduzione dell'acido nitrico con anidride arseniosa:



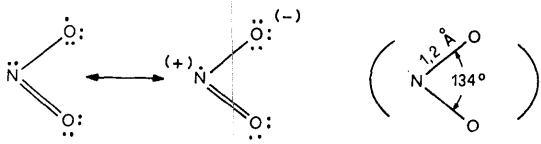
$$2HNO_3 + As_2O_3 \rightarrow As_2O_5 + N_2O_3 + H_2O$$

oppure, in base alla reversibilità della (7), raffreddando una miscela equimolecolare di *NO* ed NO_2; N_2O_3 in acqua dà luogo alla formazione di acido nitroso: $N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_2$.

25 - 12 Anidride nitroso-nitrica

Detta anche *biossido di azoto,* o *ipoazotide*: ha formula NO_2, ed è una specie gassosa ($t_{critica} = 158\ °C$), che a pressione atmosferica condensa a *21,1 °C*, e solidifica a *— 11,2 °C*.

La molecola NO_2, come la molecola NO, contiene un elettrone dispari ed è quindi paramagnetica; essa risuona fra le forme



(8)

e può rappresentarsi con la formula $N \begin{smallmatrix} \vdots\!\!: O \\ \equiv O \end{smallmatrix}$ in base a considerazioni analoghe a quelle viste per l'NO. L'energia di risonanza delle forme (8) impegna l'elettrone dispari della molecola meno di quanto non avvenga nella molecola $N \equiv O$, e pertanto l'ipoazotide è più reattiva dell'NO ed ha tendenza a dimerizzare:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4 + 14\ Kcal \qquad (\Delta G^0 = -\ 1{,}29\ Kcal) \qquad (9)$$

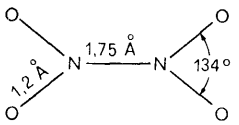
La molecola NO_2 è colorata in rosso bruno, ed il dimero N_2O_4 ([19]) è incolore; allo stato solido perciò l'ipoazotide è costituita da cristalli incolori. N_2O_4 liquida tende a colorarsi in bruno all'aumentare della temperatura, e passando allo stato di vapore dà vapori color rosso bruno la cui colorazione diventa sempre più intensa fino a $\sim 150\ °C$, temperatura alla quale la (9) è fortemente spostata verso sinistra. Continuando ad aumentare la temperatura, la colorazione dei vapori diminuisce di intensità fino ad incolore verso i $600\ °C$, temperatura alla quale la molecola NO_2 è praticamente tutta dissociata secondo la reazione

$$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$$

L'ipoazotide ha buone proprietà ossidanti

$$N_2O_4 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 2NO + 6H_2O \qquad (E_0 = 1{,}03\ V)$$

([19])



Dimensioni nella molecola N_2O_4 in un cristallo di ipoazotide

ed ossida, ad es., gli ioduri a iodio $(E_{0_{I_2/2I^-}} = 0{,}536\ V)$

$$N_2O_4 + 4I^- + 4H_3O^+ \rightarrow 2NO\uparrow + 6H_2O + 2I_2\downarrow$$

Ipoazotide può prepararsi oltre che, come si è visto, per ossidazione di NO con ossigeno, anche per riduzione di acido nitrico concentrato o per decomposizione termica dei nitrati di alcuni metalli pesanti; ad es.

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{(\sim 450\,^\circ C)} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

L'ipoazotide si scioglie in acqua e nelle soluzioni acquose alcaline, disproporzionandosi nel primo caso in acido nitroso (HNO_2, acido debole) ed in acido nitrico (HNO_3, acido forte) e nel secondo negli ioni nitrico (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-)

$$N_2O_4 + 2H_2O \rightarrow HNO_2 + H_3O^+NO_3^- \qquad (\Delta G^0 = -6{,}1\ Kcal)$$

$$N_2O_4 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O \qquad (\Delta G^0 = -39{,}7\ Kcal)$$

E' a questa reazione di disproporzione che la N_2O_4 deve il suo nome di *anidride nitroso-nitrica.*

Liquida, l'N_2O_4 è dissociata secondo l'equilibrio

$$N_2O_4 \rightleftarrows NO_3^- + NO^+$$

e può pertanto considerarsi come un nitrato (NO_3^-) di nitrossonio (NO^+).

25 - 13 Anidride nitrica

Ha formula N_2O_5, ed è un solido incolore che fonde a $30\,^\circ C$ e bolle a $\sim 47\,^\circ C$ decomponendosi in parte in ossigeno ed ossidi inferiori di azoto, come ad es.

$$2N_2O_5 \rightarrow O_2 + 4NO_2$$

Si può preparare N_2O_5 disidratando con anidride fosforica (che si trasforma in acido metafosforico) acido nitrico concentrato:

$$2HNO_3 + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + N_2O_5$$

L'anidride nitrica reagisce con acqua dando acido nitrico:

$$N_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2(H_3O^+NO_3^-)$$

Ai raggi X i cristalli N_2O_5 mostrano di possedere una struttura ionica $NO_2^+NO_3^-$, e quindi N_2O_5 può considerarsi come nitrato (NO_3^-) di nitronio (NO_2^+).

Acidi ossigenati dell'azoto: ricordiamo soltanto l'acido nitroso e l'acido nitrico.

25 - 14 Acido nitroso

Ha formula HNO_2 $\left(N \begin{matrix} \diagup\!\!\!= O \\ \diagdown OH \end{matrix}\right)$, è instabile e può ottenersi in soluzione acquosa ma non allo stato puro; si prepara sciogliendo in acqua N_2O_3, o, più comodamente, trattando con acido solforico una soluzione di nitrito di bario e separando poi per filtrazione il solfato di bario precipitato

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow$$

$$(Ba^{2+}(NO_2^-)_2 + (H_3O^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O + BaSO_4\downarrow)$$

L'HNO_2, anche in soluzione acquosa, tende a decomporsi secondo meccanismi che variano con la concentrazione; la reazione di decomposizione predominante è la disproporzione in acido nitrico ed ossido di azoto

$$3HNO_2 \rightarrow H_3O^+NO_3^- + 2NO\uparrow \qquad (\Delta G^0 = -2{,}34\ Kcal)$$

HNO_2 è un acido debole $(K^{(25°C)} = 4{,}5 \cdot 10^{-4})$ con proprietà prevalentemente ossidanti:

$$HNO_2 + H_3O^+ + e \rightleftarrows NO + 2H_2O \qquad (E_0 = 1{,}0\ V)$$

I sali dell'acido nitroso sono più stabili dell'acido e vengono usualmente preparati per decomposizione termica di corrispondenti nitrati riscaldati da soli o in presenza di adatti riducenti (ad es. nero di piombo)

$$2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2\uparrow \qquad (\sim 380\ °C)$$

$$NaNO_3 + Pb \rightarrow NaNO_2 + PbO \qquad (\sim 315\ °C)$$

25-15 Acido nitrico

Ha formula HNO_3 $\left(\begin{matrix} O \\ \nwarrow \\ O \end{matrix} N-OH\right)$, ed è il più importante acido dell'azoto; bolle a *86 °C*, solidifica a *— 41,6 °C*, è un acido forte ed ha proprietà ossidanti ([20])

$$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftarrows 6H_2O + NO \qquad (E_0 = 0{,}94\ V) \qquad (10)$$

Può prepararsi in laboratorio per reazione del nitrato di sodio con acido solforico a circa *200 °C*

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HNO_3\uparrow \ ([21])$$

Produzione industriale dell'acido nitrico

Circa il 95% dell'acido nitrico usato dall'industria è preparato per ossidazione catalitica dell'ammoniaca ([22]): una miscela gassosa costituita da NH_3 (~ 10%) ed aria (~ 90%) passa, ad elevata velocità, su una rete di platino-rodio (a ~ *1000 °C*) che costituisce il catalizzatore della reazione

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O + 260\ Kcal$$

([20]) Poiché [14-8] in riferimento alla (10) è

$$E_{(25°C)} = E_0 + \frac{0{,}059}{3} \log \frac{a_{NO_3^-} \cdot a^4_{H_3O^+}}{a_{NO} \cdot a^6_{H_2O}}$$

lo ione NO_3^- è tanto meno ossidante quanto più basso è il valore di $a_{H_3O^+}$, cioè quanto maggiore è il *pH* della soluzione; così una soluzione di acido nitrico è assai più ossidante della soluzione, neutra, di un nitrato, anche se il valore dell'attività $a_{NO_3^-}$ è uguale nelle due soluzioni.

([21]) La reazione

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3\uparrow$$

avviene a temperature più elevate, richiede attrezzature particolari e non è una preparazione da laboratorio.

([22]) Un altro metodo di preparazione dell'acido nitrico, un tempo di grande interesse industriale, parte da $NaNO_3$ contenuto in giacimenti naturali *(nitro del Cile)*, e prepara da esso, a caldo, HNO_3 secondo la reazione riportata nella nota 21.

L'eccesso di aria presente ossida l'NO formatosi ad NO_2, e questa viene portata a contatto con H_2O, con la quale reagisce secondo la già nota reazione

$$2NO_2 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+NO_3^- + HNO_2$$

L'HNO_2 che si forma si decompone, come si è visto, secondo la

$$3HNO_2 \rightarrow H_3O^+NO_3^- + 2NO\uparrow$$

dando ancora HNO_3 ed NO; questo, ossidato ad NO_2 dall'aria, torna in ciclo, e pertanto tutto l'azoto contenuto nella NH_3 di partenza viene ossidato ad HNO_3.

L'acido nitrico del commercio è una soluzione acquosa contenente il 68% di HNO_3, ed è una miscela azeotropica [7-24] che, a pressione atmosferica, bolle a *120,5 °C*; se puro HNO_3 è incolore, ma assai spesso è colorato in giallo per la presenza di tracce di NO_2 provenienti da una lenta decomposizione fotochimica ([23]):

$$4HNO_3 + h\nu \rightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$$

L'acido nitrico concentrato dà reazioni di tipo acido-base con altri acidi, formando sali di nitronio (NO_2^+);

$$O_2N - OH + HClO_4 \rightleftarrows H_2O + NO_2^+ClO_4^-$$

$$O_2N - OH + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + NO_2^+HSO_4^-$$

I sali di nitronio sono assai usati nella *nitrazione* (introduzione del gruppo $-NO_2$) di composti organici ([24]).

([23]) Per questa ragione i recipienti di vetro destinati a contenere HNO_3 sono di norma colorati in bruno.

([24]) In tali nitrazioni si usa per lo più una *miscela solfonitrica* (10% HNO_3, 90% H_2SO_4) che è in pratica una soluzione di bisolfato di nitronio in acido solforico concentrato: ad. es.

$$\underset{(benzene)}{C_6H_6} + \underset{(sale\ di\ nitronio)}{NO_2^+HSO_4^-} \rightarrow \underset{(nitro\text{-}benzene)}{C_6H_5NO_2} + H_2SO_4$$

25 - 16 Fosforo

Esiste in natura un ciclo del fosforo. Piccole quantità di fosforo, sotto forma di fosfati, sono contenute nelle rocce, ed il decadimento di queste ed i fenomeni meteorici portano i composti del fosforo nelle acque di fiume, di lago ed infine nel mare.

Una parte di tali composti dà luogo a sedimenti di fluo-carbonati-fosfati, e una parte resta dispersa nel terreno e viene assorbita dalle piante per la cui vita il fosforo è uno degli elementi indispensabili. Dalle piante il fosforo passa negli animali, nei quali si concentra principalmente nei tessuti ossei e nervosi, e dagli animali torna poi alla terra come prodotto del loro metabolismo durante la vita e del disfacimento dei loro corpi dopo la morte.

Nel mare alghe, crostacei e molluschi immagazzinano fosforo e lo trasmettono poi, come nutrimento, ai pesci; gli uccelli marini si nutrono di questi e riportano il fosforo, sotto forma di guano, sulla terra; l'uomo sfrutta i depositi di guano utilizzando questo come fertilizzante e ridistribuisce così sulla terra, e quindi nelle piante e negli animali, parte del fosforo che dalla terra era passato nel mare.

Il fosforo elementare si presenta in vari stati allotropici, dei quali ricordiamo i due principali: *fosforo bianco* e *fosforo rosso*:

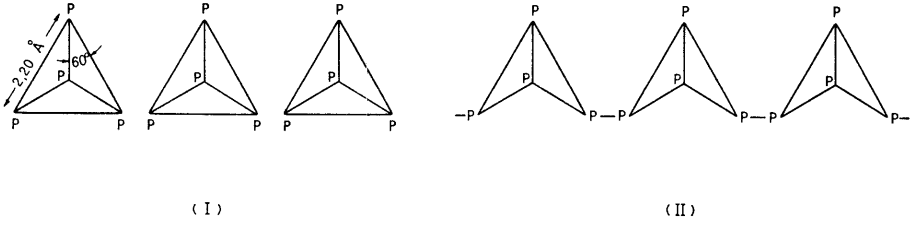


Fig. 5 — Struttura del fosforo bianco (I) e del fosforo rosso (II).

fosforo bianco: è costituito da aggruppamenti tetraedrici P_4 (fig. 5), legati fra loro da forze di van der Waals; è di aspetto ceroso, fonde a *44,1 °C* e bolle a *280 °C*; è solubile in solfuro di carbonio ed è estremamente tossico;

fosforo rosso: ha una struttura che può considerarsi derivata da quella del fosforo bianco per rottura di un legame $P-P$ del tetraedro P_4, e successiva polimerizzazione per formazione di legami $P-P$ fra tetraedri adiacenti (fig. 5);

esso è pulverulento, è insolubile in solfuro di carbonio, non è tossico. A causa di successive trasformazioni allotropiche non esistono temperature ben definite di fusione e di ebollizione del fosforo rosso.

I vapori di fosforo ([25]) sono costituiti da molecole P_4 fino a $\sim 700\ °C$; fra $\sim 700\ °C$ e $\sim 1500\ °C$ sono costituiti da molecole P_2, e a temperature più elevate si ha ulteriore dissociazione con formazione di atomi P.

* * *

Dei composti del fosforo tratteremo: fosfina (PH_3), anidride fosforosa (P_4O_6), anidride fosforica (P_4O_{10}), acido ipofosforoso (H_3PO_2), acido fosforoso (H_3PO_3), acido fosforico (H_3PO_4), alogenuri di fosforo (PX_3, PX_5).

25 - 17 Fosfina

Ha formula PH_3 e molecola a forma di piramide, analoga a quella dell'ammoniaca (fig. 4); è una specie gassosa ($t_{\text{critica}} = 51\ °C$) che liquefa a $-87{,}4\ °C$ e solidifica a $-133{,}5\ °C$ ([26]); è solubile in acqua ([27]) e la soluzione è praticamente neutra perché pur avendo la fosfina carattere basico, il valore della costante di equilibrio della reazione

$$PH_3 + H_2O \rightleftarrows PH_4^+ + OH^-$$

è estremamente basso ($K \cong 10^{-25}$).

La fosfina può prepararsi per disproporzione del P in ambiente acquoso fortemente alcalino, con formazione di ipofosfito (P^{+1}) e di fosfina (P^{-3})

$$P_4 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow 3KH_2PO_2 + PH_3\uparrow \qquad (11)$$
$$(P_4 + 3OH^- + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO_2^- + PH_3\uparrow)$$

([25]) I vapori di fosforo in atmosfera diluita di ossigeno si ossidano dando ossidi di costituzione incerta: l'ossidazione è accompagnata da una luminosità verdastra *(fosforescenza)* che è un caso di *chemiluminescenza,* cioè di emissione di energia luminosa durante una reazione chimica.

([26]) Queste temperature sono molto più basse di quelle viste per l'NH_3 (rispettivamente $-33{,}35\ °C$ e $-77{,}7\ °C$); ciò è dovuto al fatto che mentre nell'ammoniaca esistono, come si è visto, legami di idrogeno, essi non si formano nella fosfina perché il valore della elettronegatività del fosforo è praticamente uguale a quello dell'idrogeno.

([27]) A $17\ °C$ $1\ ml$ di H_2O scioglie $0{,}26\ ml$ di PH_3 $(P = 1\ atm)$.

Il suo carattere basico, anche se debolissimo, consente l'esistenza di *sali di fosfonio,* analoghi ai sali di ammonio:

$$PH_3 + HI \rightarrow PH_4I$$

Lo ioduro di fosfonio è un solido che a *61,8 °C,* a pressione atmosferica, sublima ([28]) e si decompone dando luogo all'equilibrio

$$PH_4I \rightleftarrows PH_3 + HI$$

I sali di fosfonio si idrolizzano in acqua secondo la

$$PH_4^+ + H_2O \leftrightharpoons H_3O^+ + PH_3$$

e poiché PH_3 è meno basica di NH_3, tali sali si idrolizzano più facilmente dei sali di ammonio.

La fosfina ha proprietà riducenti, e riduce, ad esempio, lo ione Ag^+ ad Ag elementare secondo la reazione

$$PH_3 + 6(Ag^+NO_3^-) + 9H_2O \rightarrow 6(H_3O^+NO_3^-) + H_3PO_3 + 6Ag\downarrow$$

25 - 18 Anidridi fosforosa e fosforica

Hanno formule P_4O_6 e P_4O_{10}, e struttura derivante da quella tetraedrica della molecola P_4. La molecola P_4O_6 può essere schematizzata considerando che al centro di ogni lato del tetraedro P_4 si trovi un atomo O. Nella molecola P_4O_6 ciascuno dei quattro atomi P possiede un lone pair, e questi 4 lone pairs sono impegnati nella molecola P_4O_{10} per legare (con legame dativo) altri 4 atomi di ossigeno. P_4O_6 e P_4O_{10} sono solidi e conservano la loro struttura molecolare anche allo stato di vapore; possono prepararsi, rispettivamente, riscaldando

([28]) Una conferma del fatto che PH_3 è una base assai più debole di NH_3 si trova ad esempio nel fatto che nella dissociazione di PH_4I e di NH_4I la pressione degli equilibri

$$PH_4I_{(s)} \rightleftarrows PH_3 + HI$$

$$NH_4I_{(s)} \rightleftarrows NH_3 + HI$$

raggiunge il valore di *760 mm* di *Hg* nel primo caso alla temperatura di *62 °C* e nel secondo alla temperatura di *551 °C.*

(~ 80 °C) fosforo bianco in corrente di aria e di ossigeno puro. P_4O_{10}, al di sotto di *100 °C*, è un fortissimo disidratante e riesce a togliere H_2O anche all'acido nitrico, all'acido solforico etc.

$$4HNO_3 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2N_2O_5$$

$$2H_2SO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 4HPO_3 + 2SO_3$$

formando le rispettive anidridi ed acido metafosforico.

25 - 19 Acido ipofosforoso

Ha formula H_3PO_2 ed è costituito da cristalli che fondono a *26,5 °C* e si decompongono a *130 °C* secondo la disproporzione

$$3H_3PO_2 \rightarrow 2H_3PO_3 + PH_3\uparrow \qquad (\Delta G^0 = -29{,}9\ Kcal)$$

E' un acido di media forza $(K \cong 10^{-2})$, monobasico $\left(O \leftarrow \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{P}} - OH\right)$, i cui sali si formano insieme alla fosfina nella disproporzione (11) del *P* in ambiente fortemente alcalino. Se nella (11) si usa $Ba(OH)_2$ come base forte si ottiene $Ba(H_2PO_2)_2$; questo acidificato successivamente con H_2SO_4 reagisce secondo la

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_2 + BaSO_4\downarrow$$

$$(Ba^{2+}(H_2PO_2^-)_2 + (H_3O^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow 2H_3PO_2 + 2H_2O + BaSO_4\downarrow)$$

Separando per filtrazione $BaSO_4$ e concentrando sotto vuoto la soluzione di H_3PO_2, si arriva ad ottenere H_3PO_2 cristallino.

L'H_3PO_2 è un forte riducente, particolarmente in ambiente alcalino:

$$H_3PO_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_3PO_2 + 3H_2O \qquad (E_0 = -0{,}50\ V)$$

$$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows H_2PO_2^- + 3OH^- \qquad (E_0 = -1{,}57\ V)$$

25 - 20 Acido fosforoso

Ha formula H_3PO_3; è un solido bianco che fonde a *74 °C*; è un acido piuttosto debole $(K_1^{(25°C)} = 1{,}6 \cdot 10^{-2})$, bibasico ([29]) $\left(O \leftarrow P \begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix}\right)$, che dà luogo a due serie di sali, fosfiti e fosfiti acidi (bifosfiti), come ad es. Na_2HPO_3 e NaH_2PO_3.

E' una specie poco stabile in soluzione, e tende a decomporsi secondo la disproporzione

$$4H_3PO_3 \rightarrow 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow \qquad (\Delta G^0 = 0{,}9\ Kcal)$$

che si sposta continuamente verso destra per la volatilità della PH_3. L'H_3PO_3 è, particolarmente in ambiente alcalino, un buon riducente:

$$H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_3PO_3 + 3H_2O \qquad (E_0 = -0{,}28\ V)$$

$$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows HPO_3^{2-} + 3OH^- \qquad (E_0 = -1{,}12\ V)$$

e, ad esempio, riduce ad argento metallico i sali di argento:

$$H_3PO_3 + 2Ag^+ + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2Ag\downarrow$$

25 - 21 Acido fosforico

Ha formula H_3PO_4, è cristallino e fonde a *42 °C*; tende ad assorbire acqua dall'atmosfera dando un liquido sciropposo ([30]); è un acido piuttosto debole

---

([29]) L'H_3PO_3 esiste come equilibrio di due forme, una bibasica ed una tribasica

$$O \leftarrow P \begin{matrix} H \\ OH \\ OH \end{matrix} \rightleftarrows P \begin{matrix} OH \\ OH \\ OH \end{matrix} \qquad \text{(a)}$$

ma l'equilibrio è assai spostato verso sinistra. In certe reazioni particolari si riesce a spostare l'equilibrio verso destra, ottenendo composti derivati dalla forma tribasica (ad es. estere trimetilfosforoso $P(OCH_3)_3$). Le due forme (a) che differiscono per la posizione di un atomo di idrogeno nella molecola, si dicono forme tautomere.

([30]) In commercio H_3PO_4 si trova come soluzione acquosa, densa $(d^{(25°C)} = 1{,}71\ g/cc)$, contenente 85% di H_3PO_4.

($K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$), tribasico, e quindi esistono tre serie di sali: ad es $Ca_3(PO_4)_2$ (fosfato tricalcico), $CaHPO_4$ (fosfato bicalcico), $Ca(H_2PO_4)_2$ (fosfato monocalcico ([31]).

L'acido fosforico può prepararsi in laboratorio sciogliendo in acqua anidride fosforica in quantità stechiometrica:

$$6H_2O + P_4O_{10} \rightarrow 4H_3PO_4$$

oppure ossidando, ad es. con acido nitrico concentrato, fosforo rosso:

$$4P + 10(H_3O^+NO_3^-) \rightarrow 4H_3PO_4 + 9H_2O + 5NO\uparrow + 5NO_2\uparrow$$

Industrialmente H_3PO_4 si prepara trattando fosfati di calcio naturali con la quantità stechiometrica di acido solforico, ed eliminando poi per filtrazione il solfato di calcio formatosi:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

Riscaldando H_3PO_4 si ha eliminazione di acqua e formazione prima di acido pirofosforico ($H_4P_2O_7$) e poi di acido metafosforico (HPO_3), ambedue solidi ed ambedue più forti dell'H_3PO_4:

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{(\sim 250\,°C)} H_4P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

$$H_4P_2O_7 \xrightarrow{(\sim 300\,°C)} 2HPO_3 + H_2O\uparrow$$

L'acido metafosforico ha un spiccatissima tendenza a polimerizzare ad $(HPO_3)_n$, ed esiste un gran numero di polimetafosfati, di cui il più stabile ed il meglio noto è il trimetafosfato $(NaPO_3)_3$, il cui anione è rappresentato in fig. 6.

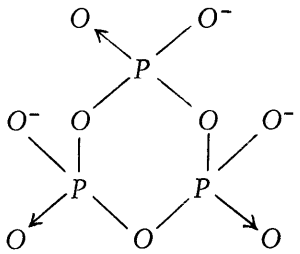


Fig. 6 — Ione trimetafosforico.

([31]) Si noti che i prefissi *tri, bi, mono,* sono riferiti al numero di atomi H sostituiti da cationi nelle diverse serie: così ad es. $AlPO_4$ è *fosfato trialluminico.*

25 - 22 Alogenuri di fosforo

Il fosforo bianco reagisce con gli alogeni formando alogenuri di fosforo PX_3, PX_5 a seconda che la reazione si faccia avvenire in difetto o in eccesso di alogeno; tali alogenuri si idrolizzano in acqua con formazione dell'idracido alogenico e dell'ossiacido del fosforo: ad es.

$$PBr_3 + 6H_2O \rightleftarrows H_3PO_3 + 3(H_3O^+Br^-)$$

$$PI_5 + 9H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + 5(H_3O^+I^-)$$

Il fosforo contenuto negli alogenuri PX_3 ha la possibilità di formare ancora legami, addizionando altri atomi; così PCl_3 addiziona ossigeno (con legame dativo) formando ossicloruro di fosforo, e reagisce col cloro formando pentacloruro di fosforo:

$$2PCl_3 + O_2 \rightleftarrows 2POCl_3$$

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$$

A proposito del pentacloruro di fosforo, ricordiamo che esso, solido a condizioni ambiente, ha una struttura ionica $(PCl_4^+PCl_6^-)$ analoga a quella già vista [25-13] per l'anidride nitrica $(NO_2^+NO_3^-)$.

25 - 23 Composti dell'arsenico, dell'antimonio e del bismuto

Accenniamo ai principali composti di questi elementi nel loro insieme.

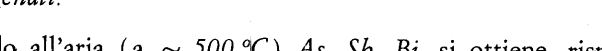
Idruri

AsH_3 (arsina), SbH_3 (stibina), BiH_3 (idrogeno bismutato; estremamente instabile) sono gassosi e possono prepararsi riducendo gli ossidi con idrogeno nascente ([32]); ad es.

$$As_2O_3 + 6H_2^* \rightarrow 3H_2O + 2AsH_3 \uparrow$$

([32]) Tali riduzioni si fanno avvenire, ad esempio, in soluzione acquosa di acido solforico, alla quale viene aggiunto zinco; l'idrogeno che si forma in seno alla soluzione (*idrogeno nascente* [19-5]) riduce l'*As*, o l'*Sb*, o il *Bi* contenuto nel rispettivo composto, ad idruro.

Essi si decompongono per riscaldamento e, in opportune condizioni, depositano specchi metallici. Sono tutti riducenti: ad es. l'arsina riduce ad anidride solforosa l'anidride solforica:



$$2AsH_3 + 6SO_3 \rightarrow As_2O_3 + 3H_2O + 6SO_2\uparrow$$

Composti ossigenati.

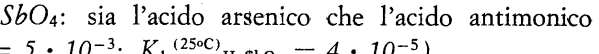
Riscaldando all'aria (a $\sim 500\,°C$) *As, Sb, Bi,* si ottiene, rispettivamente, As_4O_6, Sb_4O_6, Bi_2O_3; As_4O_6 e Sb_4O_6 con le basi danno arseniti (ad es. Na_3AsO_3) e antimoniti (ad es. Na_3SbO_3) e con acqua i rispettivi acidi, debolissimi. Bi_2O_3, a carattere basico, non dà queste reazioni, ed è invece solubile in acidi, dando sali di bismuto (III).

Ossidando As_4O_6, Sb_4O_6 con acido nitrico si ottengono i rispettivi acidi H_3AsO_4 ed H_3SbO_4: sia l'acido arsenico che l'acido antimonico sono deboli ($K_1^{(25°C)}{}_{H_3AsO_4} = 5 \cdot 10^{-3}$; $K_1^{(25°C)}{}_{H_3SbO_4} = 4 \cdot 10^{-5}$).

Ossidando Bi_2O_3 con ipoclorito di sodio ($NaClO$) si ottiene il sale $NaBiO_3$ che è un metabismutato di sodio, poco stabile e fortemente ossidante.

Alogenuri

Esistono due serie di alogenuri, una MeX_3 e l'altra MeX_5; essi si idrolizzano in acqua con meccanismo analogo a quello visto per gli alogenuri di fosforo, formando ossido X_2O_3 e idracido alogenico: ad es.



$$2AsCl_3 + 9H_2O \rightleftarrows 6(H_3O^+Cl^-) + As_2O_3$$

25 - 24 Usi degli elementi del quinto gruppo e di alcuni loro composti

Usi dell'azoto

La produzione di composti azotati nel mondo è in continuo aumento, e si può stimare che essa oggi sia dell'ordine dei 15 milioni di tonnellate per anno.

L'azoto come tale non ha molti usi; esso viene impiegato come atmosfera gassosa inerte in quei processi ove l'ossigeno dell'aria potrebbe provocare inopportune ossidazioni. In procedimenti metallurgici ad alta temperatura, nei quali anche l'azoto potrebbe ragire col metallo, viene usato argon. Oggi, per trattamenti a bassissime temperature, viene usato azoto liquido a preferenza dell'aria liquida perché meno soggetto a pericoli di esplosione.

L'uso principale dell'azoto è la fabbricazione dell'ammoniaca che a sua volta è poi alla base della fabbricazione di prodotti di larghissimo consumo, come acido nitrico, urea etc. L'85 ÷ 90% dell'NH_3 prodotta è destinata alla fabbricazione di fertilizzanti, dei quali i più diffusi sono il nitrato di ammonio, il solfato di ammonio, i fosfati di ammonio; in paesi ad agricoltura avanzata si adottano sistemi che consentono di usare direttamente soluzioni acquose diluite di NH_3 come fertilizzante.

Numerosissimi sono gli usi minori dell'ammoniaca, adoperata ad esempio nella fabbricazione di idrazina (usata come propellente) e di sali di ammonio di cui alcuni di notevole consumo, come il bisolfito di ammonio, usato nella preparazione della pasta di legno per la fabbricazione della carta, ed il cloruro di ammonio usato ad es. nella fabbricazione delle pile a secco [14-23]; ammoniaca è anche usata nell'industria per produrre comodamente *in loco* quantità anche notevoli di H_2, N_2: l'ammoniaca può infatti essere liquefatta e trasportata assai più facilmente di N_2, H_2, e facendo poi passare NH_3 su opportuni catalizzatori, a temperature non elevate ([33]), essa si decompone dando N_2 ed H_2.

Ricordiamo ancora l'impiego dell'NH_3: a) come sistema refrigerante nei grossi impianti frigoriferi industriali ([34]), b) nell'industria petrolifera per la neutralizzazione di acidi organici contenuti nei petroli, c) come solvente (è liquida al di sotto di $-33{,}5\ °C$) nella preparazione di svariati prodotti chimici.

Fra i prodotti ottenuti dall'NH_3 il più importante è l'acido nitrico, i cui usi principali sono la fabbricazione di fertilizzanti (nitrato di potassio, nitrato di ammonio) e di esplosivi (trinitrotoluene, nitroglicerina, nitrocellulosa etc.), ma che trova innumerevoli usi minori in svariatissime branche dell'industria chimica.

Usi del fosforo

Il fosforo come tale trova il suo principale impiego nell'industria dei fiammiferi; questi sono essenzialmente costituiti da un ossidante (clorato di potassio, biossido di manganese), da fosforo rosso o solfuri di fosforo (che iniziano la combustione), da sabbia silicea (per aumentare il calore sviluppato per attrito) e da legno o altro materiale combustibile. Ossidante e fosforo possono trovarsi ambedue, insieme, sul fiammifero (fiammiferi che si accendono per sfre-

([33]) L'energia libera della reazione di formazione dell'NH_3 dagli elementi è piuttosto bassa ($\Delta G^0_f = -4\ Kcal/M$), e la reazione inversa è un processo economicamente accettabile.

([34]) NH_3 liquefa facilmente, ha una notevole entalpia di evaporazione ($\Delta H_{ev}^{(-10\ C)} = 5{,}3\ Kcal/M$) e il suo costo è assai modesto.

gamento su qualsiasi superficie rigida), oppure l'ossidante può trovarsi sul fiammifero ed il fosforo su una apposita superficie separata (fiammiferi di sicurezza).

Fra i composti del fosforo i più importanti sono i fosfati di calcio, usati come fertilizzanti: il *perfosfato,* miscela di $Ca(H_2PO_4)_2$ e $CaSO_4$ (v. nota 31 di [26-13]), è il più diffuso fra questi, ed il vantaggio che presenta rispetto agli altri fosfati di calcio è di essere il più solubile e quindi quello che si distribuisce più omogeneamente nel terreno; successivamente con i sali presenti nel terreno stesso si trasforma nei fosfati bi e tri-calcico, assai poco solubili, ma ugualmente assimilabili dai vegetali; fosfati di calcio vengono anche impiegati in zootecnica nella preparazione di *mangimi bilanciati.*

L'acido fosforico è usato nella fosfatizzazione del ferro [15-17]: in questo processo viene formato, alla superficie del metallo, un sottile velo di fosfato di ferro, poco solubile, che ha effetto anticorrosivo e che serve egregiamente da base per le vernici; le carrozzerie in ferro dei mezzi di trasporto sono assai spesso fosfatizzate. Il fosfato trisodico (solubile) viene usato come disincrostante di caldaie perché trasforma i depositi calcarei, compatti ed aderenti, in fosfati di calcio e di magnesio, insolubili anch'essi ma pulverulenti, che vengono asportati per lavaggio.

Metafosfati di sodio sono presenti in molte polveri detersive; fosfuri metallici vengono usati in trattamenti metallurgici di deossidazione; ipofosfito di calcio ed altri sali di acidi del fosforo vengono impiegati dall'industria farmaceutica etc.

Usi dell'arsenico

E' usato come indurente in leghe di piombo e di stagno e nella fabbricazione di semiconduttori; arseniti ed arseniati vengono impiegati come insetticidi in agricoltura, come derattizzanti, come conservanti del legno; vengono anche usati in medicina.

Usi dell'antimonio

E' usato come indurente in leghe di piombo, come costituente di molte leghe antifrizione, e nella fabbricazione di semiconduttori.

Sb_2O_3 è usato nella fabbricazione di prodotti antipirici e di vetri che assorbono le lunghezze d'onda più corte dello spettro e che sono trasparenti alle lunghezze d'onda maggiori; Sb_2S_3 trova impiega come fumogeno e nella fabbricazione di proiettili traccianti; Sb_2S_3 ed Sb_2S_5 vengono impiegati anche come pigmenti rossi nell'industria delle vernici.

Usi del bismuto

Più del 60% della produzione di *Bi* viene assorbito dall'industria farmaceutica.

Bismuto metallico è impiegato nella preparazione di leghe a basso punto di fusione ([35]) usate nei dispositivi di sicurezza di caldaie, reattori etc. Una applicazione del *Bi* che potrebbe rivelarsi assai interessante è nel campo della piccola produzione del freddo (condizionatori, frigoriferi) perché alcune leghe di bismuto presentano un sensibile effetto Peltier ([36]).

Leghe *Bi—Mn,* che si smagnetizzano assai più lentamente di ogni altro materiale, sono usate nella fabbricazione di magneti permanenti per strumenti elettrici di misura. Bi_2O_3 è usato nella fabbricazione di vetri d'ottica ad elevato indice di rifrazione.

([35]) Riportiamo la composizione di alcune *leghe a basso punto di fusione*:

50% *Bi*	26,7% *Pb*	13,3% *Sn*	10 % *Cd*	$t_{fus.} = 60\,°C$	(lega di Lipovitz)
50% *Bi*	25 % *Pb*	12,5% *Sn*	12,5% *Cd*	$t_{fus.} = 65\,°C$	(lega di Wood)
50% *Bi*	25 % *Pb*	25 % *Sn*	—	$t_{fus.} = 94\,°C$	(lega di Rose)
56% *Bi*	—	40 % *Sn*	4 % *Zn*	$t_{fus.} = 130\,°C$	

([36]) L'*effetto Peltier* consiste nel fatto che al passaggio di corrente elettrica continua attraverso la saldatura di due metalli o leghe diversi, il punto di saldatura si raffredda (o si riscalda se la corrente passa in senso opposto): tale effetto è presentato soltanto da poche coppie di metalli, di cui uno è sempre bismuto o lega di bismuto.

26 - Sesto gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del sesto gruppo

Elementi	*O*	*S*	*Se*	*Te*	*Po*
Numero atomico	*8*	*16*	*34*	*52*	*84*
Config. elettronica esterna	$2(s^2p^4)$	$3(s^2p^4)$	$4(s^2p^4)$	$5(s^2p^4)$	$6(s^2p^4)$
Raggio atomico *(Å)*	*0,73*	*1,02*	*1,17*	*1,36*	*1,4*
Raggio ionico $(M^{-2}$; *Å)*	*1,40*	*1,9*	*2,0*	*2,11*	—
1° potenziale di ionizz. *(eV)*	*13,61*	*10,36*	*9,75*	*9,02*	*8,42*
2° potenziale di ionizz. *(eV)*	*35,1*	*23,4*	*21,5*	*18,6*	—
Potenziale elettrochimico standard *(V)* X_n/nX^{2-}	*1,23*	*0,14*	*−0,40*	*−0,72*	—
Elettronegatività (scala Pauling)	*3,5*	*2,5*	*2,4*	*2,1*	*2,0*
Affinità per l'elettrone: $X \rightarrow X^{2-}$, *eV*	− *7,3*	− *3,44*	− *4,21*	—	—
Temperat. di fusione *(°C)*	*−218,4*	S_α *112,8* S_β *119*	*217,0*	*452*	*254*
Temperat. di ebolliz. *(°C)*	*−183,0*	*444,6*	*684,8*	*1390*	*962*
Entalpia di formazione dell'atomo *X* dall'elemento nel suo stato standard *(Kcal/M)*	*59,5*	*65*	*50*	*45*	—

Fra gli elementi del sesto gruppo tratteremo soltanto *O, S, Se.*

26 - 1 Presenza in natura

L'*ossigeno* è l'elemento più diffuso in natura: costituisce, in peso, circa il 23% dell'aria e circa l'89% dell'acqua: complessivamente circa il 50% della

materia che ci circonda. Ossigeno è presente, combinato, in un gran numero di minerali e in ogni organismo vivente.

Lo *zolfo* costituisce circa lo 0,05% della litosfera; si trova sotto forma di composti nei numerosissimi solfuri e solfati naturali ([1]), nei carboni fossili ($\sim$ 1%), ed è presente negli organismi viventi (ad es. cheratine, albumine); esistono poi cospicui giacimenti di zolfo elementare, per lo più in territori vulcanici, probabilmente derivati da gas solforosi e solfurei di origine endogena.

Selenio ($\sim 10^{-6}$% della litosfera) è presente come impurezza in molti solfuri (per lo più pirite, blenda, galena) da cui viene recuperato durante le lavorazioni industriali; si trova assai raramente sotto forma di minerali di selenio (ad es. Cu_2Se, Ag_2Se etc.).

26 - 2 Preparazione degli elementi

Ossigeno

Può prepararsi in laboratorio per decomposizione termica di ossidi o di perossidi

$$2PbO_{2\,(s)} \rightarrow 2PbO_{(s)} + O_2\uparrow$$

$$2BaO_{2\,(s)} \rightarrow 2BaO_{(s)} + O_2\uparrow$$

o di opportuni sali ossigenati:

$$2KNO_{3\,(s)} \rightarrow 2KNO_{2\,(s)} + O_2\uparrow$$

$$2KClO_{3\,(s)} \rightarrow 2KCl_{(s)} + 3O_2\uparrow$$

Si ottiene ossigeno anche per ossidazione di soluzioni di perossidi, ad es. per ossidazione dell'acqua ossigenata con permanganato di potassio:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 14H_2O + 5O_2\uparrow$$

Il metodo più comodo per preparare modeste quantità di ossigeno in laboratorio, è quello elettrolitico (v. nota 9 di [19-3]).

([1]) FeS (pirite), PbS (galena), ZnS (blenda), $CaSO_4\ 2H_2O$ (gesso), $BaSO_4$ (barite) etc.: nell'acqua degli oceani è contenuto circa lo 0,09% di zolfo, sotto forma di solfati.

Industrialmente l'ossigeno si prepara per distillazione dell'aria liquida [25-2].

Zolfo

Fino alla prima guerra mondiale l'Italia deteneva il primo posto nella produzione dello zolfo; successivamente i giacimenti della Louisiana e del Texas, costituiti da zolfo praticamente puro (~ 99,6%), hanno portato gli U.S.A. alla testa della produzione mondiale dello zolfo; la produzione italiana di zolfo è oggi trascurabile. L'estrazione dello zolfo negli U.S.A. viene effettuata (processo Frasch) facendo penetrate nel giacimento, mediante opportune trivellazioni, tre tubi concentrici: attraverso l'intercapedine esterna viene pompata acqua surriscaldata (~ *160 °C)* che fonde lo zolfo ($t_{fusione} \cong 120$ *°C)*, e mediante il tubo interno viene inviata aria compressa che porta alla superficie, attraverso l'intercapedine centrale, zolfo fuso emulsionato con acqua; questa emulsione viene immessa in vasche ove lo zolfo si separa e solidifica. Lo zolfo così ottenuto, data la sua elevata purezza, viene immesso nel commercio senza ulteriori trattamenti.

In Italia, dove lo zolfo si trova frammisto a grosse quantità di ganga gessosa (50-90% di ganga), si riscalda invece il minerale estratto fino a fondere lo zolfo che poi cola entro opportuni stampi, ove solidifica; lo zolfo così ottenuto, piuttosto impuro, viene usato come tale oppure purificato per distillazione.

Selenio

La quasi totalità del selenio prodotto proviene o dai fanghi anodici della raffinazione elettrolitica del rame [15-10], o dalle piriti selenifere usate nella fabbricazione dell'acido solforico. Il selenio impuro contenuto in questi sottoprodotti viene recuperato e purificato con processi chimici diversi: ad es. può venir ossidato con HNO_3 ad acido selenico H_2SeO_4, dalle cui soluzioni viene poi precipitato *Se* puro con opportuni riducenti.

26 - 3 Proprietà generali del gruppo

Prima di studiare singolarmente gli elementi del gruppo consideriamo brevemente, come al solito, le proprietà generali di esso.

Gli elementi del sesto gruppo hanno configurazione elettronica esterna costituita da 6 elettroni: 2 elettroni *s* e 4 elettroni *p,* distribuiti questi ultimi, per il principio della massima molteplicità, sui 3 orbitali *p* ([↑↓|↑↓|↑|↑]); per-

tanto gli atomi degli elementi di questo gruppo hanno configurazione elettronica esterna costituita da due orbitali completi (lone pairs) e da due elettroni *p* non appaiati. Essi possono formare legami impegnando 2, 4 o 6 elettroni.

Gli elementi di questi gruppo hanno valori della elettronegatività più elevati di quelli dei corrispondenti elementi del gruppo precedente e presentano pertanto più spiccate caratteristiche nonmetalliche. Essi tendono a completare l'ottetto esterno acquistando o mettendo a comune due elettroni, ed il loro più basso numero di ossidazione è perciò -2. Per i primi elementi del gruppo, i più elettronegativi, possono esistere ioni O^{2-}, S^{2-} soltanto in composti con elementi fortemente metallici (ad es. Li_2O, MgO, Na_2S).

Va notato che questa possibilità di esistenza di ioni O^{2-} che per la loro formazione richiedono una notevole quantità di energia ($O \rightarrow O^{2-}$ — *167 Kcal*; v. nota 11 di [2-1]) è resa possibile dagli elevati valori della energia reticolare di questi ossidi; lo ione O^{2-} nei cristalli dei suoi ossidi mostra un raggio di *1,40 Å*.

Il valore massimo del numero di ossidazione, in legami con elementi più elettronegativi, è per gli elementi del sesto gruppo $+6$, eccetto che per l'ossigeno per il quale tale valore massimo è $+2$ (F_2O) (2). Analogamente a quanto detto a proposito dei precedenti gruppi, anche il primo elemento del sesto gruppo, l'ossigeno, i cui elettroni esterni hanno numero quantico principale $n = 2$, non dispone di orbitali *d* per la formazione di composti; i successivi elementi del gruppo ($n \geq 3$) possono dare luogo a ibridizzazioni che interessano tali orbitali e che consentono, mediante ibridizzazione sp^3d^2 ([↑|↑|↑|↑|↑|↑| | |]), di legare fino a sei atomi, come avviene ad es. nella molecola (ottaedrica) dell'esafluoruro di zolfo (SF_6).

Come è prevedibile, scendendo lungo il gruppo diminuiscono i valori dei potenziali di ionizzazione e dell'elettronegatività dei successivi atomi, e corrispondentemente aumenta il carattere metallico di essi. Così, ad esempio, l'energia del legame $X-H$ degli idruri diminuisce passando dall'idruro di ossigeno (H_2O) a quello di tellurio (H_2Te) (3), e la forza degli acidi diminuisce

(2) Il fluoro è l'unico elemento più elettronegativo dell'ossigeno ($x_F=4$; $x_O=3,5$), e rispetto ad esso, quindi, l'atomo *O* si comporta da positivo; ricordiamo che l'atomo *O* è positivo anche nei composti di diossigenile [20-2].

(3) Le energie dei legami appresso indicati (in *Kcal/M*) sono: $O-H$ (110,15); $S-H$ (81,1); $Se-H$ (66,1); $Te-H$ (57,5).

passando dagli acidi solforico, selenico (forti) all'acido tellurico (debolissimo); non sono noti acidi del polonio.

26 - 4 Proprietà generali dell'ossigeno

L'ossigeno ha molecola biatomica, stabile ([4]), nella quale i due atomi O sono a distanza di $1{,}21$ Å; è un gas che a pressione atmosferica liquefa a $-183\ ^{\circ}C$ e che ha una temperatura critica $t_c = -118{,}8\ ^{\circ}C$. Misure di paramagnetismo (nota 17 di [25-10]) indicano che la molecola O_2 contiene due elettroni dispari; ad essa quindi non può attribuirsi la formula $\ddot{\underset{..}{O}} = \ddot{\underset{..}{O}}$ ma quella : $\ddot{\underset{.}{O}} - \dot{\underset{..}{O}}$: nella quale sono presenti due legami a tre elettroni del tipo già visto nelle molecole NO [25-10] ed NO_2 [25-12]; la molecola O_2 va perciò indicata : $O \div\div O$: .

Nonostante la presenza di due elettroni dispari la molecola O_2 non ha tendenza, per le stesse ragioni viste nel caso della molecola dispari NO, a polimerizzare accoppiando tali elettroni con quelli di altre molecole O_2; esistono però evidenze sperimentali che mostrano la presenza del dimero poco stabile $(O_2)_2$ $(\Delta H_{(-183\ ^{\circ}C)} = 0{,}16\ Kcal/M)$ nell'ossigeno liquido.

L'ossigeno è poco solubile in acqua ([5]), ove manifesta proprietà ossidanti:

$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 6H_2O \qquad (E_0 = 1{,}229\ V)\ ^{(6)} \qquad (1)$$

Come i metalli con valori del potenziale standard < 0 sono in grado di ridurre H_3O^+ ad H_2 da una soluzione acquosa con $a_{H_3O^+} = 1$ [19-3], così ogni sistema con potenziale redox $> 1{,}23\ V$ è in grado di ossidare l'ossigeno della molecola H_2O ad O_2, ed è quindi instabile in soluzione acquosa: sali di

---

([4]) Il % di ossigeno atomico in equilibrio con ossigeno molecolare, alla pressione di $1\ atm.$ è il $3 \cdot 10^{-39}\%$ a $0\ ^{\circ}C$, e il 96% a $4730\ ^{\circ}C$.

([5]) $1\ ml$ di H_2O a $20\ ^{\circ}C$ e 1 atmosfera scioglie $0{,}0000434\ g\ O_2$, pari a $0{,}031\ ml$ di O_2 misurati a $0\ ^{\circ}C$ (tab. 5 di [7-38]).

([6]) In soluzione acquosa neutra $(a_{H_3O^+} = 10^{-7})$ il potenziale redox dell'O_2, diventa:

$$E^{(25^{\circ}C)} = 1{,}229 + \frac{0{,}059}{4} \log (10^{-7})^4 = 0{,}815\ V$$

Analogamente, in soluzione alcalina $a_{H_3O^+} = 10^{-14}$, si calcola $E^{(25^{\circ}C)} = 0{,}401\ V$.

Co (III), ad esempio, sono instabili in soluzione acquosa ($E_{0_{Co^{3+}/Co^{2+}}} = 1{,}84\ V$) perché ossidano l'acqua dando O_2 e riducendosi a sali di *Co* (II) ($4Co^{3+} + 6H_2O \rightarrow 4Co^{2+} + 4H_3O^+ + O_2\uparrow$).

In base alla (1) molte specie chimiche in soluzione acquosa dovrebbero essere rapidamente ossidate dall'ossigeno molecolare sciolto nell'acqua (v. valori dei potenziali redox in tab. 1 di [14-14]) mentre in realtà tali ossidazioni sono piuttosto lente.

La ragione di questo comportamento va ricercata nell'elevato valore della energia di attivazione della semireazione (1), necessaria essenzialmente per la rottura del legame fra gli atomi *O* che costituiscono la molecola O_2 (~ 119 *Kcal/M*).

Conseguenza di questa sfavorevole situazione energetica è che l'azione ossidante dell'O_2 in soluzione acquosa si esplica di norma non secondo la (1) ma attraverso due stadi successivi che richiedono energie di attivazione meno elevate; O_2 si riduce prima ad H_2O_2 (nella quale è conservato il legame $O-O$)

$$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 2H_2O + H_2O_2 \qquad (E_0 = 0{,}682\ V) \qquad (1')$$

e successivamente H_2O_2 si riduce ad H_2O

$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 4H_2O \qquad (E_0 = 1{,}77\ V) \qquad (1'')$$

E' perciò la (1') che determina l'andamento delle ossidazioni operate dall'ossigeno molecolare in soluzione acquosa.

In base a quanto detto, quindi, il potere ossidante dell'ossigeno molecolare in soluzione acquosa è, in pratica, misurato non dal potenziale della (1), ma da quello della (1'), e ciò spiega perché O_2 in soluzione acquosa non manifesti le forti proprietà ossidanti che ci si attenderebbero per la (1).

L'ossigeno reagisce con tutti gli elementi, eccettuati i gas nobili più leggeri, dando ossidi dai meno stabili dei quali, ad esempio *HgO*, Ag_2O (7), è possibile riottenere O_2 per decomposizione termica a temperatura poco elevata (rispettivamente, per *HgO*, Ag_2O, ~ 550 e $\sim 300\ °C$).

---

(7) Diamo alcuni valori di energie libere standard di formazioni di ossidi (ΔG_f^0), in *Kcal/M*: Al_2O_3, -377; Mn_3O_4, -306; B_2O_3, -283; Na_2O, -90; *ZnO*, -76; *HgO*, -14; Ag_2O, $-2{,}6$.

26 - 5 Combustioni

La parola *combustione* indica un rapido processo di ossidazione, che avviene con emissione di luce e di calore, durante il quale l'energia chimica si degrada essenzialmente in energia termica.

Generalmente quando si parla di combustioni ci si riferisce a reazioni di ossidazione mediante ossigeno, ma vengono considerate combustioni anche certe ossidazioni che hanno luogo in assenza di questo gas (ad es. l'idrogeno *brucia* in ambiente di cloro, dando acido cloridrico).

Le reazioni di combustione sono per lo più assai complesse, specialmente nel caso di combustibili gassosi, perché generalmente costituite da catene di reazioni, di norma ramificate; così la combustione dell'idrogeno in presenza di ossigeno per dare acqua, apparentemente semplicissima $(2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O)$, comporta in realtà numerose reazioni intermedie e collaterali, con formazione di atomi e di radicali:

$$H_2 \rightarrow H + H \qquad H + O_2 \rightarrow OH + O$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \qquad OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH \qquad O + H_2 \rightarrow OH + H \qquad \text{etc.}$$

Una reazione di combustione, come ogni altra reazione, aumenta la propria velocità con l'aumentare della temperatura [16-7]: per bassi valori di questa le combustioni avvengono lentamente, e quindi senza sensibile sviluppo di calore che viene dissipato man mano che si produce *(combustioni lente*: ad es. combustioni biologiche). Esiste una soglia di temperatura *(temperatura di ignizione)* oltre la quale inizia la combustione vera e propria con emissione di luce e di calore. Le combustioni lente possono trasformarsi spontaneamente in combustioni *(processo di autocombustione)* se la quantità di calore da esse sviluppato non viene completamente dissipata man mano che si produce; in questo caso la temperatura della massa in cui ha luogo la combustione lenta va progressivamente aumentando ed aumenta in conseguenza la velocità di reazione e quindi la quantità di calore sviluppato nell'unità di tempo; con questo meccanismo può raggiungersi la temperatura di ignizione, alla quale la massa inizia a bruciare (autocombustione di pagliai, legnaie, depositi di cascami tessili etc.).

Il processo di combustione può aver luogo con combustibili solidi, liquidi, gassosi; dal punto di vista pratico le combustioni più importanti, e quindi più studiate, sono quelle che avvengono in fase eterogenea solido/gas (ad es. com-

bustione del carbone all'aria) e in fase omogenea gassosa (ad es. combustione di miscela aria-metano); le combustioni di combustibili liquidi impiegati allo stato di vapore (ad es. benzina nei motori a scoppio) rientrano nelle combustioni in fase gassosa.

Combustione di solidi

Il valore della temperatura di ignizione dipende per i solidi da vari fattori, fra i quali ha notevole importanza lo stato fisico; poiché le combustioni dei solidi sono reazioni eterogenee (per lo più solido/aria), all'aumentare della suddivisione o della porosità del solido aumenta la velocità con cui avvengono le reazioni di combustione (cioè la quantità di calore sviluppato nell'unità di tempo) e diminuisce la temperatura di ignizione, la temperatura cioè a cui occorre riscaldare il solido perché la combustione inizi e si mantenga: così il carbone amorfo, riscaldato all'aria, ha temperatura di ignizione $t_i \cong 300\ ^oC$, mentre per la grafite, cristallina, è, nelle stesse condizioni, $t_i \cong 650\ ^oC$; *Fe, Ni, Pb* ridotti in polvere sottilissima bruciano spontaneamente all'aria (metalli *piroforici*). I combustibili solidi, al contrario di quelli gassosi, bruciano senza fiamma, e nei casi in cui un solido brucia con fiamma ciò significa o che il calore sviluppato è sufficiente per far evaporare parte del solido stesso, o che nella combustione si formano composti intermedi gassosi: così il magnesio e lo zinco bruciano con fiamma perché evaporano facilmente, mentre il ferro, che non evapora, brucia senza fiamma emettendo intensa luce bianca; il coke, bruciando a temperatura non elevata e in atmosfera ricca di ossigeno non dà fiamma perché forma direttamente CO_2 [24-5], mentre ad alta temperatura o in difetto di ossigeno brucia con fiamma bluastra, dovuta alla combustione dell'ossido di carbonio formatosi nella combustione primaria incompleta del coke.

Combustione di specie gassose

Lo studio di queste è materia complessa perché le combustioni gassose avvengono con meccanismi chimici difficilmente individuabili con certezza (catene ramificate di reazioni) e perché sono condizionate da un gran numero di parametri, come pressione, composizione della miscela gassosa, forma e dimensioni del recipiente in cui avviene la combustione, etc.

Anche nelle miscele gassose combustibili, per lo più costituite da idrocarburi ed aria, si possono avere combustioni lente, in opportune condizioni di pressione, temperatura, composizione; in tal caso l'ossidazione degli idrocarburi non è completa (cioè non porta a CO_2 ed H_2O) e si formano prodotti intermedi (aldeidi, perossidi organici, etc.) con reazioni che danno luogo spesso a che-

miluminescenza *(fiamme fredde)*; in opportune condizioni queste combustioni lente possono trasformarsi in combustioni vere e proprie (a fiamma calda).

Perché avvenga la combustione di una miscela gassosa è necessario che si raggiunga, almeno in una zona della massa gassosa, la temperatura di ignizione; raggiunta tale temperatura la combustione si propaga attraverso la massa gassosa mediante una fiamma che la percorre ad elevata velocità (centinaia di metri al secondo).

Durante la propagazione del fronte della fiamma possono generarsi pressioni così elevate da portare, in condizioni sufficientemente adiabatiche, al raggiungimento della temperatura di ignizione di tutta la massa gassosa ancora non combusta, che brucia così tutta istantaneamente (detonazione; v. nota 18 di [21-8]). Il valore della temperatura di ignizione di una massa gassosa combustibile dipende dalla pressione e dalla composizione della miscela, e al variare di questa varia la velocità di propagazione della fiamma, cioè la rapidità della combustione; esistono due limiti della composizione aria-gas combustibile, più o meno vicini a seconda dei vari combustibili, al di sotto e al di sopra dei quali la miscela non brucia, ed esiste altresì una composizione della miscela per la quale la velocità di propagazione della fiamma è massima (fig. 1).

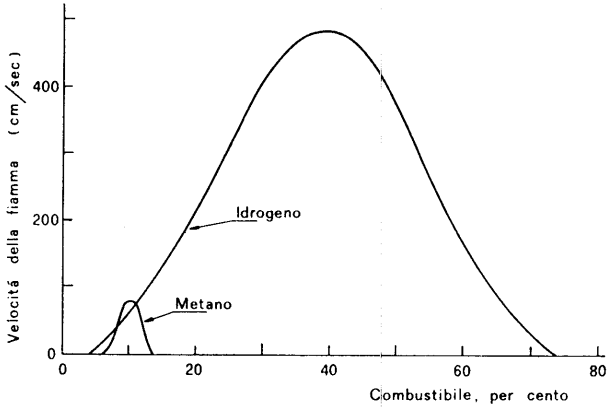
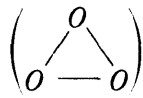


Fig. 1 — Velocità di propagazione della fiamma in funzione della composizione, di miscele aria-metano e aria-idrogeno.

I problemi riguardanti la combustione di miscele gassose sono di grande importanza per i loro stretti rapporti con il funzionamento dei motori a combustione interna.

26 - 6 Ozono

L'ossigeno può presentarsi in una forma molecolare O_3, anch'essa gassosa: l'ozono; questo è un gas di odore caratteristico e di colore blu poco intenso, che liquefa a $-\ 111{,}9\ ^oC$ dando un liquido fortemente colorato in blu, e congela a $-\ 250\ ^oC$ dando un solido colorato in rosso porpora; ha temperatura critica $t_{cr} = -\ 12{,}1\ ^oC$.

Poiché la molecola O_3 presenta momento dipolare ($\mu = 0{,}5 \cdot 10^{-18}$ unità elettrostatiche assolute), essa non può essere simmetrica  , e si ammette che risuoni fra più forme, ad es.

(distanza $O-O$ $1{,}29\ Å$, angolo 122°).

O_3 è una specie chimica instabile ($\Delta G_f^0 = 39{,}06\ Kcal/M$) assai più reattiva dell'ossigeno, ed è un ossidante assai più forte di O_2

$$O_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows O_2 + 3H_2O \qquad (E_0 = 2{,}07\ V)$$

Di norma l'ozono, ossidando, dà luogo (per i 2/3) alla formazione di ossigeno

$$2KI + H_2O + O_3 \rightarrow 2KOH + I_2 + O_2\uparrow$$

$$NaNO_2 + O_3 \rightarrow NaNO_3 + O_2\uparrow$$

e solo in pochi casi (ad esempio $3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$) ossida senza formare O_2.

Può prepararsi ozono dall'ossigeno fornendo a questo l'energia necessaria per la reazione

$$3O_2 \rightarrow 2O_3 - 68{,}4\ Kcal$$

o sotto forma di scariche elettriche, in opportuni apparati *(ozonizzatori)* che danno miscele di ossigeno ozonizzato contenenti $5 \div 10\%$ di O_3 ([8]), o mediante radiazioni ultraviolette con $\lambda \cong 2000\ Å$ (v. nota 19 di [16-8]).

Le radiazioni ultraviolette della luce solare producono ozono nell'alta atmosfera ([9]) e la presenza di O_3 nell'atmosfera è indispensabile per l'esistenza della vita sulla terra; esso infatti assorbe una vasta gamma delle radiazioni ultraviolette del sole, di elevata energia, che se giungessero sulla terra sarebbero letali per gli esseri viventi.

26-7 Perossidi

Fra i composti contenenti atomi O, ci occuperemo soltanto ([10]) di quelli nei quali è presente il legame perossidico; come si è già accennato tale legame si riferisce all'aggruppamento $-O-O-$ nel quale due atomi di ossigeno sono legati fra loro e con altri atomi; nella formazione del legame perossidico i due elettroni dispari della molecola $:O \underset{\cdot\cdot}{\cdot\cdot} O:$ formano legami con altri atomi, ma resta inalterato il legame covalente fra i due atomi di ossigeno $(O-O)$.

Il legame perossidico si trova nei *perossiacidi* (ad es. acido perossimonosolforico $\left(\begin{matrix} O \leftarrow S < O-OH \\ O \leftarrow \quad\ \ OH \end{matrix}\right)$, nei *perossisali* (sali dei perossiacidi), e nei *perossidi* (ad es. perossido di sodio $Na-O-O-Na$).

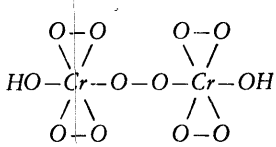
In una stessa molecola possono esistere anche più legami perossidici ([11]).

([8]) Dall'ossigeno ozonizzato si può ottenere O_3 puro per raffreddamento a $\sim -120\ °C$; a tale temperatura infatti liquefa O_3, ma non O_2 ($t_{liq.\ O_3} = -111{,}9\ °C$; $t_{liq.\ O_2} = -183\ °C$). Poiché O_3 liquido è altamente esplosivo, si preferisce separare O_3 da O_2 facendolo adsorbire su *gel di silice* [24-8].

([9]) La concentrazione dell'ozono nell'atmosfera *(c)* viene di norma espressa in $cm \cdot Km^{-1}$, e tale misura indica lo spessore (in *cm*) che avrebbe (a *c. n.*) lo strato di O_3, puro, contenuto in uno strato di atmosfera di *1 Km* di altezza; sulla terra è, in media, $c \cong 10^{-3}\ cm\ Km^{-1}$; tale concentrazione raggiunge un massimo a $\sim 25\ Km$ di altezza, ove $c \cong 2 \cdot 10^{-2}\ cm\ Km^{-1}$.

([10]) Dell'acqua, il più importante degli ossidi, si è già trattato ([19-6] e seguenti).

([11]) Ad es. nell'acido perossicromico $H_2Cr_2O_{12}$ esistono 5 legami perossidici



Un gruppo di composti del tipo di perossidi è quello dei superossidi, nei quali esiste lo ione superossido O_2^- $(: O - O :)^-$ contenente ancora un elettrone dispari (ad es. superossido di potassio, KO_2 [21-4].

Perossido di idrogeno (acqua ossigenata)

E' un liquido denso $(d_{(0\,°C)} = 1{,}471\ g/ml)$ lievemente colorato in azzurro, che congela a $-\ 0{,}41\ °C$ e bolle a $150{,}2\ °C$.

La molecola H_2O_2 non è lineare, ed ha la struttura e le dimensioni indicate in fig. 2. L'acqua ossigenata pura è soggetta a decomposizioni esplosive e di nor-

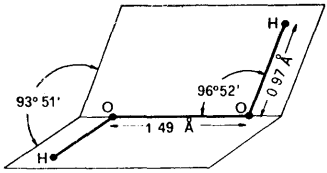


Fig. 2 — Struttura della molecola H_2O_2.

ma essa viene usata in soluzione acquosa; le soluzioni di H_2O_2 del commercio contengono $30 \div 35\%$ di H_2O_2 ([12]).

L'acqua ossigenata tende a decomporsi secondo la disproporzione

$$2H_2O_{2\,(\text{soluzione})} \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow \qquad (\Delta G^0 = -\ 55\ Kcal)$$

ma tale reazione è lenta, e le soluzioni di acqua ossigenata conservano il loro titolo a lungo.

Abbiamo visto che l'acqua ossigenata ha spiccate proprietà ossidanti come sistema H_2O_2/H_2O:

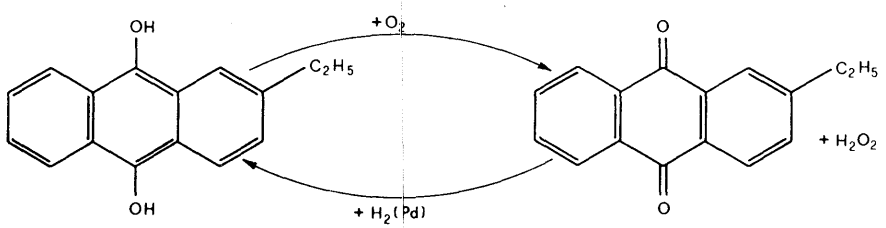
$$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 4H_2O \qquad (E_0 = 1{,}77\ V) \qquad (2)$$

([12]) Il titolo delle soluzioni di H_2O_2 viene spesso dato in base al volume di ossigeno (misurato a $0\ °C$ e $760\ mm$) ottenibile dal volume unitario di soluzione secondo la reazione $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Si dice che una soluzione di H_2O_2 è, ad esempio, « a 12 volumi » se un volume della soluzione può sviluppare 12 volumi di O_2 (a *c. n.*). Così una soluzione al 3,5% di H_2O_2 è a ~ 11,5 volumi (infatti in 1 litro di tale soluzione sono contenuti ~ $35{,}0\ g$ di H_2O_2, che in base alla reazione sopra scritta possono fornire ~ $11{,}5\ l$ di O_2 a *c. n.*). La soluzione di H_2O_2 di uso sanitario è ~ 3%, pari a ~ 10 volumi. Riguardo alla decomposizione spontanea di H_2O_2 in soluzione acquosa v. nota 24 di [16-9].

e in ambiente acido, ad esempio, l'H_2O_2 ossida i sali ferrosi a sali ferrici ($E_{0\,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771\ V$):

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H_3O^+ \rightleftarrows 2Fe^{3+} + 4H_2O$$

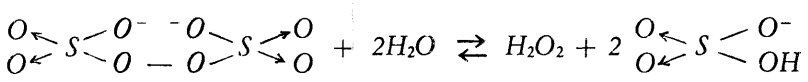
La preparazione industriale dell'H_2O_2 è basata sulla riduzione dell'ossigeno gassoso operata a mezzo di una sostanza organica, il 2-etilantrachinolo (formula I), che, in soluzione benzenica e in presenza di ossigeno, si ossida a 2-etilantrachinone (formula II) e riduce l'O_2 ad H_2O_2; il 2-etilantrachinone viene poi ridotto di nuovo a 2-etilantrachinolo (con H_2 in presenza di catalizzatore di palladio) ed il ciclo prosegue:



(I) (II)

Opportune estrazioni e distillazioni [7-18] portano poi alla preparazione della soluzione commerciale di H_2O_2 al 30% ($\sim$ *100 volumi*).

Il processo che fino a qualche anno fa era il più importante per la fabbricazione dell'H_2O_2 (processo Pietsch) consisteva nell'idrolizzare il perossidisolfato di ammonio [26-14] ($(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2NH_4HSO_4$)



e nel distillare poi, a pressione ridotta, la soluzione.

La molecola H_2O_2 ha deboli proprietà acide e in soluzione acquosa si dissocia, sia pure in proporzione minima, secondo la

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^- \qquad (K^{(25°C)} = 2{,}4 \cdot 10^{-12})$$

Tale dissociazione è favorita in ambiente alcalino, nel quale H_2O_2 è presente come ione HO_2^-, anch'esso con proprietà ossidanti:

$$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftarrows 3OH^- \qquad (E_0 = 0{,}88\ V) \qquad (3)$$

Il confronto delle (2) e (3) mostra che le proprietà ossidanti dell'acqua ossigenata sono maggiori in ambiente acido che in ambiente alcalino.

26 - 8 Zolfo

Lo zolfo è un solido giallo che può presentarsi in due forme allotropiche (nota 2 di [24-1]); anche nello zolfo fuso sono presenti, a seconda della temperatura, specie molecolari diverse.

Allo stato solido e al di sotto di *95,6 °C* la forma stabile dello *S* è rombica *(S_α)*; al di sopra di tale temperatura si ha una trasformazione di fase e la nuova forma stabile e monoclina *(S_β)*: a *95,6 °C* esiste l'equilibrio $S_\alpha \rightleftarrows S_\beta$.

Questa trasformazione, come tutte le trasformazioni fra fasi solide (nota 18 di [10-7]) è assai lenta.

Il diagramma di stato dello zolfo è stato già illustrato, dal punto di vista della regola delle fasi, in [10-7], ed ora ne completeremo la trattazione considerando anche la coesistenza di fasi metastabili dovute alla grande lentezza della trasformazione $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ *($\Delta G^0 = 0{,}023$ Kcal/M)*.

Queste coesistenze metastabili sono rappresentate dalle linee tratteggiate di fig. 3, le cui linee piene rappresentano invece gli stati di equilibrio ([13]).

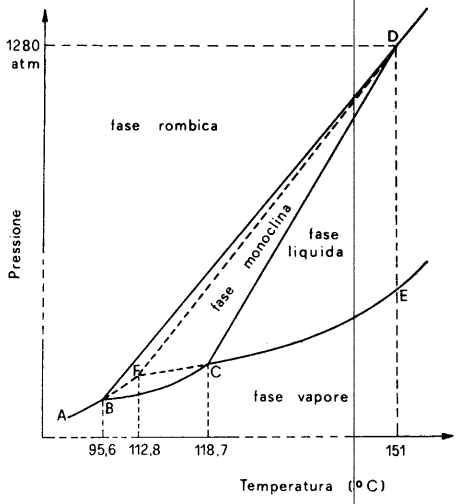


Fig. 3 — Diagramma di stato dello zolfo (linee piene) comprendenti anche stati metastabili (linee tratteggiate).

([13]) L'insieme delle linee piene della fig. 3 costituisce il vero diagramma di stato dello zolfo (già riportato in fig. 4 di [10-7]) nel quale vengono rappresentati soltanto gli stati di equilibrio, e al quale soltanto sono applicabili considerazioni termodinamiche (ad es. la regola delle fasi).

Riportiamo ora in modo schematico il tipo di equilibrio che corrisponde ad ognuna delle linee piene del diagramma di fig. 3, e successivamente illustreremo gli stati metastabili corrispondenti alle linee tratteggiate dello stesso diagramma, ed i punti tripli:

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}

La linea oltre il punto *D* è relativa all'equilibrio S_α/S_{liq}.

Per quanto riguarda gli stati metastabili notiamo: se si riscalda rapidamente (o quanto meno non lentamente) S_α in recipiente chiuso, alla temperatura di *95,6 °C* non si ha sensibile trasformazione $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ (tale trasformazione, come si è detto, è lentissima) e lo S_α continua ad esistere in forma metastabile, lungo la *BF*, fino a *112,8 °C*, temperatura a cui fonde (il valore di questa temperatura di fusione varia con la pressione lungo la *FD*). Pertanto in condizioni di metastabilità, a tutte le pressioni lo zolfo rombico fonde e la linea tratteggiata *FD* di fig. 3 separa fase rombica e fase liquida (non esiste in queste condizioni la fase monoclina; in condizioni di metastabilità il diagramma di fig. 3 risulta costituito dalle sole linee *AF, FD, FE,* che separano le fasi rombica, liquida, vapore).

Nel diagramma di fig. 3, quindi, esistono tre *punti tripli* relativi ad equilibri stabili, *B* ($S_\alpha/S_\beta/S_{vap}$) *C* ($S_\beta/S_{liq}/S_{vap}$) *D* ($S_\alpha/S_\beta/S_{liq}$) ed un *punto triplo* (F) relativo al sistema metastabile $S_\alpha/S_{liq}/S_{vap}$.

Sia i cristalli di zolfo α che quelli di zolfo β sono costituiti da anelli chiusi, distorti, non planari, formati ciascuno da 8 atomi *S* diversamente sistemati nelle due forme cristalline.

Lo zolfo fonde dando un liquido mobile, giallo (costituito da molecole S_8); aumentando la temperatura, a pressione atmosferica, verso i *160 °C* si ha aumento della viscosità del liquido che imbrunisce; queste modificazioni aumentano di entità fin verso i *260 °C,* temperatura a cui il liquido è resinoso e colorato in marrone scuro; oltre tale temperatura diminuiscono di nuovo la viscosità e la intensità della colorazione ed a ~ *400 °C* si ha un liquido non molto viscoso

di colore marrone chiaro, che a *444,6 °C* bolle. A questo comportamento corrispondono i seguenti fatti fisici: fino a $\sim$ *160 °C* lo zolfo fuso è costituito quasi completamente da molecole S_8 (zolfo λ); oltre tale temperatura cominciano a rompersi gli anelli S_8 e si formano lunghe catene di atomi S (anche di molte decine di migliaia di atomi) che impartiscono elevata viscosità al liquido (zolfo μ); la successiva diminuzione di viscosità con l'aumento della temperatura, è dovuta alla rottura delle catene di atomi S e al fatto che la viscosità di ogni liquido diminuisce con l'aumentare della temperatura ([14]).

Se lo zolfo bollente viene colato in acqua fredda, si ottiene una nuova varietà di zolfo *(zolfo plastico)* elastico come la gomma (può subire elongazioni di 1 a 10), costituito dalle lunghe catene di atomi di zolfo dello S_μ; lo zolfo plastico però in poche ore indurisce, e dopo lungo tempo si trasforma, come ogni altra forma dello zolfo, in S_α, unica forma termodinamicamente stabile a condizioni ambiente.

Aggiungiamo infine che i vapori di zolfo alla temperatura di ebollizione *(444,6 °C)* sono costituiti da molecole S_8, e che a temperature più elevate subiscono successive dissociazioni: a circa *1000 °C* esiste l'equilibrio $S_8 \rightleftarrows 4S_2$, e a circa *2000 °C* il 50% dello zolfo presente nella massa gassosa è costituito da atomi S $(S_2 \rightleftarrows 2S)$.

* * *

Nella trattazione dei composti dello zolfo, accenneremo soltanto ad alcuni fra i più importanti di essi, nei quali lo zolfo è presente con i numeri di ossidazione appresso indicati:

numero *ox* -2:	acido solfidrico (H_2S)
numero *ox* $+4$:	anidride solforosa (SO_2), acido solforoso (H_2SO_3)
numero *ox* $+6$:	anidride solforica (SO_3), acido solforico (H_2SO_4), acidi perossisolforici $(H_2SO_5$, $H_2S_2O_8)$
numero di *ox* medio $+2$:	acido tiosolforico $(H_2S_2O_3)$.

([14]) In realtà i fenomeni sono assai più complessi, perché esiste solubilità reciproca fra S_λ e S_μ.

26 - 9 Acido solfidrico

Detto anche *idrogeno solforato*, ha formula H_2S e molecole di struttura analoga a quella H_2O $\left(S\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\ \alpha\right.$ $(\alpha = 92{,}2^o)$, stabili $(\Delta G^0 = -7{,}9\ Kcal/M)$, che a *1 atm* e *1300 °C* sono ancora indissociate per il 35%. L'idrogeno solforato è una specie gassosa $(t_{\text{critica}} = 100{,}4\ ^oC)$, incolore, di odore caratteristico sgradevole, solubile in acqua ([15]), che liquefa a $-61{,}8\ ^oC$ e solidifica a $-82{,}9\ ^oC$; liquido ha un basso valore della costante dielettrica $(\varepsilon_{(-79\ ^oC)} = 8{,}3)$ e possiede quindi modeste proprietà solventi nei riguardi di elettroliti.

L'idrogeno solforato può prepararsi trattando un solfuro metallico con un acido che non ossidi l'H_2S che si forma, per es. con HCl:

$$FeS + 2(H_3O^+Cl^-) \rightarrow Fe^{2+}(Cl^-)_2 + 2H_2O + H_2S\uparrow$$

$$Sb_2S_3 + 6(H_3O^+Cl^-) \rightarrow 2Sb^{3+}(Cl^-)_3 + 6H_2O + 3H_2S\uparrow$$

H_2S brucia all'aria formando SO_2 in eccesso di aria, oppure S in difetto:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S\downarrow$$

L'acido solfidrico è un acido debole, bibasico

$$\left.\begin{array}{ll} H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- & (K_1^{(25^oC)} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}) \\ HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} & (K_2^{(25^oC)} \cong 1{,}2 \cdot 10^{-15}) \end{array}\right\} \quad (4)$$

e dà origine a due serie di sali: i solfuri (ad es. $(NH_4)_2S$) ed i solfuri acidi (ad es. NH_4HS) ([16]); i solfuri dei metalli del 1° e del 2° gruppo sono molto solubili in acqua, nella quale si idrolizzano $(S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-)$.

([15]) A *25 °C* e *1* atmosfera, *1 ml* H_2O scioglie circa *2,5 ml* H_2S (misurati a *0 °C*); la soluzione acquosa satura di H_2S risulta pertanto, a condizioni ambiente, circa *0,1 M*.

([16]) I solfuri acidi vengono anche indicati col nome di solfidrati: ad es. NH_4HS = solfidrato di ammonio.

Gran parte dei solfuri degli altri metalli sono invece insolubili, e questa proprietà è assai utile in chimica analitica perché consente, in molti casi, di separare ioni diversi contenuti nella stessa soluzione giuocando sui diversi valori dei prodotti di solubilità dei relativi solfuri e sul fatto che variando il *pH* della soluzione varia, per le (4), il valore della concentrazione degli ioni S^{2-}.

L'idrogeno solforato ha proprietà riducenti

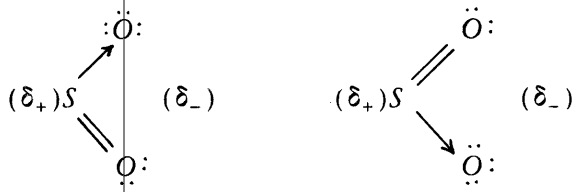
$$H_2S + 2H_2O \rightleftarrows S + 2H_3O^+ + 2e \qquad (E_0 = 0{,}141\ V)$$

e la soluzione acquosa di H_2S esposta all'aria si intorbida lentamente, perché l'ossigeno dell'aria ossida [26-4] H_2S a S che si separa allo stato colloidale.

Ricordiamo infine che esistono anche acidi polisolfidrici, (e relativi polisolfuri) H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4 etc. nei quali gli atomi S sono legati fra loro per formare catene polisolfidriche (ad es. $H-S-S-S-S-H$).

26 - 10 Anidride solforosa ed acido solforoso

L'anidride solforosa SO_2 è una specie gassosa che alla pressione di *1 atm* liquefa a $-10{,}0\ °C$ e solidifica a $-75{,}5\ °C$ ($t_{\text{critica}} = 157{,}2\ °C$), e che liquefa facilmente per compressione a temperatura ambiente (a *20 °C* liquefa a *3,3 atm*) ([17]). La molecola SO_2 risuona fra le forme



analoghe a quelle viste per l'ozono in [26-6], ed in esse l'angolo $O\hat{S}O$ è di *119,5°* e la distanza $S-O$ è di *1,43 Å*. Liquida, la SO_2 ha costante dielettrica $\varepsilon_{(-10°C)} = 14$, e si dissocia secondo l'equilibrio (nota 20 di [12-8])

$$2SO_2 \leftrightarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

Essa scioglie vari elettroliti, ma le sue proprietà solventi nei riguardi di questi sono piuttosto modeste dato il valore relativamente basso della sua co-

([17]) la SO_2 del commercio è liquida, contenuta in bombole di acciaio.

stante dielettrica. L'anidride solforosa è solubile in acqua ([18]), e dalla soluzione acquosa è possibile separare, per raffreddamento, l'idrato $SO_2 \cdot 6H_2O$.

L'anidride solforosa si può preparare in laboratorio o per riduzione dell'H_2SO_4 con metalli che pur potendo comportarsi da riducenti non riducano lo ione H_3O^+ (cioè che abbiano valore del potenziale standard non eccessivamente positivo, come ad es. Cu)

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

o per acidificazione della soluzione di un solfito solubile ($SO_3^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow 3H_2O + SO_2\uparrow$); nell'industria si prepara SO_2 o per combustione dello zolfo o per arrostimento all'aria di solfuri:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2\uparrow$$

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

La soluzione acquosa di SO_2 ha reazione acida; usualmente si ammette che SO_2 reagisce con H_2O dando H_2SO_3 $\left(O \leftarrow S \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right)$, ma tale affermazione non è del tutto accettabile: esistono infatti dati teorici e sperimentali che fanno ritenere che nelle soluzioni acquose di SO_2 siano presenti idrati $SO_2 \cdot nH_2O$ e solo piccole percentuali di H_2SO_3; in accordo con ciò, mentre da tali soluzioni è stato possibile ottenere, come si è detto, l'idrato $SO_2 \cdot 6H_2O$ non è stato possibile isolare l'acido H_2SO_3.

Per questo acido si calcolano ([19]) le costanti

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3^- \qquad (K_1^{(25°C)} = 1{,}26 \cdot 10^{-2})$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_3^{2-} \qquad (K_2^{(25°C)} = 5{,}6 \cdot 10^{-8})$$

([18]) *1 ml* di acqua scioglie, con $p_{SO_2} = 1$ *atm*, *32,8 ml* di SO_2 a *25 °C* e *79,8 ml* a *0 °C* (i volumi di SO_2 sono riportati a *0°* e *760 mm*).

([19]) Diamo, come esempio, il calcolo di K_1; poiché per convenzione il valore di ΔG_f^0

(segue)

e ad esso corrispondono due serie di sali: i solfiti (ad es. Na_2SO_3) ed i solfiti acidi o *bisolfiti* (ad es. $NaHSO_3$) che per riscaldamento danno i piroderivati (ad es. pirosolfito di sodio: $Na_2S_2O_5$) ([20])

$$2NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O \uparrow$$

Solfiti e bisolfiti solubili si preparano sciogliendo SO_2 in soluzioni nelle quali sono sospesi idrossidi o carbonati poco solubili di metalli (i bisolfiti si formano in eccesso di SO_2): ad esempio

$$Ca(OH)_2 + 2SO_2 \rightarrow Ca(HSO_3)_2$$

I solfiti in soluzione acquosa si idrolizzano:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$$

Le soluzioni di acido solforoso (e di solfiti) possiedono proprietà riducenti e riducono, ad esempio, lo iodio a ione ioduro I^-:

$$H_2SO_3 + I_2 + 5H_2O \rightleftarrows 2(H_3O^+I^-) + (H_3O^+)_2SO_4^{2-}$$

Le soluzioni di acido solforoso e di solfiti vengono ossidate dall'ossigeno dell'aria:

$$2SO_3^{2-} + O_2 \rightleftarrows 2SO_4^{2-}$$

e tale ossidazione è favorita da tracce di ioni metallici (ad es. Fe^{2+}, Cu^{2+} etc.).

---

dello ione idronio in soluzione acquosa è posto uguale a zero, il valore di ΔG^0 della reazione di dissociazione, in soluzione acquosa, $H_2SO_3 \rightarrow H_3O^+ + HSO_3^-$ è:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{f\,(HSO_3^-)}^0 - \Delta G_{f\,(H_2SO_3)}^0 = -126 - (-128{,}59) = 2{,}59\ Kcal$$

In base alla relazione $\Delta G^0 = -RT\ ln\ K$ [9-2], si può scrivere

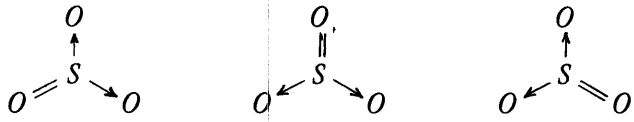
$$2590 = -1{,}987 \cdot 298{,}16 \cdot 2{,}3026\ log\ K\ ; \qquad log\ K = -\frac{2590}{1364{,}2} = -1{,}899$$

da cui $K = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$.

([20]) A proposito di questi piroderivati, va notato che nell'uso commerciale i *pirosolfiti* vengono indicati col nome di *metabisolfiti* (metabisolfito di sodio = $Na_2S_2O_5$).

26 - 11 Anidride solforica

L'anidride solforica ha formula SO_3, e molecola triangolare piana che risuona fra le forme



con distanze $S-O$ di *1,43 Å* ed $O-O$ di *2,48 Å*. L'anidride solforica si presenta in più forme solide con strutture diverse, delle quali ricordiamo soltanto le due più note: una forma che fonde a *16,8 °C* e che è costituita da trimeri $(SO_3)_3$, ciascuno dei quali ha la struttura schematizzata in fig. 4, ed una forma

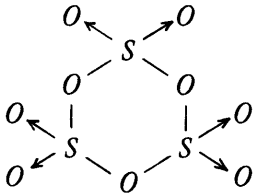


Fig. 4 — Trimeri $(SO_3)_3$

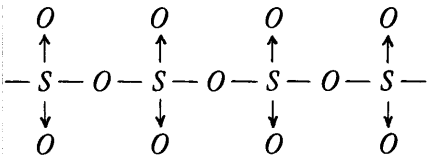


Fig. 5 — Polimeri $(SO_3)_n$

costituita da catene di tetraedri SO_4 con l'atomo S al centro (fig. 5), che fonde a ~ *30 °C* ([21]). L'SO_3 solida *fuma* all'aria perché i suoi vapori reagiscono con il vapor d'acqua contenuto nell'atmosfera formando una nebbia di minuscole goccioline di H_2SO_4.

L'anidride solforica bolle a *44,8 °C* dando vapore costituito da molecole monomere SO_3.

Essa può prepararsi in laboratorio disidratando acido solforico con anidride fosforica:

$$H_2SO_4 + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3 + SO_3$$

o riscaldando un pirosolfato:

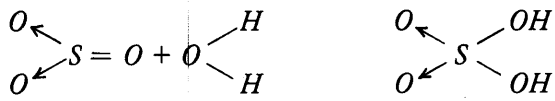
$$Na_2S_2O_7 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_3 \uparrow$$

([21]) L'anidride solforica del commercio è costituita da una soluzione solida delle due forme, separabili per sublimazione.

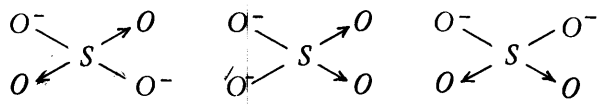
Industrialmente viene preparata per ossidazione catalitica della SO_2 con O_2; poiché però tale reazione è alla base della fabbricazione dell'acido solforico, di essa si parlerà a proposito di questo.

26 - 12 Acido solforico; proprietà generali

E' un liquido incolore, oleoso, pesante; il comune acido solforico contiene 1,7 % H_2O e 98,3% H_2SO_4 (22) (composizione azeotropica); ha densità $d_{(15°C)} = 1{,}834$, solidifica a $10{,}4\ °C$ e bolle a $338\ °C$. La sua molecola può considerarsi derivata dall'apertura del doppio legame $S = O$ della molecola SO_3, con addizione di una molecola d'acqua:



Lo ione solfato SO_4^{2-} risuona fra tutte le possibili forme corrispondenti alle diverse posizioni dei legami



etc.

e pertanto i quattro legami $S-O$ sono equivalenti, e lo ione SO_4^{2-} ha configurazione tetraedrica regolare (ibridizzazione sp^3) con l'atomo S al centro del tetraedro, e distanze $S-O$ di $1{,}49$ Å.

I vapori di acido solforico sono parzialmente dissociati secondo l'equilibrio $H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$, e tale dissociazione, trascurabile a bassa temperatura, diventa notevole all'aumentare di questa (a $450\ °C$ i vapori di H_2SO_4 sono quasi totalmente dissociati in H_2O ed SO_3).

L'H_2SO_4 concentrato è un disidratante (nota 4 di [19-3]) assai energico (23) perché con H_2O dà un monoidrato stabilissimo; esistono anche altri

(22) L'H_2SO_4 concentrato ha molarità $M \cong 18$ $M = \left(\dfrac{1834 \cdot 98{,}3}{100 \cdot 98{,}08}\right)$

(23) Ad es. il glucosio ($C_6H_{12}O_6$) a contatto con H_2SO_4 concentrato viene *carbonizzato:* l'H_2SO_4 toglie dalla molecola $C_6H_{12}O_6$ 6 molecole H_2O, lasciando come residuo carbone.

(segue)

idrati, meno stabili, con più molecole di acqua. Data la bassa volatilità dell'H_2SO_4 esso sposta acidi più volatili dai loro sali: così riscaldando H_2SO_4 con cloruri si ottiene HCl (↑), con nitrati HNO_3 (↑) etc.

Per sostituzione di un gruppo OH dell'H_2SO_4 con un alogeno si ottengono *acidi solfonici,* e per sostituzione di ambedue i gruppi OH si ottengono *alogenuri di solforile*: così trattando H_2SO_4 concentrato con PCl_5 si ottiene acido clorosolfonico e cloruro di solforile con le due reazioni contemporanee

$$SO_2 \cdot (OH)_2 + PCl_5 \rightarrow POCl_3 + SO_2OHCl + HCl\uparrow$$

$$SO_2OHCl + PCl_5 \rightarrow POCl_3 + SO_2Cl_2 + HCl\uparrow$$

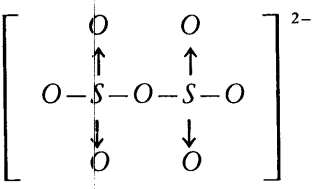
SO_2OHCl e SO_2Cl_2 possono poi essere separati per distillazione frazionata ([24]).

L'acido solforico è un acido bibasico, forte per la prima dissociazione, di moderata forza per la seconda:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-} \qquad (K_2^{(25°C)} = 1{,}26 \cdot 10^{-2})$$

Esso dà luogo a due serie di sali: i solfati (ad es. Na_2SO_4) ed i solfati acidi o bisolfati (ad es. $NaHSO_4$); esistono poi i piroderivati (v. nota 17 di [23-5]), come ad es. $Na_2S_2O_7$, ai quali corrisponde un acido pirosolforico ottenuto sciogliendo la quantità stechiometrica di SO_3 in H_2SO_4 ($H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7$); lo ione pirosolforico è costituito da due tetraedri SO_4 uniti per un vertice, cioè mediante un atomo di ossigeno, e la sua struttura è schematicamente:



H_2SO_4 concentrato è assai usato come energico *essiccante*: ponendo in un unico recipiente chiuso specie da essiccare ed H_2SO_4, separati, l'H_2O della specie da essiccare distilla nell'H_2SO_4, perché il monoidrato $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ha una pressione di vapore H_2O assai minore di quella dell'acqua (a *20 °C*: rispettivamente *0,154* e *17,535 mm*).

([24]) $t_{\text{eboll. } SO_2OHCl} = 158\ °C$; $t_{\text{eboll. } SO_2Cl_2} = 69{,}1\ °C$; $t_{\text{eboll. } POCl_3} = 105{,}3\ °C$.

L'acido solforico ha modeste capacità ossidanti

$$SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2SO_3 + 5H_2O \qquad (E_0 = 0{,}17\ V) \qquad (5)$$

che diventano però assai maggiori all'aumentare della concentrazione e della temperatura; infatti l'aumento di quest'ultima fa diminuire, come avviene per tutti i gas [7-38], la solubilità della SO_2 in equilibrio con H_2SO_3 ($H_2SO_3 \rightleftarrows H_2O + SO_2$), si libera SO_2 dalla soluzione, la (5) viene spostata verso destra ed il potenziale aumenta perché cresce il valore del rapporto $\frac{a_{\text{forma ossidata}}}{a_{\text{forma ridotta}}}$.

26 - 13 Preparazione industriale dell'acido solforico

Le preparazioni di laboratorio dell'acido solforico non hanno importanza, dato che tale prodotto è di bassissimo costo ed assai facilmente reperibile; ricordiamo perciò soltanto la distillazione del solfato ferroso eptaidrato, reazione con la quale veniva preparato acido solforico fin dal basso medioevo:

$$2FeSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + H_2SO_4\uparrow + 13H_2O\uparrow + SO_2\uparrow$$

Industrialmente l'acido solforico viene preparato per ossidazione della SO_2 con ossigeno dell'aria mediante due procedimenti, ambedue catalitici, uno funzionante con catalizzatore eterogeneo *(metodo di contatto)* l'altro con catalizzatore omogeneo *(metodo delle camere di piombo)*.

Il *metodo di contatto* richiede che la SO_2 di partenza sia assai pura (ad evitare l'avvelenamento del catalizzatore) e produce H_2SO_4 puro e concentrato; il *metodo delle camere di piombo* può usare SO_2 meno pura, ma produce acido solforico non concentrato ($\sim$ 78%) e non puro, destinato essenzialmente alla preparazione di fertilizzanti. Ambedue i procedimenti si articolano su tre operazioni

a) produzione di SO_2

b) ossidazione $SO_2 \rightarrow SO_3$

c) reazione $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

e differiscono per il modo con cui si realizzano le reazioni b) e c). La prepa-

razione dell'SO_2 è comune ad ambedue e consiste, come si è visto [26-10], nella combustione di zolfo o di solfuri con aria, curando che questa sia in eccesso tale che la quantità di ossigeno sia doppia della stechiometrica; il gas che proviene dalla combustione è costituito quindi da $\sim$ 10% SO_2, $\sim$ 10% O_2 e $\sim$ 80% N_2.

L'SO_2 proveniente dalla combustione dello zolfo è di elevata purezza, mentre nella SO_2 proveniente dalla combustione dei solfuri si trovano sospese particelle costituite da prodotti di ossidazione di impurezze contenute nei solfuri stessi (fumi di As_2O_3, di SeO_2 etc.); esse vengono eliminate con particolari procedimenti e filtraggi che debbono essere molto accurati se la SO_2 è destinata al processo di contatto. Ovviamente è preferibile, nel processo di contatto, usare SO_2 proveniente dalla combustione dello zolfo.

Vediamo ora, separatamente, come dalla SO_2 si ottiene H_2SO_4 nei due processi sopra indicati.

Processo di contatto

La miscela gassosa SO_2 ($\sim$ 10%), O_2 ($\sim$ 10%), N_2 ($\sim$ 80%) viene preriscaldata a $400 \div 430\ ^oC$ ed inviata sul catalizzatore costituito per lo più da anidride vanadica (V_2O_5) ([25]) supportata da granuli di silice amorfa, sulla quale ha luogo la reazione

$$2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 2SO_{3\,(g)} + 46\ Kcal \qquad (6)$$

Poiché tale reazione è esotermica, quando essa è avviata non è più necessario preriscaldare i gas che continuano ad arrivare nel *convertitore* ove è contenuto il catalizzatore, perché la temperatura si mantiene a $400 \div 450\ ^oC$.

Essendo la (6) esotermica e comportando una diminuzione di volume, essa è favorita operando ad alta pressione e a bassa temperatura; anche qui però, per le stesse ragioni viste nel caso dell'NH_3 [25-6], affinché il costo della SO_3 prodotta sia il più basso possibile si opera a $400 \div 450\ ^oC$ (per aumentare la velocità di reazione) e $\sim$1 atmosfera (perché l'elevato costo degli impianti necessari per operare ad alta pressione non compenserebbe l'aumento di resa).

([25]) Come catalizzatore può anche essere usato platino finemente diviso supportato da pomice o da amianto, ma l'elevato costo e la maggior facilità di avvelenamento del catalizzatore di platino fa preferire l'uso della V_2O_5.

L'SO_3 formatasi viene a contatto con H_2SO_4 concentrato nel quale può sciogliersi ([26]) più facilmente che in acqua ([27]) dando $H_2S_2O_7$; da questo, per aggiunta della quantità stechiometrica di H_2O, si ottiene H_2SO_4 ($H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$).

Processo delle camere di piombo

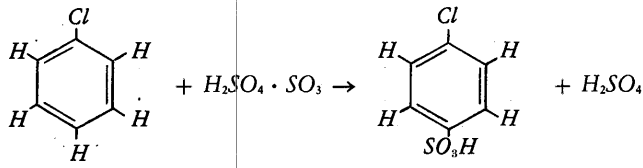
Indicheremo nel seguito questo processo con le iniziali c.d.p.; dal punto di vista chimico esso è piuttsto complesso. Lo schematizzeremo con poche reazioni che ne mettano in evidenza solo le fasi più significative.

Si è già detto che il processo c.d.p. consiste nell'ossidazione catalitica, in fase omogenea, della SO_2 mediante O_2 dell'aria; aggiungiamo ora che il catalizzatore è l'ossido di azoto, e che lo schema secondo cui SO_2 viene ossidata cataliticamente ad SO_3 è formalmente assai semplice (v. anche [16-12]):

$$\begin{array}{l} 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \\ \underline{2NO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2NO} \\ 2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 \end{array} \qquad (7)$$

Un impianto per la produzione di H_2SO_4 col metodo c.d.p. può essere considerato diviso in tre parti (oltre i forni che forniscono SO_2), e schematizzato come in fig. 6.

([26]) L'acido solforico contenente disciolta ~ 65% di SO_3 va sotto il nome di *oleum* (per il suo aspetto oleoso) ed è usato in solfonazioni organiche che consistono nell'introdurre il gruppo SO_3H in molecole organiche; ad es.



(clorobenzene) (oleum) (acido paraclorobenzensolfonico)

([27]) La densa nebbia che l'SO_3 forma col vapor d'acqua, costituita da goccioline di H_2SO_4, ne rendono lento il processo di soluzione in acqua.

1) Torre di Glover (B di fig. 6); è riempita con materiale siliceo poroso resistente agli acidi, che per il suo largo sviluppo superficiale favorisce il

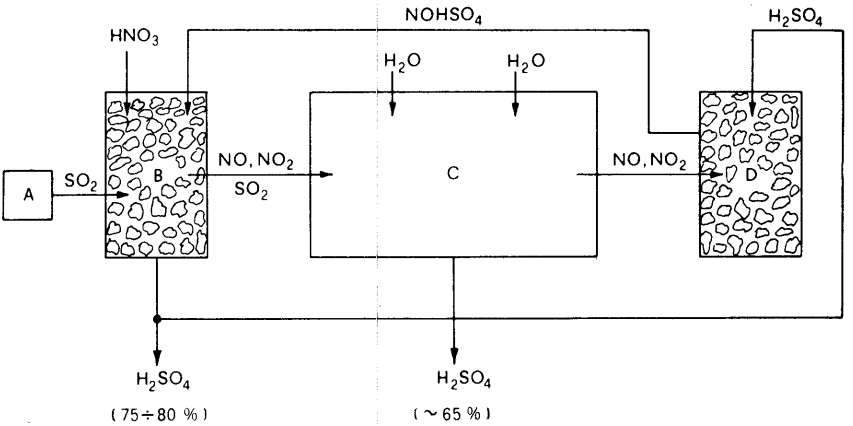


Fig. 6 — Schema di impianto per la fabbricazione di acido solforico

A - Forno per la produzione di SO_2
B - Torre di Glover
C - Camera di piombo
D - Torre di Gay Lussac

contatto fra i reagenti. Allorché si inizia il funzionamento dell'impianto, nella torre di Glover viene prodotto il catalizzatore NO per reazione di HNO_3 con SO_2

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO\uparrow \qquad (8)$$

La quantità di HNO_3 che viene fatta reagire è commisurata alla quantità di catalizzatore NO che si vuol produrre, necessario per il funzionamento dell'impianto ([28]), e non alla SO_2 (che arriva dai forni) e che solo in parte è ossidata secondo la (8); SO_2 non ossidata ed NO prodotto dalla (8), che con l'O_2 dell'aria dà NO_2, passano poi nelle camere di piombo.

([28]) Se nell'impianto non esistessero perdite, una volta prodotta la quantità di NO necessaria la reazione (8) potrebbe essere interrotta; in realtà invece si continua a farla procedere, sia pure a scala ridotta, per compensare le perdite di NO che passa nell'atmosfera (inquinandola; [15-16]).

2) Camere di piombo ([29]) (C di fig. 6); dall'alto delle camere di piombo cade H_2O in minute goccioline, e nelle camere di piombo (sono più di una, poste in serie) avviene la reazione

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO \qquad (9)$$

L'NO rigenerato mediante la reazione (9), che con l'O_2 dell'aria ancora presente viene in parte ossidato ad NO_2, passa poi nella torre di Gay Lussac.

3) Torre di Gay Lussac (D di fig. 6); è riempita con materiale siliceo o con coke per favorire, come nel caso della torre di Glover, il contatto fra i reagenti. NO ed NO_2 provenienti dalle c.d.p. reagiscono con H_2SO_4 prelevato dalla torre di Glover e portato a cadere dall'alto della torre di Gay Lussac formando solfato acido di nitrosile

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow H_2O + 2NOHSO_4 \quad ([30])$$

che successivamente passa nella torre di Glover, ove cade dall'alto, ossida SO_2, e rigenera NO (per riduzione di NO^+ presente in $NO^+HSO_4^-$)

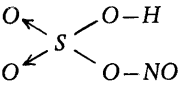
$$2NOHSO_4 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 2NO\uparrow$$

L'acido solforico che si ottiene dalla torre di Glover è a concentrazione maggiore (75-80%) di quello che si ottiene dalle c.d.p. (60-65%).

Non è economicamente vantaggioso concentrare mediante riscaldamento l'acido solforico ottenuto dalle c.d.p. per ottenere H_2SO_4 98% perché questo è ottenuto con minor costo mediante il processo di contatto.

([29]) Le *camere* sono internamente rivestite di lamiera di piombo che si passiva [15-16] per formazione di $PbSO_4$ insolubile, e non subisce pertanto corrosione.

([30]) La formula di struttura del solfato acido di nitrosile, detto anche acido nitrosilsolforico, è



Il corretto nome chimico di questa specie è solfato acido di nitrossonio [25-10], ma per vecchia consuetudine essa continua ad essere indicata con i nomi sopra riportati.

L'H_2SO_4 prodotto col metodo c.d.p. è destinato principalmente alla produzione di fertilizzanti: *perfosfato* ([31])

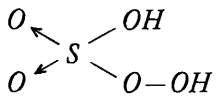
$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4 \qquad (10)$$

e solfato ammonico

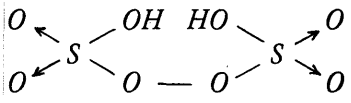
$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

26 - 14 Acidi perossisolforici

Sono l'acido perossimonosolforico (H_2SO_5, formula I) e l'acido perossidisolforico ($H_2S_2O_8$, formula II)



(I)



(II)

H_2SO_5 si prepara trattando SO_3 con H_2O_2 ($H_2O_2 + SO_3 \rightarrow H_2SO_5$), ed $H_2S_2O_8$ elettrolizzando una soluzione acquosa di H_2SO_4 $\sim$ *10 M* alla temperatura di *5 ÷ 10 °C*; il meccanismo del processo elettrolitico che porta alla formazione dell'$H_2S_2O_8$ non è noto con certezza; sembra più probabile ([32]) la scarica di ioni SO_4^{2-} a ioni SO_4^-, che poi dimerizzano,

$$2SO_4^{2-} \rightarrow 2e + 2SO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-} \text{ (reazione secondaria)}$$

([31]) Del *perfosfato* si è già parlato a proposito dell'acido fosforico [25-24]; va tenuto presente che il fertilizzante indicato con tale nome è costituito dalla miscela $Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$ così come ottenuta nella reazione (10).

([32]) La ragione di ritenere più probabile il processo

$$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e \qquad (a)$$

che quello

$$2HSO_4^- + 2H_2O \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H_3O^+ + 2e \qquad (b)$$

risiede nel confronto dei valori dei ΔG^0 delle due reazioni.

(segue)

piuttosto che la scarica degli ioni HSO_4^-:

$$2HSO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + S_2O_8^{2-} + 2e$$

Se l'elettrolisi viene effettuata in soluzione concentrata di NH_4HSO_4 si ottiene $(NH_4)_2S_2O_8$, che precipita per la sua non elevata solubilità.

Il perossidisolfato di ammonio è stato per lungo tempo il prodotto di partenza per la produzione industriale dell'H_2O_2 ($(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2NH_4HSO_4$; processo Pietsch), che oggi però viene preparata a preferenza, come si è detto, col metodo al 2-etilantrachinolo [26-7].

26 - 15 Tiosolfati

Ricordiamo ancora un altro acido ossigenato dello zolfo contenente due atomi di zolfo, uno con numero di ossidazione +6, l'altro con numero di ossidazione −2: l'acido tiosolforico $(H_2S_2O_3)$, di cui sono noti soltanto i sali (tiosolfati) ([33]). Lo ione tiosolforico $S_2O_3^{2-}$ è tetraedrico, simile cioè allo ione solforico SO_4^{2-}, dal quale differisce perché uno degli atomi di ossigeno che sono

---

In base ai valori $\Delta G^0_{f_{S_2O_8^{2-}}} = -262\ Kcal/M$,

$$\Delta G^0_{f_{SO_4^{2-}}} = -177{,}34\ Kcal/M, \qquad \Delta G^0_{f_{HSO_4^-}} = -179{,}94\ Kcal/M$$

e tenendo presente che $H_2S_2O_8$ è un acido forte e quindi totalmente dissociato, che per convenzione l'energia libera di formazione dello ione idronio è zero, e che per la convenzione europea dei segni le reazioni vanno scritte con la forma ossidata e gli elettroni nel membro di sinistra (nota 17 di [14-4]), si ha

$$\Delta G^0_{(a)} = 2 \cdot (-177{,}34) - (-262) = -92{,}68\ Kcal$$

$$\Delta G^0_{(b)} = 2 \cdot (-179{,}94) - (-262) = -97{,}88\ Kcal$$

In base alla relazione $\Delta G^0 = nFE_0$ [14-3] è

$$-92{,}68 = -2 \cdot E_{0\,(a)} \cdot 23{,}06\ ; \qquad E_{0\,(a)} = 2{,}01\ V$$

$$-97{,}88 = -2 \cdot E_{0\,(b)} \cdot 23{,}06\ ; \qquad E_{0\,(b)} = 2{,}12\ V$$

Poiché risulta più ossidante il sistema (b), e poiché all'anodo si ossida più facilmente il sistema meno ossidante [15-4], la reazione (a) può ritenersi più probabile della reazione (b).

([33]) Talvolta i *tiosolfati* vengono anche indicati col nome di *iposolfiti,* e ciò genera confusione; infatti nei testi di lingua inglese col nome di acido iposolforoso *(hyposulphurous)* viene indicato l'acido $H_2S_2O_4$ che in italiano, invece, prende il nome di acido idrosolforoso.

ai vertici del tetraedro è sostituito da un atomo di zolfo $\left(\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!\!

(~ 200 °C) sono costituiti da molecole Se_8 ed Se_6 che a temperature più alte si dissociano dando molecole Se_2 *(~ 1400 °C)* ed infine atomi *Se (~ 2000 °C)*.

Il selenio è un semiconduttore [2-15] e l'importanza pratica dell'elemento è essenzialmente dovuta a questa sua proprietà.

Riscaldando *Se* in atmosfera di ossigeno si ottiene SeO_2, ossido con proprietà acide (anidride seleniosa), che in acqua dà acido selenioso (H_2SeO_3); questo è un acido debole $(K_1^{(25°C)} = 2{,}7 \cdot 10^{-3})$, solido a temperatura ambiente, solubilissimo in acqua (~ 63% a *25 °C)* e con buone proprietà ossidanti:

$$H_2SeO_3 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows Se + 7H_2O \qquad (E_0 = 0{,}74\ V)$$

Ossidando con Cl_2 $(E_{0_{Cl_2/2Cl^-}} = 1{,}36\ V)$ una sopensione acquosa di *Se*, o la soluzione di un selenito, si ottiene acido selenico (H_2SeO_4)

$$Se + 3Cl_2 + 12H_2O \rightarrow (H_3O^+)_2SeO_4^{2-} + 6(H_3O^+Cl^-)$$

$$SeO_3^{2-} + Cl_2 + 3H_2O \rightarrow SeO_4^{2-} + 2(H_3O^+Cl^-)$$

L'H_2SeO_4 anidro è un solido incolore che fonde a ~ *57 °C* e che per molte proprietà è simile all'acido solforico, pur essendo un ossidante assai più forte di questo:

$$SeO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows H_2SeO_3 + 5H_2O \qquad (E_0 = 1{,}15\ V)$$

H_2SeO_4 è un acido forte $(K_2^{(25°C)} = 8{,}9 \cdot 10^{-3})$, dà due serie di sali (seleniati e seleniati acidi), è disidratante e carbonizza le sostanze organiche (nota 23).

Ricordiamo infine l'esistenza dell'idruro H_2Se, che può prepararsi in modo analogo all'H_2S:

$$FeSe + 2(H_3O^+Cl^-) \rightarrow Fe^{2+}(Cl^-)_2 + 2H_2O + H_2Se\uparrow$$

H_2Se come H_2S, è gassoso, è un acido debole $(K_1^{(25°C)} = 1{,}9 \cdot 10^{-4})$, brucia dando SeO_2 in eccesso di aria ed *Se* in difetto, dà seleniuri e poliseleniuri ed i seleniuri di metalli pesanti sono insolubili, analogamente ai rispettivi solfuri. H_2Se è poco più solubile di H_2S in acqua ([35]), ma la soluzione è meno

([35]) La soluzione satura di H_2Se a condizioni ambiente è anche essa, come quella di H_2S, circa *0,1 M*.

stabile di quella di H_2S perché, essendo H_2Se più riducente di H_2S ([36]), la soluzione acquosa di H_2Se viene rapidamente decomposta dall'ossigeno dell'aria secondo la reazione

$$2H_2Se + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Se\downarrow$$

26 - 17 Usi degli elementi del sesto gruppo e di alcuni loro composti

Usi dell'ossigeno

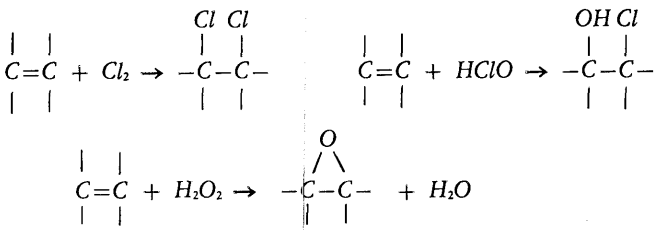
L'ossigeno puro non ha molti impieghi perché per lo più può essere sostituito, con ovvio vantaggio economico, dall'aria (ad es. nella fabbricazione dell'H_2SO_4, dell'HNO_3 etc.). Ossigeno puro è usato in alcuni moderni processi per la fabbricazione dell'acciaio, e per aumentare la concentrazione di ossigeno nell'aria destinata a combustioni nei più diversi campi, da quello biologico a quello metallurgico. Notevoli quantità di ossigeno vengono usate per il taglio e la saldatura dei metalli *(fiamma ossidrica)*; ossigeno liquido è usato come ossidante nei sistemi propellenti dei grossi razzi vettori.

L'*acqua ossigenata,* usata sempre in soluzione acquosa, ha numerosi impieghi, tutti basati sul suo potere ossidante; essa ha il vantaggio, rispetto ad altri ossidanti, di non lasciare praticamente traccia della sua presenza in soluzione acquosa perché ossidando si riduce ad H_2O.

L'acqua ossigenata è usata nell'imbianchimento di un gran numero di materiali, come lana, seta, cotone, pellami, oli, grassi, avorio etc. ([37]).

([36]) $E^0_{S+2H_3O^+/2H_2O+H_2S} = 0{,}14\ V$; $E^0_{Se+2H_3O^+/2H_2O+H_2Se} = -0{,}40\ V$

([37]) Benché non si possa parlare di un meccanismo generale di imbianchimento, nella maggioranza dei casi esso consiste nell'apertura di doppi legami che fanno parte di catene di legami semplici e doppi, alternati, cui è dovuta la colorazione della molecola organica. Così ad es. l'azione imbiancante *(candeggio)* del cloro, dell'acido ipocloroso, dell'acqua ossigenata, può schematizzarsi con le reazioni:



Talvolta gli imbiancanti spezzano addirittura la molecola del colorante, rompendo uno o più doppi legami.

Notevoli quantità di H_2O_2 vengono usate nella preparazione del cosiddetto *perborato* ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$) usato come candeggiante e come additivo nei detersivi. H_2O_2 viene anche usata insieme a idrazina, alcool metilico, idrocarburi, come propellente di razzi.

Gli usi dell'*ozono* sono tutti legati alle sue fortissime proprietà ossidanti; è impiegato in alcune operazioni chimiche anche di interesse industriale (ad es. rottura del doppio legame dell'acido oleico per la preparazione di acidi a minor numero di atomi di carbonio) e nella sterilizzazione delle acque potabili; in questa operazione vengono a preferenza usati, per ragioni economiche, cloro o ipocloriti (di *Na*, di *Ca*), ma l'O_3 ha su questi prodotti il vantaggio di non lasciare nell'acqua alcun odore o sapore. Piccolissime percentuali di ozono, sempre a scopo di sterilizzazione, sono spesso immesse nell'atmosfera di locali pubblici poco ventilati.

Usi dello zolfo

Lo zolfo è prodotto in quantità dell'ordine di alcune decine di milioni di tonnellate annue, di cui circa l'80% proviene dai giacimenti del Texas e della Luisiana. Zolfo elementare è usato nella produzione di SO_2 per la fabbricazione di acido solforico e di solfiti, nella vulcanizzazione della gomma ([38]), nella fabbricazione della *polvere nera* ($\sim$ 75% KNO_3, $\sim$ 13% C, $\sim$ 12% S), in agricoltura come antiparassitario, e nella fabbricazione di centinaia di composti organici ed inorganici usati nei campi più disparati.

L'acido solforico è il prodotto di sintesi più usato nel mondo (molte decine di milioni di tonnellate/anno) ed i suoi usi più massicci sono nella fabbricazione di fertilizzanti (solfato ammonico e *perfosfato*), nella raffinazione del petrolio, nella lavorazione di oli e grassi animali e vegetali, nelle solfonazioni organiche (produzione di detersivi, fabbricazione di coloranti etc.), nella preparazione di solfato di alluminio (mordente usato nella colorazione di tessuti), di

([38]) La gomma naturale è solubile in benzina, è plastica e molto sensibile alle variazioni di temperatura che la induriscono o rammolliscono; la gomma vulcanizzata è insolubile in benzina, poco sensibile alle variazioni di temperatura, resistente ed elastica. La vulcanizzazione è un processo piuttosto complesso che consiste nel formare legami laterali, mediante atomi *S*, fra le lunghe catene polimeriche che costituiscono la gomma. Nella vulcanizzazione a caldo la gomma viene riscaldata a $\sim$ *150 °C*, con 0,5 ÷ 3% di zolfo, in presenza di particolari catalizzatori. Gomme vulcanizzate contenenti 25/30% di zolfo sono le *gomme dure* che vanno anche sotto il nome di *ebanite*.

solfato di rame (anticrittogamico), di solfato di bario (pigmento bianco) etc.

Di largo uso industriale sono anche i solfiti: $Ca(HSO_3)_2$ (fabbricazione della carta), $NaHSO_3$, Na_2SO_3 (sbiancanti per lana, seta etc.), $Na_2S_2O_5$ (enologia) etc.

Il tiosolfato è usato come fissatore in fotografia [28-9].

Usi del selenio

Gli usi del selenio nell'industria chimica, una volta abbastanza importanti (acceleratore nella vulcanizzazione della gomma, costituente di acciai inossidabili, colorante per vetri etc.), sono attualmente assai ridotti perché si è trovato il modo di sostituire al selenio altri elementi meno costosi.

Oggi l'uso più importante del selenio è nella fabbricazione di celle fotoconduttrici e pile fotovoltaiche. Il selenio grigio è un semiconduttore nel quale possono passare elettroni dalla *banda piena* alla *banda vuota* [2-15] per fotoeccitazione con lunghezze d'onda comprese nello spettro visibile ($\sim 3800 \div \sim 7200$ Å); questo comportamento fa sì che se una sottilissima lamina di selenio su cui è cortocircuitata una pila elettrica viene illuminata, si ha un brusco aumento di passaggio di corrente nel circuito corrispondente al brusco aumento di conducibilità (di $100 \div 1000$ volte); questa variazione di intensità di corrente può essere amplificata e comandare un qualsivoglia apparato (dispositivi di sicurezza, di controllo, antifurto, e comandi automatici di ogni tipo).

Il selenio consente anche la costruzione di pile fotovoltaiche, cioè di sistemi che colpiti dalla luce generano una f.e.m. che, per opportune condizioni sperimentali, è proporzionale all'intensità luminosa incidente.

Una cella fotovoltaica al selenio è costituita da uno strato di selenio grigio su cui è depositato uno strato di oro tanto sottile da essere trasparente alla luce; il contatto Se/Au, colpito dalla luce, dà luogo ad una f.e.m. dell'ordine dei decimi di volt dovuta al passaggio di elettroni dal selenio all'oro. Queste pile fotovoltaiche costituiscono l'elemento sensibile dei comuni *esposimetri*.

27 - Settimo gruppo

Tab. 1 — Dati chimico-fisici degli elementi del settimo gruppo

Elementi	*F*	*Cl*	*Br*	*I*	*At*
Numero atomico	9	17	35	53	85
Conf. elettr. esterna	$2(s^2p^5)$	$3(s^2p^5)$	$4(s^2p^5)$	$5(s^2p^5)$	$6(s^2p^5)$
Raggio atomico *(Å)*	0,72	0,99	1,14	1,33	1,4
Raggio ionico X^- *(Å)*	1,33	1,81	1,95	2,19	—
Distanze fra i nuclei nella molecola X_2 a *−100 °C* (in *Å*)	1,44	1,99	2,28	2,67	—
1° potenziale ionizz. *(eV)*	18,0	13,0	11,8	10,4	—
Affinità per l'elettrone: energia ceduta $X \rightarrow X^-$ *(eV)*	~3,5	3,75	3,35	3,0	—
Potenziale elettroch. standard $X_2/2X^-$ *(V)*	2,87	1,36	1,07	0,54	—
Elettronegatività (scala Pauling)	4,0	3,0	2,8	2,5	2,2
Temperatura fusione *(°C)*	−219,62	−100,98	−7,2	113,5	—
Temperatura ebolliz. *(°C)*	−188,14	− 34,6	58,78	184,35	—
Temperatura critica *(°C)*	−129	144	302	553	—
Entalpia di evaporazione *(Kcal/M)*	1,64	4,42	7,42	10,39	—
Entalpia di idratazione *(Kcal/grammo ione)*	122,5	89,5	81,5	72,5	—

27 - 1 Presenza in natura

Benché nessuno degli alogeni ([1]) sia presente sulla terra in quantità elevata (~ 0,1% *F*, ~ 0,2% *Cl*, ~0,001% *Br*, ~ 0,0001% *I*) pure essi sono assai distribuiti, e quantità sensibili o tracce di alogeni si trovano nell'aria, nell'acqua, nella litosfera ed in ogni essere vivente.

Fluoro

I minerali più ricchi di fluoro sono lo spatofluore (CaF_2) usato nella preparazione industriale del fluoro, la criolite (Na_3AlF_6), le apatiti: $Ca_5(PO_4)_3F$ (fluoroapatite), $Ca_5(PO_4)_3Cl$ (cloroapatite) ([2]).

Le emanazioni vulcaniche immettono nell'atmosfera sensibili quantità di acido fluoridrico (HF), che possono valutarsi in molte centinaia di migliaia di tonnellate/anno e che vengono ricondotte sulla Terra dai fenomeni meteorici.

Cloro

Fra i sali contenenti cloro che si trovano in natura, il più diffuso, e quello industrialmente più importante, è il cloruro di sodio; esso si trova in enormi quantità disciolto nell'acqua degli oceani e in miniere (di salgemma) che rappresentano il residuo dell'evaporazione di mari scomparsi.

I minerali contenenti cloro (sotto forma di ione Cl^-) come costituente principale non sono molti, e fra essi ricordiamo la idrofillite $(CaCl_2)$ e la cloromagnesite $(MgCl_2)$; cloruri sono però presenti in un grandissimo numero di minerali: borati, fosfati, solfati, arseniti, silicati, ossidi etc. dei più svariati metalli ([3]).

Cloruri sono anche presenti in ogni organismo vivente.

Nelle emanazioni vulcaniche è contenuto *HCl*, e si può valutare in milioni di tonnellate/anno la quantità di *HCl* che viene così introdotto nell'atmosfera e che torna poi sulla Terra disciolto nell'acqua piovana.

([1]) Il nome *alogeno* (ἅλς γεννάω) significa generatore di sale, e con questo nome vengono indicati gli elementi *F, Cl, Br, I*.

([2]) La cloroapatite, ad esempio, può scriversi $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$; si usa però indicare le apatiti con la formula dimezzata $(Ca_5(PO_4)_3Cl)$.

([3]) Ad esempio: *Tipleite* $(2NaBO_2 \cdot 2NaCl \cdot 4H_2O)$, *Cainite* $(KMg(SO_4)Cl \cdot 3H_2O)$, *Bismoclite* $(BiOCl)$, *Cloroapatite* $(Ca_5(PO_4)_3Cl)$ etc.

Bromo

È contenuto come ione Br^- nell'acqua del mare, e si ritrova perciò anche nelle miniere di salgemma, nelle proporzioni di 0,3 ÷ 0,5% rispetto allo ione Cl^-. Analogamente a quanto visto nel caso del fluoro e del cloro, sono rari i minerali in cui il bromo rappresenti il costituente principale: ricordiamo la bromoargirite $(AgBr)$ e la bromocarnallite $(MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O)$.

Nella flora marina esistono alghe che contengono piccole quantità di bromo sotto forma di bromuro e/o combinato in composti organici.

Iodio

Assai rari sono i minerali contenenti iodio come costituente principale (ad es. iodioargirite, AgI). Iodio si trova diluito negli oceani come ione ioduro e concentrato in alcune specie di alghe ed in alcuni crostacei e spugne che lo fissano selettivamente (alcuni tipi di spugne tropicali arrivano a contenere $\sim$ 10% in peso di iodio); anche le acque salmastre che accompagnano di norma i petroli contengono iodio in quantità comprese per lo più fra 10^{-2} e 10^{-3}%.

La maggior parte dello iodio prodotto proviene però dai giacimenti di *nitro del Cile* ($NaNO_3$ impuro) che ne contiene circa lo 0,1% sotto forma di iodato di sodio; lo iodio viene estratto dalle *acque madri* da cui è stato fatto precedentemente cristallizzare $NaNO_3$.

Ricordiamo infine che piccole quantità di iodio sono contenute in alcune acque minerali (acque salsoiodiche) e negli organismi viventi.

27 - 2 Preparazione degli elementi

Poiché gli alogeni si trovano in natura praticamente sempre sotto forma di ioni X^-, la preparazione generale di essi consiste nella ossidazione $2X^- \rightarrow X_2 + 2e$, effettuata con ossidanti diversi per ciascun alogeno perché diversi sono i valori dei potenziali redox standard $X_2/2X^-$ (tab. 1).

Fluoro

L'elevatissimo valore del potenziale $E_{0_{F_2/2F^-}} = 2{,}87\ V$ esclude la possibilità di preparare F_2 ossidando F^- per via chimica; questa ossidazione è però possibile per via elettrolitica. Aggiungiamo ancora che essendo il potenziale standard del fluoro più elevato di quello dell'ossigeno (tab. 1 di [14-14]), l'ossidazione elettrolitica dello ione F^- non può effettuarsi in soluzione acquosa perché in tal caso all'anodo si otterrebbe O_2 e non F_2 [15-4]; pertanto l'ossidazione $2F^- \rightarrow F_2$ è realizzabile unicamente mediante elettrolisi di fluoruri fusi.

Tale elettrolisi viene condotta a $\sim 250\ ^{\circ}C$ su fluoridrato di potassio (KHF_2) fuso, in celle chiuse di rame, di nichel o di leghe di magnesio ([4]), con anodo di carbone compattissimo e catodo di acciaio inossidabile o di argento. Il catodo, su cui si sviluppa H_2, e l'anodo, su cui si sviluppa F_2, sono separati mediante un adatto schermo (di rame o di magnesio) per evitare che possano venire a contatto H_2 ed F_2 che darebbero luogo ad esplosione $(H_2 + F_2 \rightarrow 2HF + 128\ Kcal)$; idrogeno e fluoro fuoriescono dalla cella di elettrolisi mediante tubazioni separate.

Durante l'elettrolisi del KHF_2 la specie chimica elettrolizzata è in realtà HF $(KHF_2 \rightarrow KF + HF)$ e pertanto rifornendo il fuso di HF, in quantità equivalente a quella elettrolizzata, l'elettrolisi può procedere in modo continuo e per molto tempo senza che la cella debba essere aperta.

Esistono anche piccole celle elettrolitiche adatte alla produzione di modeste quantità di fluoro per usi di laboratorio.

Cloro

La produzione di cloro (superiore ai 10 milioni di tonnellate annue), è una delle grandi industrie elettrochimiche: circa il 95% del cloro prodotto proviene da elettrolisi di soluzioni acquose di $NaCl$, e circa il 5% da elettrolisi di cloruri fusi.

I processi elettrochimici che si hanno nelle elettrolisi del cloruro di sodio fuso e in soluzione sono stati già illustrati (rispettivamente in [21-2] e in [15-9]) ed il tipo di cella usato nella elettrolisi di $NaCl$ fuso è stato illustrato

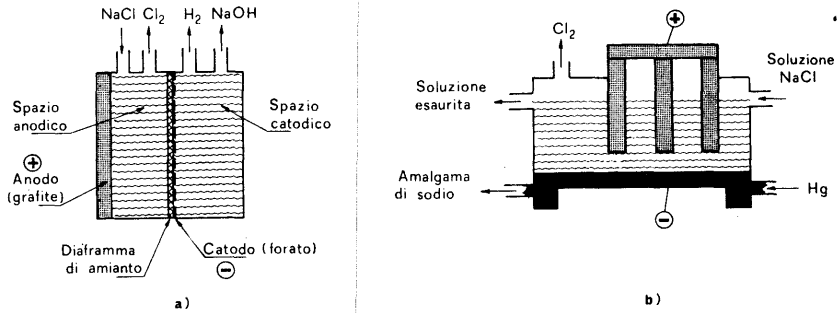


Fig. 1 — Schemi di celle elettrolitiche per la preparazione del cloro

a) *Cella a diaframma* — b) *Cella a catodo di mercurio fluente.*

([4]) Rame, nichel, magnesio, durante il funzionamento della cella si passivano [15-16] per formazione dei relativi fluoruri e non si corrodono ulteriormente.

[21-2] CAP. 21 - SETTIMO GRUPPO

A proposito della preparazione elettrolitica del sodio [21-2]. Pertanto ora daremo soltanto uno schema di massima dei due tipi di cella usati industrialmente nella elettrolisi di soluzioni acquose concentrate ($\sim 26 \div 28\%$) di *NaCl*: in fig. 1a è riportato lo schema di una cella con diaframma e in fig. 1b è riportato lo schema di una cella con catodo di mercurio.

Cella con diaframma.

Circa il 75% del cloro prodotto proviene da questo tipo di cella: essa è costituita da un anodo (di grafite) separato dal catodo (di ferro perforato) ma

In laboratorio si preferisce usare cloro in soluzione acquosa *(acqua di cloro)* piuttosto che allo stato gassoso.

Bromo

Viene prodotto in quantità dell'ordine delle centinaia di migliaia di tonnellate per anno, ossidando bromuri mediante cloro. Il bromo viene estratto dall'acqua di mare (ne contiene in media ~ 0,0065%) e da acque salmastre (alcune di queste ne possono contenere fino allo 0,3%). Le acque da trattare vengono addizionate di H_2SO_4 (in quantità tale da portare il pH ad un valore inferiore a $pH = 3,5$) e di Cl_2 (in quantità tale da portare il potenziale redox del sistema $Cl_2/2Cl^-$ ad un valore compreso tra 1 e $1,2$ V). In queste condizioni il cloro $(Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^- : E_0 = 1,36\ V)$ ossida lo ione Br^- $(Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^- : E_0 = 1,09\ V)$, e ha luogo la reazione

$$2Br^- + Cl_2 \rightleftarrows Br_2 + 2Cl^-$$

Le acque così trattate passano poi in alte torri, dal basso delle quali viene insufflata aria che trascina via il bromo sotto forma di vapore; il bromo viene infine separato e purificato con metodi diversi a seconda del tipo di impianto. In laboratorio può prepararsi bromo per ossidazione di bromuri o con biossido di manganese in ambiente acido per acido solforico concentrato, o con cloro etc.; per riscaldamento distilla bromo:

$$MnO_2 + 2KBr + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2KHSO_4 + Br_2\uparrow + 2H_2O$$

$$(MnO_2 + 2Br^- + 4H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O + Br_2\uparrow)$$

$$3H_2SO_4 + 2KBr \rightarrow 2KHSO_4 + 2H_2O + SO_2 + Br_2\uparrow$$

$$(SO_4^{2-} + 2Br^- + 4H_3O^+ \rightarrow SO_2 + 6H_2O + Br_2\uparrow)$$

Iodio

Come già si è detto, in natura lo iodio si trova essenzialmente sotto due forme: ioduri (I^-) nel mare e nelle acque salmastre terrestri e iodati (IO_3^-) nei giacimenti di *nitro del Cile*. Pertanto i procedimenti di estrazione dello iodio consistono in processi di ossidazione se si opera su ioduri e di riduzione se si opera su iodati.

Processo di ossidazione.

La soluzione contenente lo ioduro viene acidificata con acido solforico e lo ione I^- viene poi ossidato mediante aggiunta di biossido di manganese (7), poco solubile:

$$2NaI + MnO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + I_2\downarrow \qquad (3)$$

$$(2I^- + MnO_{2\,(s)} + 4H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 6H_2O + I_2\downarrow)$$

Il cloro, che si è visto essere l'ossidante usato per ottenere Br_2 da Br^-, non è altrettanto indicato per ottenere I_2 da I^-. Infatti nel caso della ossidazione del Br^- il cloro ossida tale ione a Br_2 ma non a ione bromato (BrO_3^-) come risulta dai seguenti valori dei potenziali standard:

$$Br_2 + 2e \rightleftarrows 2Br^- \qquad (E_0 = 1{,}09\ V)$$

$$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^- \qquad (E_0 = 1{,}36\ V)$$

$$2BrO_3^- + 12H_3O^+ + 10e \rightleftarrows 18H_2O + Br_2 \qquad (E_0 = 1{,}52\ V)$$

Nel caso dello iodio, invece, è possibile l'ulteriore ossidazione $I_2 \rightarrow 2IO_3^-$ il cui potenziale standard si è visto essere $1{,}2\ V$. Questo stato di cose fa sì che nell'ossidazione $2I^- \rightarrow I_2$ con Cl_2 occorrerebbe mantenere nella soluzione la concentrazione del Cl_2 ad un valore tale da dar luogo all'ossidazione $2I^- \rightarrow I_2$, ma non a quella $I_2 \rightarrow 2IO_3^-$; ciò implicherebbe un controllo così accurato delle operazioni da annullare il vantaggio dovuto al minor costo del cloro rispetto al biossido di manganese, e pertanto si preferisce ossidare I^- a I_2 secondo la (3).

Lo iodio ottenuto sia nei processi di riduzione che di ossidazione viene poi purificato per sublimazione.

---

(7) Il potenziale standard della coppia redox

$$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 6H_2O \qquad (a)$$

vale $E_0 = 1{,}23\ V$; in ambiente poco acido il potenziale redox della coppia (a) diminuisce, e il biossido di manganese ossida lo ione I^- a I_2 $(E_0 = 0{,}53\ V)$ ma non I_2 a IO_3^- $(E_0 = 1{,}2\ V)$.

Le preparazioni di laboratorio dello iodio sono di norma basate sulla ossidazione di ioduri, e pertanto la reazione (3), ad esempio, può considerarsi anche come preparazione di laboratorio.

Astato

E' un elemento instabile che non si trova in natura; è stato ottenuto per bombardamento del *Bi* con particelle α [29-1] ed ha *tempo di dimezzamento* ([8]) di circa 7,5 ore.

27 - 3 Proprietà generali del settimo gruppo

Gli alogeni hanno configurazione elettronica esterna $n(s^2p^5)$ e la chimica di questi elementi è nella massima parte dominata dalla loro tendenza a formare l'ottetto $n(s^2p^6)$ acquistando un elettrone o per trasferimento, da elementi a carattere metallico (ad es. Na^+Cl^-), o per formazione di un legame covalente con elementi a carattere nonmetallico (ad es. CCl_4: tetracloruro di carbonio).

Di conseguenza gli elementi del 7° gruppo hanno forti proprietà ossidanti, elevati valori di elettronegatività e carattere fortemente nonmetallico; caratteristiche queste che, unite al basso valore dell'energia di dissociazione delle molecole X_2 (tab. 1), impartiscono agli alogeni una straordinaria capacità di reagire. I dati dei potenziali standard, delle affinità per l'elettrone, dei potenziali di ionizzazione e delle elettronegatività riportati in tab. 1 confermano le predette proprietà ossidanti e nonmetalliche degli elementi del 7° gruppo e mostrano il progressivo attenuamento di queste procedendo lungo il gruppo; tali proprietà sono possedute al massimo grado dal fluoro, in minor grado dal cloro e dal bromo, mentre lo iodio in alcuni composti si comporta addirittura da metallo, dando il catione I^+ (perclorato di iodio $I^+ClO_4^-$).

L'elevata tendenza a completate l'ottetto e la presenza negli atomi degli alogeni di un elettrone *p* dispari, ha come conseguenza che la molecola degli alogeni è biatomica, cioè del tipo $X-X$.

([8]) Il *tempo di dimezzamento* [29-5] di una specie radioattiva esprime il tempo necessario perché la sua attività si riduca a metà di quella posseduta al *tempo zero* (istante in cui è stata effettuata la misura iniziale).

Scendendo lungo il gruppo, con l'aumentare delle dimensioni atomiche e del numero di elettroni aumenta la polarizzabilità delle molecole e quindi l'entità delle forze di van der Waals fra le molecole stesse; a ciò corrisponde (tab. 1) il progressivo aumento delle temperature di fusione e di ebollizione, l'aumento del valore del calore latente di evaporazione ed il fatto che F_2 e Cl_2 sono gassosi, Br_2 è liquido, I_2 è solido.

Il numero di ossidazione più basso comune a tutti gli elementi del 7° gruppo è ovviamente -1; essi possono manifestare anche numeri di ossidazione positivi (fino a $+7$) in legami con elementi o gruppi più elettronegativi. Va sottolineato il fatto che il fluoro, che è l'elemento più elettronegativo (fig. 3 di [18-3]) presenta nei suoi composti soltanto numero di ossidazione -1.

Anche nel settimo gruppo, come si è visto in ciascuno dei gruppi precedenti, le proprietà del primo elemento, il fluoro, si discostano da quelle dei successivi per le piccole dimensioni atomiche e per la ridottissima azione di schermo degli elettroni sottostanti agli esterni (soltanto gli elettroni $1s^2$); le abnormi proprietà ossidanti del fluoro rispetto a quelle dell'elemento successivo, il cloro, ($E_{0_{F_2/2F^-}} = 2{,}87\ V$; $E_{0_{Cl_2/2Cl^-}} = 1{,}36\ V$) non possono giustificarsi con la differenza fra le affinità per l'elettrone dell'atomo F e dell'atomo Cl (9), ma trovano spiegazione nella bassa energia del legame $F-F$, accoppiata all'elevata energia di idratazione dello ione F^-. La bassa energia del legame $F-F$ è dovuta alla notevole repulsione che si ha fra i due piccoli atomi F che costituiscono la molecola F_2, ciascuno dei quali possiede 6 elettroni non impegnati nel legame; l'elevata energia di idratazione è dovuta all'elevato valore del campo elettrico generato dal relativamente piccolo ione F^- nel quale si orientano le molecole H_2O, dipolari.

Aggiungiamo che l'atomo F (numero quantico principale $n=2$) non può disporre di orbitali d come i successivi atomi del gruppo, e pertanto esso non può legare più di un atomo o gruppo atomico; facendo così reagire opportunamente F_2 e Cl_2 si ottiene ClF, ClF_3 (fluoruri di cloro) ma non è possibile ottenere, ad esempio, Cl_3F. In compenso, sempre per le sue piccole dimensioni,

(9) Varie osservazioni sperimentali portano a ritenere che l'atomo F manifesti un'affinità per l'elettrone addirittura minore di quella dell'atomo Cl.

l'atomo F può dare alcuni composti che i successivi atomi del gruppo, di dimensioni maggiori, non sono in grado di formare per questioni steriche: così esiste lo ione BF_4^-, ma non BCl_4^- (e tantomeno BBr_4^-), esiste C_7F_{16}, ma non C_7Cl_{16} etc.

* * *

Dopo questo sguardo di insieme alle proprietà generali del gruppo, esaminiamo ora separatamente le principali proprietà chimiche di ciascuno degli elementi che lo costituiscono.

27 - 4 Fluoro e composti ossigenati

Il fluoro è un gas ($t_{\text{critica}} = -129\ °C$) di un debole colore giallo verdastro che liquefa a $-188\ °C$, e solidifica a $-220\ °C$. E' straordinariamente reattivo e si combina a condizioni ambiente con un gran numero di elementi (H_2, Br_2, I_2, S, P, Sb, B, etc.); alcuni metalli trattati con F_2 a condizioni ambiente si passivano (Cu, Mg, Sn, Al, Au, Pb), e a temperature elevate ($600 \div 800\ °C$) reagiscono dando i fluoruri. Il fluoro ossida lo ione Cl^- a cloro elementare

$$2KCl + F_2 \rightarrow 2KF + Cl_2\uparrow$$

e l'ossigeno con numero di ossidazione -2 ad O_2

$$SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + O_2\uparrow$$

Il fluoro non è solubile in acqua, e reagisce ([10]) spontaneamente con essa secondo la reazione

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2\uparrow \qquad (\Delta G^0 = -380\ Kcal)$$

([10]) La possibilità del fluoro di ossidare l'ossigeno dell'acqua ad O_2 risulta dai seguenti valori di potenziale:

$$F_2 + 2e \rightleftarrows 2F^- \qquad (E_0 = 2{,}87\ V)$$

$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 6H_2O \qquad (E_0 = 1{,}23\ V)$$

In questa reazione si formano anche piccole quantità di fluoruro di ossigeno OF_2 (in cui è positivo l'atomo O) per reazione del fluoro con gli ioni OH^- dell'acqua

$$2F_2 + 2OH^- \rightarrow 2F^- + OF_2 + H_2O \qquad (4)$$

La reazione (4) è ovviamente favorita in ambiente alcalino. Il fluoruro di ossigeno è gassoso, instabile ($\Delta G_f^0 = 9{,}7$ *Kcal/M*) ed ha notevoli proprietà ossidanti

$$OF_2 + 2H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 3H_2O + 2F^- \qquad (E_0 = 2{,}1\ V)$$

OF_2 reagisce lentamente con H_2O e violentemente con vapor d'acqua innescando la reazione (ad es. mediante scintilla):

$$OF_2 + H_2O \rightarrow O_2 + 2HF + 75\ Kcal$$

La molecola OF_2 è triangolare, con distanza $O-F$ di *1,418 Å* ed angolo $F-O-F$ di *103,2°*; esistono anche altri fluoruri di ossigeno, come O_2F_2, O_3F_2, O_4F_2.

27 - 5 Acido fluoridrico

Facendo reagire un fluoruro, ad esempio CaF_2, con H_2SO_4 concentrato (> 90%) si ottiene acido fluoridrico

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$$

L'acido fluoridrico ($t_{critica} = 230{,}2\ °C$) liquefa a pressione atmosferica alla temperatura di *19,54 °C* dando un liquido che non conduce la corrente elettrica ([11]), che possiede alta costante dielettrica ($\varepsilon_{(0°C)} = 83{,}6$), e che è costituito da catene polimeriche $(HF)_n$ in cui le molecole HF sono legate fra loro con legame di idrogeno ($\sim 6{,}5$ *Kcal/M*).

L'acido fluoridrico è l'unico acido debole fra gli idracidi degli alogeni, e ciò è dovuto alla elevata energia del legame $F-H$ (tab. 1) e alla predetta tendenza a formare polimeri.

([11]) $\chi_{(0°C)} = 1{,}6\ \mu S = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.

L'energia libera della reazione di dissociazione degli idracidi alogenici

$$X-H_{(aq)} + aq \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + X^-_{(aq)}$$

vale, in $Kcal/M$, $\Delta G^0 = 4{,}5$ per HF, $\Delta G^0 = -9{,}5$ per HCl, $\Delta G^0 = -12{,}5$ per HBr e $\Delta G^0 = -13{,}1$ per HI; dal valore $\Delta G^0 = 4{,}5$ $Kcal/M$ si calcola (nota 19 di [26-10]) per la dissociazione

$$HF_{(aq)} + aq \rightleftarrows H_3O^+_{(aq)} + F^-_{(aq)} \qquad (5)$$

un valore $K_{diss.}^{(25°C)} \cong 5 \cdot 10^{-4}$.

In soluzione acquosa gli ioni F^- provenienti dalla dissociazione dell'HF reagiscono secondo la

$$HF + F^- \rightleftarrows HF_2^- \qquad (6)$$

con formazione dello ione $(F-H\cdots F)^-$, simmetrico, nel quale esiste il più forte legame idrogeno (o quantomeno « tipo idrogeno ») noto: ad esso corrisponde una energia di legame di circa 29 $Kcal/M$.

Se la soluzione di HF_2^- viene neutralizzata, ad esempio con KOH, per evaporazione si ottiene il fluoridrato di potassio KHF_2, che abbiamo visto usato come elettrolita fuso nella preparazione del fluoro.

L'acido fluoridrico del commercio è o liquido, in bombole, o in soluzione acquosa al 40% $(d_{(20°C)} = 1{,}13)$; questa è conservata in recipienti di politene perché l'acido fluoridrico attacca la silice del vetro dando SiF_4 che in soluzione acquosa si idrolizza formando acido fluosilicico (H_2SiF_6) secondo le reazioni

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$2SiF_4 + 4H_2O \rightarrow SiO_2\downarrow + 2H_3O^+ + SiF_6^{2-} + 2HF$$

Trattando idrocarburi con composti fluoruranti (ad es. fluoruri di metalli al massimo stato di valenza) si ottengono idrocarburi fluorurati *(fluorocarburi)*, sostanze di elevatissima inerzia chimica, tecnologicamente assai importanti

$$C_6H_{14} + 28CoF_3 \rightarrow C_6F_{14} + 28CoF_2 + 14HF\uparrow$$

Fra i composti del cloro accenneremo ai seguenti:

HCl, acido cloridrico

Cl_2O, ClO_2, protossido e biossido di cloro

$HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$, acidi ipocloroso, cloroso, clorico, perclorico([12]).

27 - 6 Acido cloridrico

E' una specie gassosa a condizioni ambiente ($t_{\text{critica}} = 51{,}45\ °C$) che liquefa a $-84\ °C$, solidifica a $-111{,}4\ °C$ ed è assai stabile ($\Delta G_f^0 = -22{,}8$ $Kcal/M$) ([13]); il legame $H-Cl$ è per l'81% covalente (tab. 3a di [2-6]) e *HCl* liquido non conduce la corrente elettrica.

Industrialmente *HCl* si prepara per combustione di H_2 in ambiente di Cl_2, ottenuti ambedue come prodotti della elettrolisi di soluzioni acquose di *NaCl* con celle a diaframma o con catodo di mercurio ([15-9] e [27-2]).

Può prepararsi *HCl* in laboratorio riscaldando moderatamente ($\sim 200\ °C$) cloruro di sodio con acido solforico:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

oppure per idrolisi di cloruri covalenti, come

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl\uparrow$$

Idrogeno e cloro reagiscono anche sotto irradiazione ultravioletta formando *HCl*, con rendimento quantico assai elevato [16-8].

L'acido cloridrico è solubilissimo in acqua e a condizioni ambiente la soluzione satura di *HCl* è $\sim 14\ M$ ([14]); distillando una qualsiasi soluzione acquosa

---

([12]) I prefissi *ipo* e *per*, premessi al nome di un acido, indicano due diversi acidi, con elemento centrale a numero di ossidazione rispettivamente più basso o più alto di quello dell'acido senza prefisso: diamo alcuni esempi:

acido ipocloroso	$HClO$	;	(ac. cloroso $HClO_2$)
acido ipofosforico	$(H_2PO_3)_2$	;	(ac. fosforico H_3PO_4)
acido perclorico	$HClO_4$	;	(ac. clorico $HClO_3$)
acido periodico	HIO_4	;	(ac. iodico HIO_3) etc.

([13]) a $430\ °C$ ed $1\ atm$ *HCl* è dissociato in H_2 e Cl_2 circa del 10^{-5} %, e a $1730\ °C$ circa dello 0,41%.

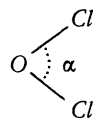
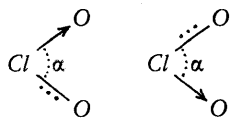
([14]) A $20\ °C$ e $1\ atm$ la soluzione acquosa satura di *HCl* contiene il 42% di *HCl* ed ha densità $d_{(20°C)} = 1{,}23\ g/cc$.

di HCl si ottiene una miscela azeotropica [7-24] che alla pressione di *1 atm* bolle a *110 °C* e contiene il 20,24% di HCl.

In soluzione acquosa HCl è un acido forte e pertanto completamente dissociato; solo a concentrazioni $> 6\ N$ cominciano ad esistere nella soluzione molecole indissociate HCl

27 - 7 Ossidi del cloro

Sono ossidi a carattere acido, sono instabili, e di essi ricordiamo soltanto Cl_2O e ClO_2, le cui caratteristiche essenziali sono riassunte nello specchietto che segue:

formula	$t_{liquef.}$	ΔG_f^0 (Kcal/M)	struttura	acidi corrispondenti
Cl_2O	3 °C	22,4	 $\alpha = 111°$ $O - Cl$ 1,71 Å	$HClO$
ClO_2	11 °C	29,5	 $\alpha = 116{,}5°$ $O - Cl$ 1,49 Å	$HClO_2$ $HClO_3$

Protossido di cloro o anidride ipoclorosa.

E' poco stabile ed esplode facilmente; può prepararsi facendo passare, a *10 °C*, Cl_2 su ossido di mercurio HgO assolutamente secco:

$$2HgO + 2Cl_2 \rightarrow Hg_2OCl_2 + Cl_2O \quad (^{15})$$

(15) L'ossicloruro di mercurio Hg_2OCl_2 può scriversi $O \begin{matrix} Hg-Cl \\ Hg-Cl \end{matrix}$

Cl_2O si scioglie in acqua dando acido ipocloroso

$$Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2HClO \qquad (K^{(25°C)} = 3 \cdot 10^2)$$

Biossido di cloro o *anidride cloroso-clorica* o *ipocloride* ([16]).

ClO_2 è una *molecola dispari* che risuona fra varie forme non del tutto certe; nelle forme riportate nello specchietto precedente è messo in evidenza il legame a tre elettroni, costituito dall'elettrone dispari dell'atomo O e da una coppia di elettroni dell'atomo Cl (vedi anche [25-10], [25-12], [26-4]).

Biossido di cloro può prepararsi trattando un clorato con acido solforico: si forma $HClO_3$ che è poco stabile e si disproporziona rapidamente in acido perclorico e biossido di cloro; la reazione può considerarsi perciò scissa in due stadi:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3KHSO_4 + 3HClO_3$$

$$3HClO_3 \rightarrow H_2O + HClO_4 + 2ClO_2\uparrow$$

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3KHSO_4 + H_2O + HClO_4 + 2ClO_2\uparrow$$

$$(3ClO_3^- + 2H_3O^+ \rightarrow ClO_4^- + 2ClO_2\uparrow + 3H_2O)$$

ClO_2 può anche prepararsi (è un metodo industriale) trattando la soluzione di un clorato (ad es. $NaClO_3$) con N_2O_4

$$2ClO_3^- + N_2O_4 \rightarrow 2NO_3^- + 2ClO_2\uparrow \text{ ([17])} \qquad (7)$$

([16]) Nelle proprietà, nel comportamento chimico e nei nomi ClO_2 è analogo al *biossido di azoto* o *anidride nitroso-nitrica* o *ipoazotide* [25-12].

([17]) L'andamento della reazione è prevedibile in base ai valori dei potenziali standard

$$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows N_2O_4 + 6H_2O \qquad (E_0 = 0{,}80\ V) \quad \text{(a)}$$

$$ClO_3^- + 2H_3O^+ + e \rightleftarrows ClO_2 + 3H_2O \qquad (E_0 = 1{,}15\ V) \quad \text{(b)}$$

Dalla (a) (b) si ha (moltiplicando per 2 i coefficienti della reazione (b)):

$$N_2O_4 + 6H_2O + 2ClO_3^- + 4H_3O^+ \rightleftarrows 2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2ClO_2 + 6H_2O \qquad \text{(c)}$$

e quindi, eseguendo le opportune semplificazioni nella (c), la (7).

oppure quella di un clorito con cloro (anche questo è un metodo industriale: $Cl_2 + 2NaClO_2 \rightarrow 2NaCl + 2ClO_2\uparrow$). In soluzione acquosa ClO_2 reagisce con l'acqua secondo la disproporzione

$$2ClO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HClO_2 + H_3O^+ClO_3^-$$

che giustifica, con la formazione di acido cloroso e di acido clorico, il nome di anidride cloroso-clorica dato a ClO_2 ([18]).

27- 8 Acidi ossigenati del cloro

La parte della chimica degli acidi ossigenati del cloro che noi esamineremo può essere schematizzata nelle tre seguenti disproporzioni: del cloro (8), dell'acido ipocloroso (9) e del biossido di cloro (10):

$$Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+Cl^- + HClO \qquad (8)$$

$$3HClO + 3H_2O \rightleftarrows 2(H_3O^+Cl^-) + H_3O^+ClO_3^- \qquad (9)$$

$$2ClO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HClO_2 + H_3O^+ClO_3^- \qquad (10)$$

Più che gli acidi ossigenati del cloro interessano però i loro sali, che possono ottenersi mediante le disproporzioni (8) (9) (10) effettuate in ambiente alcalino; in queste condizioni esse sono in pratica totalmente spostate verso destra, e si ha:

$$Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O \qquad (\Delta G^0 = -22{,}0\ Kcal) \qquad (8')$$

$$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^- \qquad (\Delta G^0 = -36{,}0\ Kcal) \qquad (9')$$

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \qquad (\Delta G^0 = -38{,}3\ Kcal) \qquad (10')$$

con formazione, rispettivamente, di ipocloriti (8'), di clorati (9') e di cloriti e clorati (10')

([18]) La disproporzione di ClO_2 in acqua è assai lenta al di sotto di $0\ ^\circ C$ e al buio; diventa apprezzabile a temperatura ambiente e alla luce. In ambiente alcalino la disproporzione è spostata *verso destra* e dà luogo alla formazione di cloriti e clorati.

Esaminiamo ora separatamente le tre disproporzioni:

Disproporzione del cloro. Il cloro sciogliendosi in acqua si disproporziona in piccola parte secondo la (8) ([19]), e l'*HClO* che si forma, e che è il più forte ossidante di tutti gli ossiacidi del cloro, aumenta il potere ossidante dell'*acqua di cloro*: infatti

$$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^- \qquad (E_0 = 1{,}36\ V)$$

$$2HClO + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 4H_2O + Cl_2 \qquad (E_0 = 1{,}63\ V)$$

Se invece che in acqua la disproporzione del cloro si fa avvenire in soluzione alcalina si ha formazione di ipoclorito (secondo la (8')) e, scaldando a $60 \div 70$ °C, di clorato secondo la (9') ([20]).

L'*HClO* ([21]) è un acido debolissimo ($K^{(25°C)} \cong 3 \cdot 10^{-8}$) e gli ipocloriti alcalini sono quindi idrolizzati in soluzione acquosa secondo la

$$ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^- \qquad (11)$$

L'idrolisi viene favorita dalla CO_2 contenuta nell'aria, che reagisce con gli ioni OH^- ($CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-$) e sposta la (11) verso destra; il potere sbiancante delle soluzioni di ipocloriti alcalini è in gran parte dovuto all'*HClO* formato per idrolisi.

Disproporzione dell'HClO *(e degli ipocloriti)*. Le disproporzioni (9) e (9') portano rispettivamente alla formazione di acido clorico e di clorati.

Acido clorico non può però prepararsi puro perché, concentrandone la soluzione, ad una concentrazione di ~40% esso si decompone:

$$3ClO_3^- + 2H_3O^+ \rightarrow ClO_4^- + 2ClO_2 \uparrow + 3H_2O$$

([19]) Il valore della costante di equilibrio della reazione (8) è $K^{(25°C)} = 4{,}66 \cdot 10^{-4}$.

([20]) Queste disproporzioni in ambiente alcalino hanno, come si è visto [15-9], interesse industriale.

([21]) Nella molecola $H-O-Cl$ la distanza $H-O$ è di 0,96 Å, quella $O-Cl$ di 1,71 Å, e l'angolo $H-O-Cl$ è di 110°.

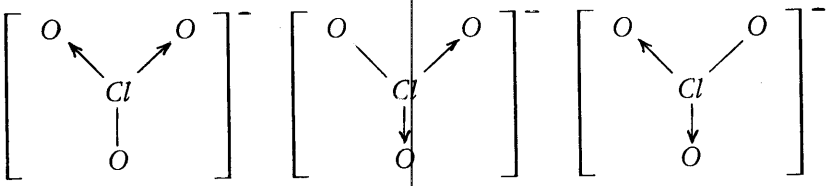
$HClO_3$ è un acido forte ed è un buon ossidante; esso ossida secondo meccanismi diversi, a seconda della concentrazione e del pH della soluzione; ad esempio

$$ClO_3^- + 2H_3O^+ + e \rightleftarrows ClO_2 + 3H_2O \qquad (E_0 = 1{,}15\ V)$$

$$ClO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftarrows HClO_2 + 4H_2O \qquad (E_0 = 1{,}21\ V)$$

Assai più importanti dell'acido clorico sono i suoi sali, il cui interesse è principalmente dovuto al fatto che essi sono industrialmente usati per produrre ClO_2 ([22]) usato nella sbianca di fibre tessili e di pasta di legno.

Lo ione ClO_3^- è a forma di piramide trigonale con l'atomo Cl al vertice, con distanza $Cl-O$ di $1{,}46$ Å e angoli $O-Cl-O$ di $108°$, e risuona tra le forme



I clorati alcalini, riscaldati lentamente allo stato solido, si decompongono: in presenza di adatti catalizzatori (ad es. MnO_2) danno luogo a reazioni complesse, successive, che possono rappresentarsi globalmente

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$$

e in assenza di detti catalizzatori si disproporzionano ($\sim 500\ °C$) dando cloruro e perclorato:

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

Disproporzione del biossido di cloro. Le (10) (10') mostrano che ClO_2 in acqua si comporta da anidride doppia, formando acido clorico $HClO_3$ ed acido

([22]) La facilità con cui il biossido di cloro ($\Delta G^0_f = 29{,}5$ Kcal/M) dà luogo ad esplosioni, ne sconsiglia il trasporto; si preferisce perciò prepararlo direttamente da $NaClO_3$ sul luogo ove deve essere usato.

cloroso $HClO_2$; si è già accennato all'acido clorico ed ai clorati, e qui ci soffermeremo soltanto sull'acido cloroso e sui cloriti. $HClO_2$, come anche $HClO_3$, non può essere preparato puro ed è noto soltanto in soluzione; è un acido piuttosto debole $(K^{(25°C)} = 1 \cdot 10^{-2})$ e un forte ossidante:

$$HClO_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows HClO + 3H_2O \qquad (E_0 = 1{,}6\ V)$$

Soluzioni di $HClO_2$ si ottengono riducendo ClO_2 con H_2O_2

$$2ClO_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HClO_2 + O_2\uparrow \qquad (12)$$

L'anidride Cl_2O_3 corrispondente all'acido $HClO_2$ non è nota.

Con reazione analoga alla (12), ma usando Na_2O_2 in luogo di H_2O_2, si ottiene $NaClO_2$.

I cloriti alcalini si idrolizzano, e se la soluzione viene riscaldata all'ebollizione si disproporzionano dando cloruri e clorati secondo la reazione

$$3ClO_2^- \rightleftarrows 2ClO_3^- + Cl^-$$

Acido perclorico e perclorati. Si è visto che riscaldando $KClO_3$ solido, puro, si ottiene perclorato $KClO_4$; il corrispondente acido perclorico $HClO_4$ è un acido fortissimo, stabile ed ossidante:

$$ClO_4^- + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows ClO_3^- + 3H_2O \qquad (E_0 = 1{,}19\ V)$$

E' l'unico acido ossigenato del cloro che può prepararsi puro, ad esempio distillando a *10-20 mm* di pressione, fra *90* e *150 °C*, una mescolanza di H_2SO_4 concentrato e $KClO_4$:

$$H_2SO_4 + KClO_4 \rightarrow KHSO_4 + HClO_4\uparrow$$

è un liquido incolore, pesante $(d_{(15°C)} = 1{,}782)$ che congela a $-112\ °C$; è fortemente igroscopico e dà vari idrati: il monoidrato $HClO_4 \cdot H_2O$ è in realtà un perclorato di idronio $H_3O^+ClO_4^-$, ed è un solido che fonde a *50 °C*.

L'$HClO_4$ del commercio è la soluzione azeotropica $H_2O/HClO_4$ che a pressione atmosferica distilla a *203 °C* e contiene 72% di $HClO_4$.

Perclorati vengono preparati industrialmente per elettrolisi di soluzioni acquose dei relativi clorati:

$$ClO_3^- + 2OH^- \rightarrow ClO_4^- + H_2O + 2e$$

Lo ione perclorico ClO_4^- è tetraedrico, con l'atomo Cl al centro del tetraedro (distanza $Cl-O$ 1,71 Å, angoli $O-Cl-O$ 109° 28').

* * *

Fra i composti del bromo esamineremo: acido bromidrico (HBr), protossido di bromo (Br_2O), acido ipobromoso ($HBrO$) ed acido bromico ($HBrO_3$).

27 - 9 Acido bromidrico

HBr è una specie gassosa ($t_{\text{critica}} = 90\ °C$), incolore, prevalentemente covalente ([23]), che liquefa a $-67\ °C$ e solidifica a $-88{,}5\ °C$, stabile ($\Delta G_f^0 = -12{,}72\ Kcal/M$) e solubilissima in H_2O ([24]) ove si comporta da acido forte.

In laboratorio può prepararsi HBr trattando fosforo rosso sospeso in acqua con Br_2: si forma PBr_3 che poi si idrolizza dando HBr

$$PBr_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HBr\uparrow$$

Si è visto [27-6] che trattando a caldo un cloruro con H_2SO_4 concentrato si ottiene HCl: una analoga reazione non avviene però trattando un bromuro, ad esempio $NaBr$, con H_2SO_4 concentrato e caldo perché l'HBr formatosi viene ossidato dall'acido solforico a bromo ([25]):

$$2NaBr + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + 2HBr \qquad (13)$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow \qquad (13')$$

$$2NaBr + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow + Br_2\uparrow \qquad (13'')$$

$$(2Br^- + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 6H_2O)$$

([23]) Il legame $H-Br$ è per l'88% a carattere covalente (tab. 3a di [2-6]).

([24]) 1 volume di acqua, a 0 °C e 760 mm scioglie circa 600 volumi di HBr.

([25]) H_2SO_4 concentrato e caldo (cioè nelle condizioni illustrate in [26-12]) ossida HBr e Br_2 ($E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}09\ V$) ma non HCl a Cl_2 ($E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36\ V$).

Una reazione del tipo (13) può essere realizzata trattando un bromuro con un acido poco volatile ([26]) e con ridotte proprietà ossidanti, ad es. con H_3PO_4 concentrato e caldo

$$H_3PO_4 + 2NaBr \rightarrow Na_2HPO_4 + 2HBr \uparrow \qquad (14)$$

Industrialmente HBr si prepara per sintesi ($H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$; $\Delta G^0 = -25{,}4$ *Kcal*) facendo passare la miscela $H_2 + Br_2$ su un catalizzatore, che per lo più è carbone attivo, ad una temperatura compresa fra *200* e *300 °C*.

L'acido bromidrico commerciale è una soluzione acquosa di HBr, usualmente al 47,5%, che corrisponde alla miscela azeotropica e che alla pressione di *1 atm* distilla a *126 °C*; tale soluzione, che dovrebbe essere incolore, è per lo più colorata in rosso bruno per la presenza di piccole quantità di bromo formatosi per decomposizione fotochimica dell'HBr (le soluzioni di questo vengono conservate in recipienti di vetro bruno).

27 - 10 Ossidi ed ossiacidi del bromo

Br_2O si forma, analogamente a Cl_2O, facendo passare Br_2 allo stato di vapore su HgO a $\sim$ *70 °C*

$$2HgO + 2Br_2 \rightarrow Hg_2OBr_2 + Br_2O$$

e raffreddando poi la miscela gassosa al di sotto di $-$ *40 °C*.

Il bromo, come il cloro, si disproporziona in acqua secondo la reazione

$$Br_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3O^+Br^- + HBrO \qquad (K^{(25°C)} = 6 \cdot 10^{-9}) \qquad (15)$$

ma il valore della costante di equilibrio della reazione mostra che tale disproporzione avviene su una trascurabile percentuale del bromo presente ([27]).

([26]) L'acido deve essere poco volatile in modo che durante il riscaldamento si liberi solo la specie HBr, che è invece volatile, spostando così la reazione continuamente verso destra; si noti infatti che nella (14) formalmente si ha che un acido debole (H_3PO_4) sposta un acido forte (HBr) da un suo sale, e ciò è possibile appunto perché l'acido forte, al contrario di quello debole, è volatile e si sottrae all'equilibrio.

([27]) I valori delle costanti delle reazioni di disproporzione in acqua del Cl_2, Br_2, I_2 (a *25 °C*) sono, rispettivamente,

$$K_{(Cl_2)} = 4{,}7 \cdot 10^{-4}\,; \qquad K_{(Br_2)} = 6 \cdot 10^{-9}\,; \qquad K_{(I_2)} = 3 \cdot 10^{-13}$$

Una soluzione di $HBrO$ può prepararsi trattando una soluzione concentrata di nitrato d'argento con bromo, e distillando poi sotto vuoto a $\sim 40\ ^{o}C$:

$$Br_2 + AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow H_3O^+NO_3^- + AgBr\downarrow + HBrO\uparrow$$

L'acido ipobromoso, che può prepararsi soltanto in soluzione, e non allo stato puro, è un acido debole $(K = 2 \cdot 10^{-9})$, instabile e fortemente ossidante:

$$HBrO + H_3O^+ + e \rightleftarrows 2H_2O + 1/2\ Br_2 \qquad (E_0 = 1{,}59\ V)$$

Se la disproporzione (15) è fatta avvenire in ambiente alcalino, la reazione è praticamente completa e si ottiene bromuro ed ipobromito:

$$Br_2 + 2OH^- \rightleftarrows H_2O + Br^- + BrO^-$$

Quest'ultimo successivamente si disproporziona, analogamente all'ipoclorito, dando bromuro e bromato:

$$3BrO^- \rightleftarrows 2Br^- + BrO_3^-$$

Dai bromati è possibile ottenere una soluzione di acido bromico $HBrO_3$ per reazione con H_2SO_4 diluito:

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HBrO_3$$ [28]

$HBrO_3$ è un acido forte ed un energico ossidante

$$BrO_3^- + 6H_3O^+ + 5e \rightleftarrows 9H_2O + \tfrac{1}{2}Br_2 \qquad (E_0 = 1{,}52\ V)$$

e in soluzione concentrata (40-50%) $HBrO_3$ ossida l'acqua ad ossigeno $(E_{0_{O_2+4H_3O^+/6H_2O}} = 1{,}229\ V)$.

---

[28] Si preferisce usare bromato di bario perché essendo il solfato di bario che si forma praticamente insolubile, con una semplice filtrazione si ottiene la soluzione di $HBrO_3$; tale soluzione, con particolari precauzioni, può essere concentrata fino a contenere circa il 50% di acido, ma oltre tale concentrazione $HBrO_3$ si decompone $(4HBrO_3 \rightarrow 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O)$.

Dei composti dello iodio prenderemo in considerazione soltanto l'acido iodidrico *(HI)* e gli acidi iodico *(HIO_3)* e paraperiodico *(H_5IO_6)*.

27 - 11 Acido iodidrico

E' una specie chimica gassosa *($t_{critica} = 150,5\ °C$)* incolore, che liquefa a *$-35,4\ °C$* e fonde a *$-50,8\ °C$*; è poco stabile *($\Delta G_f^0 = 0,3\ Kcal/M$)* ed è solubilissima in acqua ([29]) ove si comporta da acido forte; la molecola $H-I$ ha legame covalente per il 96% (tab. 3a di [2-6]).

Le preparazioni di laboratorio dell'*HI* sono assolutamente analoghe a quelle illustrate per l'*HBr* [27-9]:

$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI\uparrow$$

$$H_3PO_4 + 2NaI \rightarrow Na_2HPO_4 + 2HI\uparrow$$

Un metodo comodo per preparare una soluzione acquosa di *HI* è di far passare una corrente di H_2S in una sospensione acquosa di iodio (esempio 4 di [17-9]):

$$I_2 + H_2S \rightarrow 2HI + S\downarrow$$

La reazione fra H_2SO_4 concentrato e ioduri porta a I_2 e non ad *HI*

$$2NaI + 3H_2SO_4 \rightarrow 2NaHSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow + I_2\downarrow$$

per le stesse ragioni esposte in [27-9] per il caso della analoga reazione fra H_2SO_4 concentrato e bromuri ([30]).

La reazione di sintesi

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI \qquad (\Delta G^0 = 0,6\ Kcal)$$

che avviene a *~ 150 °C* su catalizzatore al platino è spostata verso sinistra, come è mostrato dal basso valore del ΔG di reazione, e quindi dà rese piuttosto basse.

([29]) *1 ml* di H_2O, a *10 °C* e *1 atm* scioglie *425 ml* di *HI* (soluzione ~ 57%).

([30]) L'ossidazione dell'*HI* a I_2 avviene anche più facilmente di quella dello *HBr* a Br_2, essendo $E_{0_{I_2/2I^-}} (= 0,54\ V)$ minore di $E_{0_{Br_2/2Br^-}} (= 1,09\ V)$.

HI, sia gassoso che in soluzione acquosa, è decomposto dalla luce e dall'ossigeno dell'aria ($4HI + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2I_2\downarrow$) e perciò le soluzioni di acido iodidrico non sono incolori, ma colorate in bruno per la presenza di I_2 ([31]).

Le soluzioni acquose di ioduri hanno la proprietà di sciogliere notevoli quantità di iodio, di per sé assai poco solubile (0,03% a *20 °C*), con formazione di ioni poliioduro

$$I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^- \qquad (K^{(25°C)} = 7{,}1 \cdot 10^2) \qquad (16)$$

che in soluzione concentrata possono arrivare fino a I_9^-. Questa proprietà è assai usata per ottenere soluzioni notevolmente concentrate di I_2 in acqua (fino a 5 kg per litro); infatti le soluzioni di poliioduro si comportano come soluzioni di iodio, perché l'equilibrio (16) si sposta verso sinistra man mano che I_2 viene consumato (ad es. titolando con $Na_2S_2O_3$; [26-15]).

27 - 12 Ossiacidi dello iodio

Come si è già visto (nota 27) la disproporzione dello iodio è praticamente inesistente in acqua, ma avviene in ambiente alcalino:

$$I_2 + 2OH^- \rightarrow I^- + IO^- + H_2O \qquad (\Delta G^0 = -2{,}4\ Kcal)$$

L'ipoiodito formatosi si disproporziona ulteriormente (in modo analogo a quanto visto per ipocloriti e ipobromiti) dando ioduro e iodato

$$3IO^- \rightleftarrows 2I^- + IO_3^-$$

L'acido ipoiodoso, instabile, ha proprietà anfotere di debolissimo acido e di debolissima base

$$OH^- + I^+ \underset{(K_2)}{\rightleftarrows} HIO \underset{(K_1)}{\overset{(H_2O)}{\rightleftarrows}} H_3O^+ + IO^- \qquad \begin{cases} K_1 = 2{,}5 \cdot 10^{-11} \\ K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-10} \end{cases}$$

([31]) La presenza di iodio in una soluzione, anche in tracce piccolissime (dell'ordine del 10^{-5}%), è svelata dall'aggiunta di qualche goccia di una soluzione di *amido solubile* [30-29] col quale dà una intensa colorazione violetta attribuita alla formazione di un composto di adsorbimento fra amido e iodio. Per questa proprietà l'amido solubile (indicato col nome di *salda d'amido*) viene utilizzato come *indicatore* in reazioni di ossidoriduzione in cui iodio si forma o scompare (v. ad es. [26-15]).

ed è un buon ossidante

$$HIO + H_3O^+ + e \rightleftarrows 2H_2O + \tfrac{1}{2}I_2 \qquad (E_0 = 1{,}45\ V)$$

Assai più importante dell'HIO è l'acido iodico (HIO_3), stabile, solido $(t_{\text{fus.}} = 110\ ^oC)$, solubilissimo in acqua.

HIO_3 può prepararsi, meglio che trattando uno iodato con H_2SO_4, ossidando I_2 con acido nitrico o con acido clorico (concentrati)

$$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 2H_2O + 10NO\uparrow$$

$$I_2 + 2HClO_3 \rightarrow 2HIO_3 + Cl_2\uparrow$$

L'acido iodico è un acido forte, con buone proprietà ossidanti

$$IO_3^- + 6H_3O^+ + 5e \rightleftarrows 9H_2O + \tfrac{1}{2}I_2 \qquad (E_0 = 1{,}2\ V)$$

e si è visto (preparazione dello iodio in [27-2]) che nella ossidazione di ioduri da parte di iodati, in ambiente acido, lo iodio passa a iodio elementare

$$IO_3^- + 5I^- + 6H_3O^+ \rightleftarrows 9H_2O + 3I_2\downarrow$$

Ossidando a bassa temperatura con Cl_2 oppure elettroliticamente la soluzione alcalina concentrata di uno iodato, lo ione IO_3^- si ossida a IO_6^{5-} (ione *paraperiodico*), in cui lo iodio ha numero di ossidazione 7:

$$IO_3^- + 6OH^- + Cl_2 \rightarrow IO_6^{5-} + 3H_2O + 2Cl^-$$

$$IO_3^- + 6OH^- \rightarrow IO_6^{5-} + 3H_2O + 2e$$

Trattando un paraperiodato, ad es. di Ba, con H_2SO_4, si ottiene una soluzione di *acido paraperiodico* H_5IO_6

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow 5BaSO_4\downarrow + 2H_5IO_6$$

da cui, per opportuna concentrazione, possono separarsi cristalli incolori di H_5IO_6 ([32]).

([32]) La molecola H_5IO_6, formata con ibridizzazione sp^3d^2 dell'atomo di iodio, è ottaedrica con l'atomo I al centro e 5 gruppi OH ed un atomo O ai sei vertici.

L'acido H_5IO_6 riscaldato perde acqua formando un *acido diperiodico* e successivamente un *acido metaperiodico* spesso indicato semplicemente come *acido periodico,* che a *140 °C* si decompone in acido iodico ed ossigeno:

$$2H_5IO_6 \xrightarrow[-\,3H_2O]{(80\,°C)} H_4I_2O_9 \xrightarrow[-\,H_2O]{(100\,°C)} 2HIO_4 \xrightarrow{(140\,°C)} 2HIO_3 + O_2\uparrow$$

L'acido paraperiodico è un acido piuttosto debole

$$H_5IO_6 + H_2O \rightleftarrows H_4IO_6^- + H_3O^+ \qquad (K^{(25°C)} = 5{,}1 \cdot 10^{-4})$$

che in soluzione acquosa dà luogo a numerosi equilibri di successive dissociazioni; H_5IO_6 è un forte ossidante

$$IO_6^{5-} + 6H_3O^+ + 2e \rightleftarrows 9H_2O + IO_3^- \qquad (E_0 = 1{,}6\,V)$$

27 - 13 Composti interalogenici

Chiudiamo queste considerazioni sulla chimica degli alogeni ricordando che esistono molti *composti interalogenici,* gassosi (ad es. ClF, ClF_3), liquidi (ad es. BrF_3, BrF_5), solidi (ad es. IBr, ICl_3, IF_5); alcuni sono piuttosto stabili (BrF_3 bolle inalterato a *127 °C)*, altri sono poco stabili *(BrCl)*, e la stabilità è tanto maggiore quanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra i due diversi alogeni; i legami sono in ogni caso essenzialmente covalenti.

Pur senza addentrarci nella chimica di questi composti va notato che essi sono di norma più reattivi degli stessi alogeni perché il legame $X-Y$ fra due atomi di alogeni diversi è più debole del legame $X-X$ della molecola alogenica X_2

27 - 14 Usi degli elementi del settimo gruppo e di alcuni loro composti

Usi del fluoro

Per quanto possibile si cerca di evitare l'uso del fluoro come tale per le difficoltà tecnologiche che tale uso comporta, e si preferisce operare con *composti fluoruranti,* cioè composti che cedono facilmente fluoro: sono fluoruranti ad esempio CoF_3 *(*$2CoF_3 \rightarrow 2CoF_2 + F_2$*)*, PbF_4 *(*$PbF_4 \rightarrow PbF_2 + F_2$*)* etc. L'uso principale del fluoro, oggi, è la preparazione di idrocarburi fluorurati *(fluoro-*

carburi) (C_nF_{2n+2}), sostante inerti, inattaccabili da acidi e da basi, da ossidanti e da riducenti anche fino a $\sim 600\ ^oC$. Questi idrocarburi fluorurati a seconda della lunghezza della catena sono liquidi o solidi ed il loro bassissimo coefficiente di frizione li rende insostituibili sia come materiale da costruzione di pompe e compressori per liquidi o gas corrosivi, sia come lubrificanti. Ricordiamo il *Teflon* (politetrafluoroetilene $(CF_2 = CF_2)_n$) ed il gruppo dei *Freon,* fra i quali il *Freon 12* (CF_2Cl_2) ha sostituito NH_3 ed SO_2 negli apparati frigoriferi come sistema refrigeratore ($Q_{\text{evaporaz. } -30\ ^oC} = 4{,}9\ Kcal/M$), ed il diclorotetrafluoroetano ($CF_2Cl - CF_2Cl$) che per la sua ininfiammabilità, atossicità, stabilità ed elevata tensione di vapore (bolle a $4\ ^oC$) è ideale come propellente nei contenitori per ogni tipo di aerosol.

Acido fluoridrico è impiegato per la fabbricazione della criolite sintetica usata nella elettrolisi di Al_2O_3 (nota 8 di [23-3]), in alcuni processi di fabbricazione elettrolitica di idrocarburi fluorurati e nella preparazione di un gran numero di fluoruri usati come disinfettanti (NaF, KF), come conservanti del legno (NaF, ZnF_2), e per altri svariatissimi usi; ad es. SF_6 è usato come isolante (gassoso) in impianti ad altissima tensione; BF_3, gassoso anch'esso, è usato come catalizzatore in molte reazioni organiche; sali di H_2SiF_6 e di HBF_4 sono usati come elettroliti nella purificazione elettrolitica di molti metalli come ad es. *Pb, Sn* etc.; CaF_2 viene usato in grandi quantità come *fondente* in molti processi industriali, e per la preparazione di HF ([33]).

Usi del cloro

La produzione mondiale di cloro è di circa 10 milioni di tonnellate per anno e circa l'80% di esso viene consumato nella fabbricazione di solventi, materie plastiche, gomma sintetica; è poi usato nella fabbricazione di un gran numero di prodotti chimici (ad es. coloranti) e in metallurgia (estrazione di *Cu, Pb, Zn* etc.). Fino alla prima guerra mondiale l'uso principale del cloro e dei suoi composti ossigenati, essenzialmente $NaClO$, era nella *sbianca* delle fibre tessili e della pasta di legno per la fabbricazione della carta; ma Cl_2 ed $NaClO$, che per il loro assai elevato potere ossidante degradano notevolmente le fibre, vennero successivamente sostituiti con sbiancanti meno aggressivi (H_2O_2). Recentemente però è stato constatato che ClO_2 ed $NaClO_2$ possiedono ottime proprietà sbiancanti (lasciano la fibra di color bianco lucente) e ridotte proprietà

([33]) CaF_2 naturale (fluorite) è il minerale più importante del fluoro; se ne estraggono $2 \div 3$ milioni di tonnellate annue.

degradanti e pertanto i prodotti clorurati sono tornati in auge come sbiancanti, essenzialmente per merito del ClO_2; poiché però ClO_2 per la facilità con cui dà luogo ad esplosioni non è trasportabile nelle grosse quantità richieste dall'industria, viene prodotto *in loco* per lo più da $NaClO_3$ [27-7], e di conseguenza la produzione di $NaClO_3$, una volta assai modesta, è aumentata notevolmente (molte centinaia di migliaia di tonnellate per anno). Da notare che per la fabbricazione di esplosivi e di fiammiferi viene impiegato $KClO_3$ e non $NaClO_3$, perché questo è notevolmente igroscopico.

Ipocloriti di sodio e di calcio sono estesamente usati nella sterilizzazione di acque potabili, di piscine etc.

L'acido cloridrico viene usato in molti processi elettrometallurgici in soluzione, nella fabbricazione di molti coloranti e dei numerosissimi cloruri organici richiesti dall'industria e dalla ricerca.

Perclorato di ammonio è usato come propellente di razzi e perclorati di *Ba* e *Mg* come energici disidratanti.

Usi del bromo

Viene prodotto nell'ordine delle centinaia di migliaia di tonnellate per anno, e circa l'80% è impiegato nella fabbricazione del dibromoetilene $(CH_2Br - CH_2Br)$ usato come additivo delle benzine che contengono piombo tetraetile come antidetonante (nota 24 di [16-9]) perché inibisce la formazione nei cilindri di depositi di piombo (provenienti dalla decomposizione del $Pb(C_2H_5)_4$) mediante formazione di $PbBr_2$ volatile che viene eliminato con i gas di scappamento. Altro importante uso del bromo è la fabbricazione del bromuro di argento, che costituisce il più comune materiale sensibile usato in fotografia [28-9].

Bromuri sono usati in medicina come sedativi e in chimica come reattivi.

Usi dello iodio

Circa metà della produzione dello iodio è assorbita dall'industria farmaceutica, e buona parte del restante è impiegato nella fabbricazione di coloranti organici. Ricordiamo che lo ioduro di argento è un materiale più fotosensibile del bromuro d'argento, ed è impiegato nella fabbricazione di *films rapidi* usati nello studio di fenomeni di brevissima durata, come esplosioni, scariche elettriche, traiettorie balistiche etc.

Iodio, ioduri, iodati, periodati, sono impiegati frequentemente in laboratorio, principalmente per determinazioni analitiche.

28 - Gli elementi di transizione

28 - 1 Generalità

Allorché è stato illustrato il sistema periodico, si è data ragione della esistenza, nel 4°, 5°, 6° periodo *(periodi lunghi)*, di elementi con orbite interne non complete di elettroni [18-2].

Questi elementi sono indicati col nome di *elementi di transizione*, e si è visto che le tre serie di essi riportate in fig. 1 (che è parte della fig. 1 di

1	2										3 ÷ 7	0	
		Elementi di transizione											
		21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn		Riempimento 3d
		39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd		" 4d
		57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg		" 5d

Fig. 1 — Gli elementi di transizione del *tipo d* del sistema periodico

[18-2]) corrispongono al successivo riempimento degli orbitali *3d, 4d, 5d* (1); le strutture elettroniche degli elementi delle predette tre serie di transizione sono riportate nella tab. 1.

---

(1) Tralasciamo gli elementi corrispondenti al riempimento degli orbitali *4f* (lantanidi) e *5f* (attinidi) che compaiono nella fig 1 di [18-2].

Col nome di *tipo d* vengono indicate le tre serie di transizione corrispondenti al riempimento degli orbitali *d*, e con quello di *tipo f* le due serie corrispondenti al riempimento degli orbitali *f*.

Tab. 1 — Configurazione elettronica degli atomi degli elementi di transizione del *tipo d*
(I numeri fra parentesi rappresentano le temperature di fusione in °C)

1ª serie (*i livelli fino a $3s^2 3p^6$ sono completi*)				2ª serie (*i livelli fino a $4s^2 4p^6$ sono completi*)				3ª serie (*i livelli fino a $5s^2 5p^6$ sono completi*)			
Elemento	*3d*	*4s*		Elemento	*4d*	*5s*		Elemento	*5d*	*6s*	
scandio	1	2	(1539)	ittrio	1	2	(1490)	lutezio	1	2	(1652)
titanio	2	2	(1675)	zirconio	2	2	(1852)	afnio	2	2	(2150)
vanadio	3	2	(1890)	niobio	4	1	(2468)	tantalio	3	2	(2996)
cromo	5	1	(1890)	molibdeno	5	1	(2610)	tungsteno	4	2	(3400)
manganese	5	2	(1244)	tecneto	6	1	—	renio	5	2	(3180)
ferro	6	2	(1535)	rutenio	7	1	(2250)	osmio	6	2	(3000)
cobalto	7	2	(1495)	rodio	8	1	(1966)	iridio	9	-	(2410)
nichel	8	2	(1453)	palladio	10	-	(1552)	platino	9	1	(1769)
rame	10	1	(1083)	argento	10	1	(960,8)	oro	10	1	(1063)
zinco	10	2	(419,4)	cadmio	10	2	(320,9)	mercurio	10	2	(−38,87)

Sappiamo [18-4] che andando da sinistra verso destra lungo un periodo gli elementi che lo costituiscono variano notevolmente le loro proprietà chimiche, passando da elementi fortemente metallici (inizio del periodo) a elementi fortemente nonmetallici (fine del periodo); nei *periodi lunghi* gli elementi di transizione rappresentano, per così dire, una stasi in questa progressiva rapida variazione di proprietà, pur presentando essi stessi non trascurabili differenze nelle loro proprietà chimiche e fisiche; aggiungiamo che delle tre serie di tab. 1 gli elementi della prima serie sono i più reattivi, cioè i più ossidabili, cioè quelli con valori dei potenziali standard minori: $E_{0_{M^{2+}/M}}$ ed $E_{0_{M^{3+}/M}}$ sono, per la prima serie, tutti negativi, ad eccezione di $E_{0\,Cu^{2+}/Cu}$ e di $E_{0\,Co^{3+}/Co^{2+}}$.

Gli elementi di transizione di una stessa serie possiedono molte proprietà fisiche e chimiche comuni perché hanno valori poco diversi dei raggi atomici, dei potenziali di ionizzazione e delle elettronegatività (2); hanno inoltre la caratteristica comune di possedere nei loro atomi orbitali *d* incompleti.

(2) Raggi atomici: valori compresi fra *1,25* e *1,90 Å* (fig. 2 di [18-2]); elettronegatività (Pauling): valori compresi fra *1* e *2* (fig. 3 di [18-3]); potenziale di ionizzazione: valori compresi fra *6,5* e *10 eV* (fig. 4 di [18-5]).

Vediamo ora nelle linee generali quali sono le più importanti proprietà chimiche e fisiche che caratterizzano gli elementi di transizione:

1) sono tutti metalli, come è mostrato dai non elevati valori del potenziale di ionizzazione e della elettronegatività; sono buoni conduttori dell'elettricità e del calore, hanno elevate temperature di fusione, danno facilmente leghe metalliche combinandosi fra loro, hanno elevate caratteristiche di resistenza, di durezza, di duttilità ed elevati valori di densità *(metalli pesanti)* ([3]);

2) di norma hanno possibilità di assumere molti stati di ossidazione fra 0 e 8 (per le piccole differenze di energia fra gli elettroni del livello n e quelli del livello $(n-1)d$), e di essere ionici ai più bassi stati di ossidazione (ad es. Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}) e covalenti ai più elevati (CrO_4^{2-}, MnO_4^-, FeO_4^{2-}). Questo comportamento generale è dovuto al fatto che poiché la perdita dei successivi elettroni di un atomo richiede energie sempre maggiori, si possono avere ioni (comportamento metallico) soltanto per bassi valori del numero di ossidazione (1, 2, 3); per elevati valori di questo (6, 7) i legami sono covalenti (comportamento nonmetallico);

3) molti di essi manifestano proprietà catalitiche perché la possibilità di passare con modeste variazioni energetiche da uno stato di ossidazione ad un altro, consente loro di dar luogo facilmente alla formazione di composti intermedi;

4) ioni contenenti metalli di transizione sono assai frequentemente colorati (ad es. Cr^{3+} verde, CrO_4^{2-} giallo, $Cr_2O_7^{2-}$ rosso, Mn^{2+} rosa, MnO_4^{2-} verde, MnO_4^- viola etc.) perché gli orbitali d ed s esterni differiscono poco per il contenuto di energia (fig. 6 di [1-7]) ed è sufficiente l'energia delle radiazioni visibili (nota 19 di [16-8]) per far passare elettroni dall'un livello all'altro; quando ciò si verifica viene assorbita una (o più) delle radiazioni che costituiscono la luce bianca e lo ione assume il colore complementare;

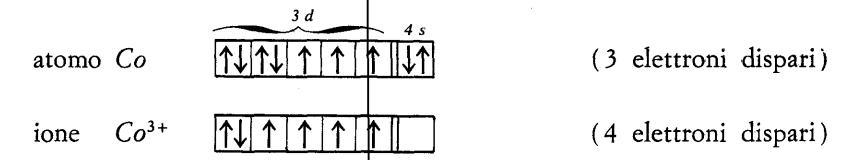
5) gli ioni dei metalli di transizione, per lo più bi o trivalenti e di piccole dimensioni, generano forti campi elettrici e in soluzione acquosa si idratano, polarizzando tanto fortemente le molecole H_2O da acquistare carattere acido; ad esempio

$$Cu(H_2O)_4^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(H_2O)_3OH^+ + H_3O^+$$

([3]) Si usa attribuire la qualifica di *pesanti* ai metalli la cui densità sia $d > \sim 7{,}5$ *g/cc*.

6) l'elevato campo elettrico degli ioni e la presenza di orbitali *d* incompleti impartiscono agli ioni dei metalli di transizione la capacità di dar luogo alla formazione di particolari composti, indicati col nome di *composti di coordinazione* o di *complessi*. I *complessi*, che presentano grandissima importanza sia dal punto di vista teorico che applicativo, rappresentano la più importante caratteristica chimica dei metalli di transizione e su essi torneremo nel seguito con un certo dettaglio;

7) il livello *d* incompleto ed il principio della massima molteplicità [1-8] fanno sì che molti metalli di transizione e loro composti contengano elettroni dispari (cioè con spin non appaiato) e siano perciò paramagnetici (nota 17 di [25-10]); ad es.:



Prima di dare alcune notizie sui *composti di coordinazione* vogliamo aggiungere alcune osservazioni circa i dati riportati in tabella 1.

a) Osservando le serie di transizione si notano alcune irregolarità nel riempimento degli orbitali *d*: ad es. nella 1ª serie *Cr* e *Cu* presentano lo spostamento di un elettrone *4s* sull'orbitale *3d*, rispetto agli elementi che li precedono; questo comportamento (e quello analogo presentato da elementi delle altre due serie) è dovuto al fatto che con l'aumentare del valore di *n* i valori delle energie dei successivi livelli differiscono sempre meno (fig. 6 di [1-7]), fino ad arrivare, per particolari strutture elettroniche dell'atomo, all'inversione dell'ordine delle energie di orbitali *ns* ed $(n-1)d$.

b) Gli ultimi due elementi di ciascuna serie hanno l'orbitale *d* completo, mancando così di una delle caratteristiche essenziali degli elementi di transizione; distinguiamo, a questo proposito, il caso dei penultimi elementi *(Cu, Ag, Au)* da quello degli ultimi *(Zn, Cd, Hg)*; i penultimi elementi hanno l'orbitale *d* completo come atomi, ma poiché possiedono stati di valenza >1 si trovano come ioni ad avere il livello *d* incompleto (d^9 per Cu^{2+}, d^8 per Ag^{3+} e per Au^{3+}), e ciò può giustificare il considerarli fra gli elementi di transizione.

Per quanto riguarda gli ultimi elementi *(Zn, Cd, Hg)* essi hanno l'orbitale

d sempre completo, anche come ioni, perché manifestano soltanto numero di ossidazione +2 ([4]); pertanto dal punto di vista della non saturazione degli orbitali *d* questi elementi non dovrebbero essere considerati veri elementi di transizione, anche se, come si vedrà nel seguito, essi godono di gran parte delle proprietà di questi.

Notiamo infine che *Zn, Cd, Hg* (e, meno, *Cu, Ag, Au*) hanno temperature di fusione assai minori di quelle degli altri elementi di transizione (tab. 1); ciò fa ritenere che negli elementi con orbitali *d* non completi gli elettroni *d* contribuiscano anch'essi al legame metallico [2-14].

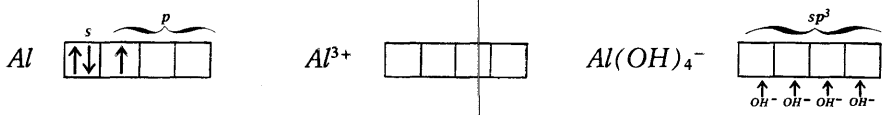
28 - 2 Composti di coordinazione o complessi

La struttura elettronica degli atomi degli elementi di transizione, incompleta negli orbitali *d*, e la tendenza di ogni atomo o ione ad assumere la configurazione più stabile corrispondente a strutture complete (tipo gas nobili) fa sì che gli ioni degli elementi di transizione siano in grado di addizionare specie chimiche che forniscano loro coppie di elettroni.

Questi ioni possono perciò comportarsi da *acidi di Lewis* [12-4] accettando lone pairs da *basi di Lewis,* e i composti di addizione così formati vanno sotto i nomi di *composti di coordinazione* o *complessi.*

I donatori di lone pairs, che vengono usualmente indicati col nome di *ligandi,* possono essere ioni o molecole e possono donare uno o più lone pairs ciascuno: sono ligandi, ad esempio, H_2O, NH_3, CO, Cl^-, OH^-, CN^-, $(COO^-)_2$ (ione ossalico), $NH_2-(CH_2)_2-NH_2$ (etilendiamina), $NH_2-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$ (dietilentriamina) etc.

La tendenza degli elementi di transizione a formare complessi presenta, da un punto di vista elementare, analogia con la *regola dell'ottetto* che abbiamo visto dominare nel campo dei composti degli elementi non di transizione: così ad es. lo ione metaalluminato AlO_2^- dà in soluzione alcalina lo ione $Al(OH)_4^-$ (vedi nota 6 di [23-3]) che è uno ione complesso:



([4]) Il mercurio presenta anche numero di ossidazione 1, ma lo ione Hg^+ non esiste isolato perché i composti di *Hg* (I) sono dimeri (es. $Cl-Hg-Hg-Cl$) e quindi l'atomo *Hg* forma in ogni caso due legami, impegnando i suoi due elettroni *s*.

28 - 3 Formazione dei complessi

Diamo ora qualche notizia più dettagliata sulla formazione dei complessi, partendo come al solito da alcuni esempi e traendo poi da questi alcune elementari generalizzazioni.

Se si aggiunge ad una soluzione acquosa di $FeCl_2$ una opportuna quantità di KCN, e si concentra la soluzione ad es. per evaporazione, è possibile separare da essa cristalli gialli, la cui composizione, all'analisi, risulta essere $K_4Fe(CN)_6$.

Se ora questi cristalli vengono di nuovo disciolti in acqua e sulla soluzione vengono effettuate opportune ricerche chimiche e chimico-fisiche, si arriva alla conclusione che in acqua la specie $K_4Fe(CN)_6$ è dissociata secondo lo schema

$$K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Nella soluzione cioè esiste uno ione *(complesso)* $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e ciò esclude che $K_4Fe(CN)_6$ sia un sale doppio $4KCN \cdot Fe(CN)_2$, perché in tal caso esso si dissocierebbe secondo la reazione

$$4KCN \cdot Fe(CN)_2 \rightarrow 4K^+ + Fe^{2+} + 6CN^-$$

dando cioè tutti gli ioni provenienti dalla dissociazione dei due singoli sali KCN e $Fe(CN)_2$.

Possiamo perciò affermare che tra ione ferroso e ioni cianidrici è avvenuta la reazione

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

che ha dato origine allo *ione complesso* $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ione *ferrocianuro* o *ferrocianidrico*) che è stabilissimo e si dissocia nei suoi costituenti solo in piccolissima parte:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^- ; \qquad K = \frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a^6_{CN^-}}{a_{[Fe(CN)_6]^{4-}}} \cong 10^{-35}$$

Analisi spettrografiche con i raggi X permettono di stabilire che lo ione complesso ferrocianidrico è costituito da un atomo di ferro circondato da 6 gruppi CN^-, ciascuno disposto ai vertici di un ottaedro regolare del quale l'atomo Fe

occupa il centro (fig. 2). E' importante notare che le distanze $Fe-C$ risultano inferiori a quelle che ci si aspetterebbe da un legame puramente elettrostatico,

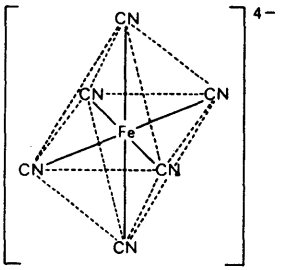


Fig. 2 — Struttura dello ione ferrocianidrico $[Fe(CN)_6]^{4-}$

e che lo ione complesso $[Fe(CN)_6]^{4-}$ è diamagnetico, mentre lo ione ferroso Fe^{2+} è paramagnetico per 4 elettroni ([5]).

Teoria del legame di valenza. I dati sperimentali che sono stati esposti ci portano ad affermare che fra ione Fe^{2+} e ioni CN^- si forma un composto stabile $[Fe(CN)_6]^{4-}$ a struttura ottaedrica e diamagnetico. L'interpretazione che noi ora daremo di questi fenomeni sarà fatta seguendo la *teoria del legame di valenza dei complessi* dovuta a L. Pauling (1930) ([6]).

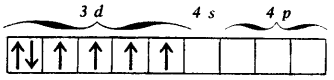
([5]) La configurazione elettronica esterna dell'atomo Fe è (tab. 1) $3d^6 4s^2$, quella dello ione Fe^{2+} è $3d^6$ ($\overbrace{\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}}^{3d}$), ed in questa esistono 4 elettroni dispari (per le misure di paramagnetismo v. nota 17 di [25-10]).

([6]) Recentemente sono state sviluppate nuove teorie sulla struttura dei complessi che hanno superato la teoria del legame di valenza di Pauling; di esse, notevolmente più complesse, diamo soltanto un cenno. *La teoria del campo cristallino* (elaborata dai fisici H. Bethe e J. H. van Vleck fin dal 1930, ma introdotta nel campo chimico solo nel 1951 essenzialmente ad opera di L. E. Orgel) ammette che il legame esistente nei complessi sia di natura elettrostatica. Lo ione coordinante positivo è circondato dai ligandi (ioni negativi o molecole dipolari orientate con la parte negativa verso lo ione coordinante), e il campo elettrico di questi influenza la distribuzione elettronica dello ione coordinante particolarmente per quanto riguarda la distribuzione degli elettroni d.

Questi, che nello ione coordinante isolato sono isoenergetici [1-6], sotto la compressione della carica negativa dei ligandi aumentano la loro energia potenziale e danno luogo, se il campo dei ligandi è sufficientemente forte, ad orbitali d di energie diverse (differiscono di alcune decine di $Kcal/M$); di conseguenza gli elettroni d dispari vanno ad occupare gli orbitali di più bassa energia, accoppiandosi e diminuendo la paramagneticità (nota 17 di [25-10]) dello ione centrale, e determinando una nuova distribuzione spaziale degli orbitali d cui

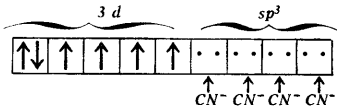
(segue)

Allorché ioni Fe^{2+} e ioni CN^- (in opportune concentrazioni) vengono a contatto, la più semplice previsione che potrebbe farsi circa la formazione di un complesso è che lo ione Fe^{2+} (schema I) costruisca l'ottetto esterno $4s^2\,4p^6$ usando i suoi orbitali $4s$ e $4p$, ibridizzati, per coordinare 4 ioni CN^- (schema II)



ione Fe^{2+}

(I)

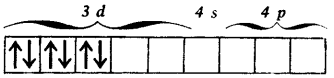


ione $[Fe(CN)_4]^{2-}$

(II)

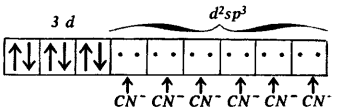
In tal caso lo ione complesso che si formerebbe fra ione Fe^{2+} e ioni CN^- dovrebbe avere formula $[Fe(CN)_4]^{2-}$, essere tetraedrico (7) e, ovviamente, paramagnetico.

Per giustificare il fatto che invece esso è $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ottaedrico e diamagnetico, Pauling interpreta la formazione di questo ione complesso nel modo seguente: lo ione Fe^{2+} assume uno *stato eccitato* (8) Fe^{2+*}.



ione Fe^{2+*}

(III)



ione $[Fe(CN)_6]^{4-}$

(IV)

---

corrisponde la struttura geometrica del complesso (si hanno così complessi ottaedrici, tetraedrici etc.).

Un ulteriore passo avanti nella teoria dei complessi è rappresentato dalla *teoria del campo dei ligandi* che considera l'esistenza di legami covalenti nei complessi, cioè di orbitali molecolari (nota 19 di [2-3]), delocalizzati su tutto il complesso.

(7) L'ibridizzazione sp^3 è tetraedrica: v. fig. 2 di [2-8].

(8) Lo stato I per il principio della massima molteplicità [1-8] è quello a minor contenuto di energia e per passare allo stato III occorre quindi fornire energia. Pertanto lo stato III sarà uno stato *eccitato* rispetto allo stato I.

nel quale lo ione Fe^{2+*} è diamagnetico (schema III), e può legare 6 gruppi CN^- (schema IV) con ibridizzazione ottaedrica $d^2 sp^3$ (fig. 2 di [2-8]); l'energia necessaria all'eccitazione I → III viene fornita dalla maggior energia ottenuta nella formazione di 6 legami di coordinazione (formula IV) anziché di 4 (formula II). Da quanto si è detto risulta che gli ioni CN^- sono legati allo ione Fe^{2+} non mediante legami prevalentemente elettrostatici ma mediante legami di coordinazione prevalentemente covalenti; non ha perciò importanza che il gruppo coordinato *(ligando)* sia uno ione negativo o una molecola neutra, purché esso disponga di almeno un *lone pair*: così, trattando Cr^{3+} con NH_3 si ha la reazione di formazione dello ione complesso *cromoesammino*

$$Cr^{3+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Cr(NH_3)_6]^{3+}$$

per la quale può ripetersi tutto quanto detto per la formazione dello ione $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (9).

Nella formazione di un complesso lo ione coordinante accetta un certo numero di *lone pairs,* impegnando un ugual numero di suoi orbitali, e tale numero prende il nome di *numero di coordinazione* (10): così nei complessi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ e $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ il numero di coordinazione vale 6.

---

(9) La carica totale di uno ione complesso va considerata distribuita solo sugli atomi che costituiscono la parte più esterna dello ione complesso stesso, mentre gli atomi più interni hanno, ciascuno, carica praticamente nulla: è questo il *principio della elettroneutralità.*

Tale principio è qualitativamente giustificabile ammettendo che i legami fra ione coordinante e gruppi coordinati abbiano carattere parzialmente ionico. Infatti se nel complesso i legami fossero di tipo totalmente ionico, l'atomo coordinante sarebbe carico positivamente (ad es.: Cr^{3+} in $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$), e gli atomi ad esso legati carichi negativamente (gli atomi N di $^{(-)}NH_3^{(+)}$ nel predetto complesso); se i legami fossero invece di tipo totalmente covalente, l'atomo centrale sarebbe carico negativamente, perché *accettore* di elettroni, e gli atomi *donatori* sarebbero carichi positivamente: il carattere misto covalente - ionico del legame di coordinazione fa sì che la carica dell'atomo centrale e degli atomi dei gruppi coordinati con esso legati risulti mediamente nulla.

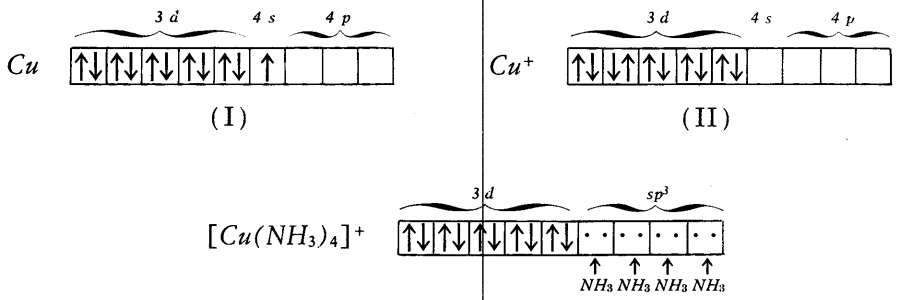
Così nello ione $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ la carica positiva è ugualmente distribuita sui 18 atomi H che costituiscono la parte esterna dello ione complesso, mentre gli atomi Cr, N, interni, sono praticamente privi di carica.

(10) Il *numero di coordinazione* esprime il numero di orbitali che un certo ione mette in giuoco nella formazione di un complesso, e non va confuso con il numero dei gruppi coordinati: i due numeri coincidono se il ligando fornisce soltanto un *lone pair* (è *monodentato*), ma tale coincidenza non sussiste se il ligando fornisce più di un *lone pair* (è

(segue)

Consideriamo un secondo esempio di formazione di un complesso col meccanismo di Pauling, ad es. fra ione rameoso Cu^+ ed ammoniaca.

La tab. 1 dà la configurazione elettronica esterna del'atomo Cu (schema I) dalla quale deriva immediatamente quella dello ione Cu^+ (schema II) che è direttamente in condizione di ibridizzare gli orbitali sp^3 e di accettare su questi 4 *lone pairs* da 4 molecole NH_3, formando lo ione cuproamminico $[Cu(NH_3)_4]^+$ (schema III):



Gli esempi che sono stati riportati allo scopo di dare una idea del meccanismo di formazione dei complessi sono stati scelti fra i casi in cui il meccanismo di Pauling può essere applicato senza complicazioni, e porta a risultati confermati dall'esperienza; ma questi casi non sono i più frequenti, e in genere la teoria di Pauling è più adatta ad interpretare, in modo essenzialmente qua-

---

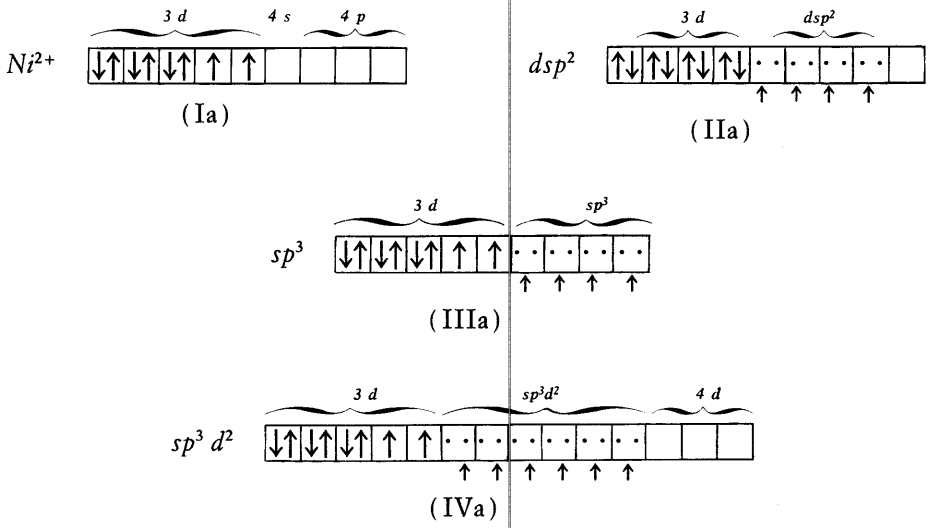
polidentato): consideriamo ad es. tre complessi dello ione Co^{3+} in cui questo manifesta sempre numero di coordinazione 6:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} \qquad \left[Co\left(\begin{array}{c} COO^- \\ | \\ COO^- \end{array}\right)_3\right]^{3-} \qquad [Co\ (trietilendiamina)_2]^{3+}$$

In (I) il ligando è monodentato ed i gruppi coordinati sono 6; in (II) il ligando è bidentato (lo ione ossalico $(COO^-)_2$ fornisce due *lone pairs*) ed i gruppi coordinati sono 3; in (III) il ligando è tridentato (in $\ddot{N}H_2-(CH_2)_2-\ddot{N}H-(CH_2)_2-\ddot{N}H_2$ ciascun atomo N fornisce un *lone pair*) e i gruppi coordinati sono 2. Aggiungiamo ancora che non è necessario che in un complesso i ligandi siano tutti uguali: ad es. nel complesso (ottaedrico) del platino $[Pt(NH_3)_2NO_2Cl_3]$, lo ione Pt^{4+} coordina due molecole NH_3, uno ione NO_2^- e tre ioni Cl^-. La carica dello ione complesso è data dalla somma algebrica delle cariche di tutti gli ioni che ne fanno parte, e nel caso del complesso del platino ora considerato risulta nulla.

litativo, i dati sperimentali che a prevederli. Infatti a seconda della natura del ligando le energie in giuoco nella formazione del complesso sono diverse e si possono avere ibridizzazioni diverse ([11]), non prevedibili in base alla predetta teoria, che d'altra parte non fornisce nemmeno spiegazioni sulla diversa reattività e sulla diversa stabilità dei vari complessi.

Ad esempio lo ione Ni^{2+} (schema Ia) a seconda della natura dei ligandi può dar luogo a complessi diamagnetici quadrati con ibridizzazione dsp^2 (schema IIa), oppure a complessi tetraedrici, paramagnetici, con ibridizzazione sp^3 (schema IIIa), oppure a complessi ottaedrici, paramagnetici, con ibridizzazione sp^3d^2 (schema IVa) etc.; la teoria di Pauling permette di illustrare queste strutture, ma non di prevederle caso per caso.



Tuttavia, nonostante tutte le limitazioni, la teoria di Pauling è quella più adatta per dare un'idea concreta, sia pure elementare, sulla struttura dei complessi.

Possiamo riassumere quanto finora esposto sui composti di coordinazione, o complessi, nella seguente definizione:

([11]) Si parla di « ibridizzazioni diverse » perché nella nostra trattazione dei complessi ci siamo limitati alla teoria del legame di valenza; in realtà la diversa geometria dei complessi è legata, come si è detto (nota 6), all'alterazione della distribuzione spaziale degli orbitali *d* dello ione coordinante ad opera dei ligandi.

i *complessi* sono composti nei quali un atomo o ione coordinante dà luogo ad un numero di legami superiore a quello prevedibile in base al suo numero di ossidazione; tali legami sono essenzialmente legami dativi fra i gruppi coordinati e l'atomo o ione coordinante che funge da *accettore*. Il numero e l'orientamento nello spazio di tali legami dipendono dal numero e dal tipo di ibridizzazione degli orbitali di cui l'atomo o ione coordinante dispone per accettare *lone pairs*.

Non si perda però di vista il fatto che numero di legami e tipo di ibridizzazione che si realizzano nella formazione spontanea di un complesso $(\Delta G_f < 0)$ sono quelli cui corrisponde, nelle condizioni a cui si opera, il valore minore del ΔG di formazione, cioè, in ultima analisi, la struttura più stabile.

28 - 4 Stabilità dei complessi

I legami responsabili della formazione dei composti di coordinazione determinano anche, con il valore della loro energia, il grado di stabilità di questi. Un complesso è infatti più o meno stabile a seconda della facilità con la quale si dissocia nei suoi costituenti.

La grandezza che misura la stabilità dei complessi in soluzione è il valore della costante di equilibrio della reazione di dissociazione del complesso stesso. Ad esempio, per un generico complesso $[MeL_6]^{-3}$ (formato da uno ione Me^{3+} e da sei ligandi L^-) posto in soluzione, si avrà

$$[MeL_6]^{3-} \rightleftarrows Me^{3+} + 6L^- \; ; \qquad K = \frac{a_{Me^{3+}} \cdot a^6_{L^-}}{a_{[MeL_6]^{3-}}}$$

Il valore di K misura la instabilità dello ione complesso, e si chiama appunto *costante di instabilità* (12); tanto più elevato è il valore di $K_{inst.}$ e tanto meno stabile è lo ione complesso. Come regola approssimativa si usa indicare come stabile un complesso la cui costante di instabilità è $K \leq 10^{-8}$.

In tab. 2 sono riportati valori della costante di instabilità di alcuni fra i più comuni complessi.

(12) In alternativa con la *costante di instabilità* che rappresenta la costante di equilibrio della reazione di dissociazione del complesso, viene usata anche la *costante di stabilità*, il cui valore è dato dall'inverso della costante di instabilità, e che rappresenta la costante di equilibrio della reazione di formazione del complesso.

Tab. 2 — Valori delle costanti di instabilità, a 25 °C, di alcuni fra i più comuni complessi

ione complesso	K_{inst}	ione complesso	K_{inst}	ione complesso	K_{inst}
$Cu(NH_3)_2^+$	$1{,}35 \cdot 10^{-11}$	$Cd(CN)_4^{2-}$	$\sim 1 \cdot 10^{-19}$	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	$5 \cdot 10^{-20}$
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$AuCl_4^-$	$5 \cdot 10^{-22}$	$Hg(CN)_4^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$Cu(CN)_2^-$	$1 \cdot 10^{-16}$	$Au(CN)_2^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	HgS_2^{2-}	$\sim 1 \cdot 10^{-55}$
$Ag(NH_3)_2^+$	$6 \cdot 10^{-8}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$\sim 1 \cdot 10^{-35}$	$Ni(NH_3)_4^{2+}$	$4 \cdot 10^{-8}$
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$4 \cdot 10^{-14}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$\sim 1 \cdot 10^{-42}$	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\sim 1 \cdot 10^{-22}$
$Ag(CN)_2^-$	$\sim 4 \cdot 10^{-19}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$Co(NH_3)_6^{3+}$	$\sim 1 \cdot 10^{-34}$
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$Zn(CN)_4^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$	$PtCl_4^{2-}$	$\sim 1 \cdot 10^{-16}$

La determinazione della costante di instabilità di un complesso in soluzione consiste nel determinare le concentrazioni dello ione coordinante libero, del ligando libero e del complesso non dissociato ([13]), e viene fatta con metodi svariati: metodi spettrofotometrici (se almeno una delle specie chimiche assorbe nel visibile o nel vicino ultravioletto), metodi conduttometrici (basati sulla variazione di conducibilità dovuta alla formazione del complesso) e metodi potenzio-

([13]) In realtà le cose sono assai più complicate perché uno ione complesso non si dissocia con un unico atto dissociativo, ma in stadi successivi ad ognuno dei quali compete una costante di dissociazione. Il valore della costante di dissociazione globale è dato dal prodotto dei valori delle costanti delle dissociazioni parziali, come risulta dal seguente esempio: lo ione complesso $[Ag(NH_3)_2]^+$ si dissocia in due tempi:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [AgNH_3]^+ + NH_3 \quad ; \quad K_1 = \frac{[AgNH_3^+] \cdot [NH_3]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5{,}4 \cdot 10^{-4}$$

$$[AgNH_3]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3 \quad ; \quad K_2 = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]}{[AgNH_3^+]} = 1{,}11 \cdot 10^{-4}$$

Per la dissociazione globale

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2NH_3$$

si ha una costante di dissociazione *(costante di instabilità)* data da

$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 5{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot 1{,}11 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-8}$$

metrici (che consentono di determinare l'attività dello ione metallico presente nell'equilibrio di dissociazione dello ione complesso).

* * *

Comportamento chimico dei metalli di transizione

Prenderemo in esame soltanto alcuni fra i più noti di questi metalli, raggruppando quelli che presentano proprietà chimiche più simili fra loro: così verranno trattati assieme *Cu*, *Ag*, *Au*; *Zn*, *Cd*, *Hg*; *Fe*, *Ni*; tratteremo invece singolarmente *Ti*, *Cr*, *Mn*, *Pt*, perché non prendiamo in esame quei metalli che avrebbero potuto formare gruppo con ciascuno di essi.

28 - 5 Rame, argento, oro; dati chimico-fisici

Alcuni di questi dati, fra i più significativi, sono riportati in tab. 3.

Tabella 3

Elemento	temperatura fusione (°C)	densità (g/cc)	% in natura	raggio atomico (Å)	1° potenz. ionizz. (eV)	potenziale standard M^+/M (V)
Rame	*1083*	*8,92*	10^{-4}	*1,28*	*7,70*	*0,521*
Argento	*960,8*	*10,5*	10^{-6}	*1,44*	*7,55*	*0,799*
Oro	*1063*	*19,3*	10^{-8}	*1,44*	*9,20*	*1,7*

28 - 6 Presenza in natura

Il rame si trova raramente allo stato elementare; i suoi minerali più comuni sono i solfuri, rameosi e rameici, dei quali il più importante è la calcopirite ($CuFeS_2$); meno importanti sono gli ossidi e i carbonati. I minerali di rame sono per lo più dispersi in grandi quantità di ganga e vanno arricchiti per *flottazione* ([14]) prima di essere assoggettati a trattamenti per l'estrazione del metallo.

([14]) Assai spesso si incontrano giacimenti nei quali il minerale utile è contenuto solo per poche unità %; nei casi in cui è economico sfruttare il giacimento, la prima operazione che si effettua è la *flottazione,* per elevare la percentuale del minerale utile nel materiale da sottoporre poi agli ulteriori trattamenti metallurgici o chimici. Per tale operazione il materiale di partenza, polverizzato, viene lentamente introdotto in speciali vasconi pieni di acqua, dal

(segue)

Anche l'argento si trova raramente allo stato elementare o in leghe naturali con l'oro *(electrum)* che contengono 50 ÷ 90% di argento; i suoi minerali più importanti sono solfuri (ad es. Ag_2S, Ag_3SbS_3), e solfuro di argento si trova quasi di norma in solfuri di altri metalli, particolarmente PbS e CuS, dai quali viene recuperato.

L'oro si trova principalmente allo stato elementare o nelle già citate leghe *electrum*; minerali contenenti oro sotto forma di composti sono assai rari: ricordiamo il tellururo d'oro $AuTe_2$.

28 - 7 Preparazione degli elementi

Per l'estrazione di un metallo esistono assai frequentemente più processi, ciascuno studiato per trattare un determinato minerale di quel metallo; noi ci limiteremo, di norma, ad accennare ad un solo processo di estrazione per ciascun metallo, illustrandone soltanto il meccanismo chimico e trascurandone di norma gli aspetti tecnologici.

Rame

Da ossidi e carbonati si estrae rame per riduzione ad alta temperatura con coke; il processo più importante è però quello che parte dai solfuri; questi vengono *arrostiti* in corrente d'aria fino a trasformare tutto il solfuro in ossido, che poi viene ridotto con coke, o, più frequentemente, fino a trasformare soltanto una opportuna frazione del solfuro in ossido, che poi viene ridotto dal solfuro ancora presente ([15]).

$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow \qquad \text{(arrostimento)}$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2\uparrow \qquad \text{(reazione successiva)}$$

fondo dei quali gorgoglia aria a piccole bolle; all'acqua vengono aggiunti uno *schiumogeno* ed un *flottante,* una sostanza questa scelta caso per caso per ogni materiale trattato, che si adsorbe soltanto alla superficie delle particelle del minerale utile, ne abbassa la bagnabilità e ne favorisce l'aderenza alle bolle d'aria. Il minerale utile viene così trascinato da dette bolle verso la superficie ove si forma una schiuma ricca di minerale e continuamente asportata; il materiale non utile, bagnato dall'acqua, si raccoglie sul fondo dei vasconi e viene eliminato. E' anche possibile, con flottazioni successive effettuate con diversi *flottanti,* separare fra loro diversi minerali utili (ad es. ZnS e CuS) in presenza della stessa ganga. I processi di flottazione consentono, partendo da materiali contenenti meno dell'1% di minerale utile, di arrivare a *concentrati* che ne contengono più del 70%.

([15]) Un analogo meccanismo di riduzione si è visto nel caso della estrazione del piombo da PbS [24-2].

Il rame viene poi di norma purificato per via elettrolitica [15-10].

Argento

Accenniamo soltanto alla estrazione dell'argento per via chimica usata nel trattamento di minerali a basso tenore di argento, per lo più contenenti $AgCl$, Ag_2S, trascurando i processi metallurgici, anche se sono quelli industrialmente più importanti.

Questo processo di estrazione è basato sul fatto che lo ione Ag^+, con ioni CN^- forma il complesso $[Ag(CN)_2]^-$, ibridizzato sp, e assai stabile ($K_{\text{inst.}} \cong 4 \cdot 10^{-19}$); il minerale contenente il sale di argento (ad es. Ag_2S) finemente polverizzato, viene sospeso in una soluzione $\sim 0{,}06\ F$ in cianuro di potassio nella quale viene insufflata aria che ha lo scopo di ossidare lo ione S^{2-}, sottraendolo all'equilibrio

$$Ag_2S + 4CN^- \rightleftarrows 2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-}$$

e spostando così verso destra la reazione.

Se mancasse l'ossidazione dello ione S^{2-} la reazione in pratica non avververrebbe perché, dato il bassissimo valore del prodotto di solubilità di Ag_2S ($K_s \cong 10^{-51}$), la concentrazione degli ioni Ag^+ in equilibrio con Ag_2S sarebbe insufficiente per consentire la formazione dello ione argentocianuro $[Ag(CN)_2]^-$ in quantità apprezzabile.

Dalla soluzione di $[Ag(CN)_2]^-$ viene poi separato Ag per riduzione con zinco

$$2[Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Ag\downarrow$$

o per elettrolisi.

La purificazione eventuale dell'Ag dalle sue più frequenti impurezze (Cu, Zn, Pb, Au) viene effettuata per via elettrolitica usando come elettrolita $AgNO_3$: nei fanghi anodici si deposita Au (più nobile) e nella soluzione si concentrano gli ioni Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} ([16]).

Oro

Il minerale contenente oro elementare, per lo più in piccolissima percentuale ($10^{-3} \div 10^{-5}$ %), viene prima concentrato con mezzi basati sulla diffe-

([16]) Per il meccanismo generale della raffinazione elettrolitica v. [15-10].

rente densità fra le particelle di oro e quelle di ganga e poi trattato con una soluzione alcalina $\sim 0{,}03\ F$ di KCN. In queste condizioni si forma lo ione complesso $[Au(CN)_2]^-$, assai stabile (tab. 2); l'Au in presenza di ioni CN^- si comporta da riducente ([17])

$$[Au(CN)_2]^- + e \rightleftarrows 2CN^- + Au \qquad (E_0 = -0{,}60\ V) \qquad (1)$$

e viene ossidato dall'ossigeno dell'aria $(E_{0_{O_2 + 2H_2O/4OH^-}} = 0{,}40\ V)$ che così porta in soluzione l'oro come ione $[Au(CN)_2]^-$ secondo la reazione

$$4Au + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \rightleftarrows 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

Dalla soluzione contenente $[Au(CN)_2]^-$ si ottiene Au con lo stesso metodo visto nel caso dell'argento, cioè per riduzione con zinco: infatti in soluzione cianidrica è

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e \rightleftarrows 4CN^- + Zn \qquad (E_0 = -1{,}26\ V) \qquad (2)$$

ed il fatto che il potenziale redox della (2), sia notevolmente più negativo di quello della (1), rende conto della reazione

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN_4]^{2-} + 2Au\downarrow$$

L'Au ottenuto viene poi trattato con H_2SO_4 diluito per eliminare tracce di zinco; l'eventuale raffinazione dell'oro viene compiuta per via elettrolitica, usando come elettrolita acido cloroaurico $HAuCl_4$ ([18]).

28 - 8 Comportamento chimico del rame e di alcuni suoi composti

Dai valori dei potenziali standard (a 25 °C)

$$E_{0_{Cu^+/Cu}} = 0{,}521\ V; \quad E_{0_{Cu^{2+}/Cu}} = 0{,}337\ V; \quad E_{0_{Cu^{2+}/Cu^+}} = 0{,}153\ V$$

([17]) La formazione dello stabilissimo ione complesso $[Au(CN)_2]^-$ fa diminuire l'attività degli ioni Au^+ (bloccati nello ione complesso), ed il potenziale redox Au^+/Au diminuisce anch'esso. Questo effetto è generale, e la formazione di uno ione complesso in soluzione rende in ogni caso più negativo il potenziale redox del sistema di cui fa parte lo ione metallico che si complessa.

([18]) $HAuCl_4$ è un acido complesso: $HAuCl_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + [AuCl_4]^-$; lo ione complesso $[AuCl_4]^-$ è assai stabile: $K_{inst} = 5 \cdot 10^{-22}$.

si deduce che i sali rameici (Cu^{2+}) sono più stabili, in soluzione acquosa, dei sali rameosi (Cu^{+}); le soluzioni di questi ultimi infatti si disproporzionano secondo la reazione

$$2Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu \qquad (K^{(25°C)} \cong 1 \cdot 10^{6}) \qquad (3)$$

e soluzioni stabili di sali rameosi possono esistere soltanto per bassissime attività dello ione Cu^{+} (nota 17); questa condizione è realizzabile complessando lo ione Cu^{+}, ed è possibile ottenere soluzioni stabili ([19]) anche con elevate concentrazioni analitiche di sali rameosi qualora lo ione Cu^{+} venga stabilizzato con opportuni complessanti (ad es. con NH_3, con cui forma $[Cu(NH_3)_2]^{+}$).

Pertanto se si cerca di ossidare Cu a Cu^{+} o di ridurre Cu^{2+} a Cu^{+}, tali operazioni falliscono: nel primo caso lo ione Cu^{+} prosegue nella ossidazione fino a Cu^{2+}, e nel secondo lo ione Cu^{2+} prosegue nella riduzione fino a Cu; può ottenersi Cu^{+} in ambedue i casi se durante le operazioni di ossidazione o di riduzione è presente nella soluzione un opportuno complessante oppure, il che è concettualmente lo stesso, una specie chimica che dia un composto insolubile con lo ione Cu^{+}; ad es. è possibile ottenere un composto rameoso (insolubile) da uno rameico (solubile) riducendo quest'ultimo con ioduro:

$$2Cu^{2+} + 4I^{-} \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2\downarrow \qquad (K_{s\,CuI}^{(25°C)} = 1 \cdot 10^{-12})$$

Concludendo:

a) soluzioni di sali rameici sono in ogni caso stabili;

b) soluzioni di sali rameosi non complessi (ad esempio $CuCl$, Cu_2SO_4 etc.) sono instabili e si disproporzionano dando sali rameici e rame;

c) soluzioni di sali rameosi complessi (ad es. $[Cu(NH_3)_2]Cl$, $K[Cu(CN)_2]$ etc. ([20]) sono stabili.

Circa il comportamento chimico dei composti del rame ricordiamo che soluzioni di $CuCl$ in acido cloridrico concentrato, nelle quali è presente lo ione complesso, stabile, $CuCl_2^{-}$, assorbono ossido di carbonio dando luogo alla for-

([19]) Tali soluzioni sono però stabili soltanto fuori del contatto dell'aria, il cui ossigeno ossida il complesso rameoso a complesso rameico.

([20]) $[Cu(NH_3)_2]Cl$: *cloruro di cuprodiamino;* $K[Cu(CN)_2]$: *cuprocianuro di potassio.*

mazione di $CuClCO$ che si separa come monoidrato $CuClCO \cdot H_2O$ allo stato cristallino; questa proprietà del cloruro rameoso viene utilizzata nelle analisi di miscele gassose contenenti CO.

Sali rameici possono essere preparati trattando carbonato o idrossido (rameici) con l'acido desiderato: ad es.

$$CuCO_{3\,(\text{solido})} + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO^-)_2Cu^{2+} + H_2O + CO_2\uparrow$$

Fra i sali rameici il più importante per i suoi impieghi è il solfato, preparato industrialmente facendo reagire a caldo H_2SO_4 diluito con Cu in corrente di aria

$$2Cu + O_2 + 2((H_3O^+)_2SO_4^{2-}) \rightarrow 2(Cu^{2+}SO_4^{2-}) + 6H_2O$$

e concentrando poi la soluzione, da cui si separa il sale pentaidrato $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

28 - 9 Comportamento chimico dell'argento e di alcuni suoi composti

I valori dei potenziali standard a $(25\ ^oC)$

$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}799\ V \quad ; \quad E^0_{Ag^{2+}/Ag^+} = 1{,}98\ V$$

mostrano che degli ioni argento è stabile, in soluzione acquosa, lo ione Ag^+ ma non quello Ag^{2+} ([21]). La specie Ag^{2+} può esistere in soluzione acquosa solo come ione complesso; i composti AgO, AgF_2 posti in presenza di H_2O la ossidano riducendosi a composti dell'argento monovalente e formando O_2 (e piccole quantità di O_3).

Anche lo ione Ag^+ dà luogo alla formazione di complessi, come $[AgCl_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ etc., solubilissimi ed assai stabili.

Fra i numerosi composti dell'argento ricordiamo:

il nitrato $AgNO_3$, impiegato come ossidante di media forza e usato in chimica analitica per precipitare dalle soluzioni molti anioni che con lo ione Ag^+ danno

([21]) Ciò risulta dal confronto dei potenziali standard dati nel testo per le coppie Ag^+/Ag, Ag^{2+}/Ag^+ con il potenziale standard di ossidazione dell'acqua: $E^0_{O_2+4H_3O^+/6H_2O} = 1{,}23\ V$.

composti insolubili ($AgCl$, $AgBr$, AgI, $AgCN$, $AgIO_3$, Ag_3PO_4 etc.); il bromuro e lo ioduro di argento ($AgBr$, AgI), usati come materiale fotosensibile.

Processo fotografico

A proposito di questo uso di $AgBr$, AgI, diamo un cenno schematico del processo fotografico, illustrandone i tre stadi essenziali:

a) *impressione* del film con formazione della *immagine latente* (sul film è presente una dispersione colloidale di $AgBr$ in gelatina [24-24]);

b) *sviluppo* del film;

c) *fissaggio* del film.

L'impressione del film fotografico consiste in un processo di fotoattivazione [16-8] dell'alogenuro di argento che viene colpito dalla luce; questo assorbe fotoni e passa in uno stato *(attivato)* a contenuto energetico maggiore: $AgBr + h\nu \rightarrow AgBr^*$ ($AgBr^*$ viene indicato col nome di *fotoalogenuro di argento*).

Il film impressionato viene immerso in una soluzione riducente ([22]) il cui potenziale redox deve essere tale che la riduzione

$$AgBr + e \rightarrow Ag\downarrow + Br^- \qquad (E_0 = -0{,}071\ V)$$

avvenga rapidamente per l'$AgBr^*$ (chimicamente più reattivo) e solo lentamente per l'$AgBr$ non attivato; dopo un tempo opportuno ([23]) si sarà perciò ridotto soltanto il fotoalogenuro, e l'Ag formatosi (nero) avrà reso visibile l'*immagine latente*.

Il film *sviluppato* viene poi immerso in una soluzione di tiosolfato di sodio ($Na_2S_2O_3$ [26-15]), *bagno di fissaggio*, che elimina dal film il bromuro di argento che non è stato ridotto mediante formazione di un complesso, l'argentotiosolfato di sodio, solubilissimo:

$$AgBr_{(solido)} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

([22]) Tale soluzione viene usualmente indicata col nome di *bagno di sviluppo*; i riducenti sono per lo più polifenoli organici: assai frequentemente usato è l'idrochinone, che si ossida a chinone (per le formule di questi composti v. nota 51 di [2-13]).

([23]) Il tempo di sviluppo è usualmente dell'ordine dei 5 ÷ 15 minuti a seconda dello sviluppatore e del film usati, se esso viene prolungato anche l'$AgBr$ non attivato si riduce ed il film diventa omogeneamente nero.

In tal modo, eliminato dal film ogni residuo di materiale fotosensibile, esso è *fissato* e può essere esposto alla luce senza subire più alcuna alterazione.

L'argento contenuto nei bagni di fissaggio sotto forma di $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ viene poi recuperato o per via chimica (precipitandolo come Ag_2S) o per via elettrolitica.

28 - 10 Comportamento chimico dell'oro e di alcuni suoi composti

I valori dei potenziali standard

$$E_{0_{Au^+/Au}} = 1{,}68\ V; \quad E_{0_{Au^{3+}/Au}} = 1{,}50\ V; \quad E_{0_{Au^{3+}/Au^+}} = 1{,}41\ V$$

mostrano che in soluzione acquosa è meno instabile lo ione Au^{3+} che lo ione Au^+; in accordo a ciò i sali aurosi (Au^+), in soluzione, si disproporzionano secondo la reazione

$$3Au^+ \rightleftarrows 2Au + Au^{3+} \qquad (K^{(25°C)} = 1 \cdot 10^{10}) \qquad (4)$$

analoga a quella già vista nel caso dei sali rameosi $(2Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + Cu)$. Pertanto i sali aurosi in soluzione acquosa sono stabili soltanto come ioni complessi (ad es. $[AuCl_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$ etc.).

A causa della elevata carica e delle piccole dimensioni dello ione Au^{3+}, i sali aurici in soluzione acquosa si idrolizzano:

$$Au^{3+} + 6H_2O \rightarrow Au(OH)_3\downarrow + 3H_3O^+ \qquad (\Delta G^0 = -2{,}82\ Kcal)$$

Lo ione Au^{3+}, come lo ione Au^+, in soluzione acquosa va stabilizzato complessandolo: ad es.

$$Au(CN)_3 + CN^- \rightleftarrows [Au(CN)_4]^-$$

e pertanto i composti dell'oro, in soluzione acquosa, sono stabili soltanto come composti di coordinazione.

Così, ad es., il fatto che l'oro venga ossidato e portato in soluzione dall'*acqua regia* (miscela di HNO_3 e di HCl [24]) ma non dall'HNO_3 o dal Cl_2 separatamente, è dovuto alla formazione del complesso $[AuCl_4]^-$; HNO_3 e Cl_2

(24) Acido nitrico ed acido cloridrico reagiscono fra loro dando luogo alla formazione di ipoazotide e di cloro:

$$2HNO_3 + 2HCl \rightarrow 2H_2O + 2NO_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

infatti non sono in grado (tab. 1 di [14-14]) di ossidare *Au* ad Au^{3+} ($E_{0_{Au^{3+}/Au}} = 1{,}50\ V$), ma sono in grado di ossidare Au ad $[AuCl_4]^-$:

$$[AuCl_4]^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Cl^- \qquad (E_0 = 1{,}0\ V)$$

e pertanto, in presenza di ioni Cl^-, si ha la reazione

$$Au + 4Cl^- + 3NO_3^- + 6H_3O^+ \rightarrow [AuCl_4]^- + 9H_2O + 3NO_2\uparrow$$

28 - 11 Usi degli elementi Cu, Ag, Au e di alcuni loro composti

Rame

Dopo il ferro e l'alluminio il rame è forse il metallo più importante dal punto di vista tecnologico, ed è prodotto in quantità dell'ordine dei 4 ÷ 5 milioni di tonnellate per anno. Più di metà della produzione è assorbita dalla fabbricazione di conduttori elettrici, ed il restante è essenzialmente impiegato nella fabbricazione di leghe. Fra queste ultime ricordiamo:

bronzi ($Cu \geqq 70\%$, $Sn \leqq 30\%$)

bronzi fosforosi (80 ÷ 95% *Cu*; 5 ÷ 20% *Sn*; 0,1 ÷ 0,8% *P*)

bronzi di alluminio (85 ÷ 95% *Cu*; 5 ÷ 15% *Al*)

ottoni (65 ÷ 85% *Cu*; 15 ÷ 35% *Zn*)

lega da conio per « monete di rame » (95% *Cu*, 4% *Sn*, 1% *Zn*)

oltre a leghe speciali come ad es. *Manganina* (53% *Cu*, 2,7% *Sn*, 2,5% *Ni*, 1,7% *Mn*, 0,2% *Al*) e *Costantana* (50-60% *Cu*, 40-50% *Ni*, ~ 1% *Mn*) usate nella fabbricazione di fili per resistori tarati per apparecchiature elettriche di misura; il valore della loro resistenza si mantiene infatti praticamente costante nel campo di temperature in cui tali apparecchiature vengono usualmente impiegate (escursioni termiche della temperatura ambiente).

Il composto del rame di maggior interesse industriale è il solfato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) usato come fungicida in agricoltura, come elettrolita nella raffinazione elettrolitica del rame e in molti procedimenti galvanici di ramatura.

Argento

I suoi usuali impieghi sono ben noti; ricordiamo fra le sue leghe

lega da conio per « monete di argento » (90% *Ag*, 10% *Cu*)

lega da gioielleria (80% *Ag*, 20% *Cu*)

leghe da saldatura (60 ÷ 75% *Ag*, 20-30% *Cu*, 5-10% *Zn*)

Contatti e fusibili di argento sono usati in apparecchiature elettriche di

precisione; crogiuoli e tubi di argento in particolari apparecchiature chimiche; argento colloidale è usato in medicina per le sue proprietà battericide.

Fra i sali di argento il più importante è il nitrato *($AgNO_3$)*, uno dei pochi sali di argento solubili, usato come tale (fabbricazione di specchi, caustico in medicina, come elettrolita nella raffinazione dell'argento) e come composto di partenza per preparare altri sali di argento.

AgBr ed *AgI* sono alla base della fabbricazione di materiale fotografico fotosensibile; argentocianuro di potassio *($K[Ag(CN)_2]$)* è usato come elettrolita nella argentatura galvanica, nitrito di argento *($AgNO_2$)* in chimica organica preparativa etc.

Oro

L'impiego quantitativamente più importante dell'oro è rappresentato dalla copertura monetaria. L'oro è troppo tenero per essere usato puro e viene perciò usato in lega; il titolo dell'oro viene dato in *carati* (24 carati = 100%).

Fra le leghe dell'oro ricordiamo la *lega da conio* per « monete di oro » (90% *Au*, 10% *Cu*) e l'oro « *18 carati* » (75% *Au*, 10 ÷ 20% *Ag*, 5 ÷ 15% *Cu*).

In gioielleria si impiegano un gran numero di leghe, come ad es. *oro bianco* (75 ÷ 85% *Au*, 8 ÷ 10% *Ni*, 2 ÷ 9% *Zn*), *oro blu* (75% *Au*, 25% *Fe*), *oro giallo* (92% *Au*, 8% *Ag*) etc. Oro è usato nella fabbricazione di vetri colorati di pregio (vetri rossi) nei quali è presente disperso colloidalmente. Il composto dell'oro più usato è il cloruro aurico, dal quale vengono poi preparati altri sali; così si parte da esso per preparare ad es. $K^+[Au(CN)_4]^-$ (auricianuro di potassio) usato come elettrolita nei bagni per la doratura galvanica.

28 - 12 Zinco, cadmio, mercurio; dati chimico-fisici

Alcuni di questi dati, fra i più significativi, sono riportati in tab. 4.

Tabella 4

Elemento	temperatura fusione (°C)	densità (g/cc)	% in natura	raggio atomico (Å)	1° potenz. ionizz. (eV)	potenziale standard M^{2+}/M (V)
Zinco	*419,4*	*7,14*	~ *0,02*	*1,33*	*9,4*	*– 0,763*
Cadmio	*320,9*	*8,64*	~ 10^{-5}	*1,49*	*9,0*	*– 0,403*
Mercurio	*–38,87*	*13,55*	~ 10^{-5}	*1,60*	*10,4*	*0,854*

28 - 13 Presenza in natura

I più comuni minerali dello zinco sono la blenda *(ZnS)* e la calamina o smithsonite *($ZnCO_3$)*. Rarissimi sono i minerali del cadmio *(CdS, CdO)* che invece è sempre contenuto nei minerali dello zinco, nel rapporto di circa 1 : 200.

Il più importante minerale del mercurio è il cinabro *(HgS)*; talvolta si trova anche mercurio allo stato elementare, disperso in rocce.

28 - 14 Preparazione degli elementi

Zinco e cadmio

Lo zinco viene prodotto per l'80-90% per via metallurgica e per il restante per via chimica ed elettrochimica, in quantità totale stimata sui tre milioni di tonnellate annue ([25]). Il processo metallurgico consiste nella riduzione con coke dell'ossido di zinco (6) ottenuto per arrostimento della blenda (5) o per decomposizione termica della calamina (5')

$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2\uparrow \qquad (5)$$

$$ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2\uparrow \qquad (5')$$

$$ZnO + C \rightarrow Zn\uparrow + CO\uparrow \qquad (6)$$

Durante la riduzione (6) lo zinco si distilla appena formato perché la sua temperatura di ebollizione *(907 °C)* è inferiore alla temperatura a cui la riduzione ha luogo *(1200 ÷ 1300 °C)*.

Il cadmio presente nei minerali di zinco, che è trasformato anch'esso in *CdO* nei processi (5) (5'), distilla prima dello zinco durante la riduzione (6); infatti *CdO* si riduce a temperatura più bassa di *ZnO* e il cadmio bolle a temperatura inferiore *(768 °C)* a quella di ebollizione dello zinco.

Pertanto nella prima frazione del distillato, che viene raccolto liquido (a temperatura ~ *450 °C*) e poi colato in stampi, è contenuta una elevata percentuale di cadmio. Opportune successive distillazioni frazionate permettono di separare zinco e cadmio.

([25]) Frequentemente i minerali di zinco vengono inizialmente arricchiti per flottazione (v. nota 14).

La preparazione dello Zn e del Cd per via chimica si svolge come segue: il minerale, arricchito per flottazione, viene trattato con soluzione di ammoniaca, e lo zinco ed il cadmio passano in soluzione come ioni complessi $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Poiché è

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd + 4NH_3 \qquad (E_0 = -0{,}61\ V)$$

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn + 4NH_3 \qquad (E_0 = -1{,}04\ V)$$

se la soluzione contenente $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ e $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ viene trattata con polvere di zinco, lo Zn riduce il Cd^{2+} secondo la reazione

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + Zn \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Cd\downarrow$$

e il Cd precipitato viene successivamente separato dallo zinco mediante distillazione frazionata.

La soluzione, contenente ora soltanto lo ione zincotetrammino, riscaldata perde NH_3, che torna in ciclo, e precipita $Zn(OH)_2$:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 4NH_3\uparrow$$

Per successivo riscaldamento dell'idrossido di zinco viene eliminata H_2O e si ottiene l'ossido ZnO da cui si estrae poi lo zinco o per via metallurgica secondo la (6), o per via elettrochimica.

In questo secondo caso ZnO viene sciolto in H_2SO_4 e la soluzione di $ZnSO_4$ viene sottoposta ad elettrolisi; al catodo si separa zinco e non idrogeno, per l'elevata sovratensione di H_2 su Zn: il meccanismo di questa elettrolisi è stato illustrato in precedenza [15-8].

Il cadmio ottenuto come sottoprodotto dell'estrazione dello zinco rappresenta la quasi totalità della produzione del cadmio; di scarsa importanza è la produzione di cadmio da minerali di cadmio che, come si è detto, sono rari.

Mercurio

La preparazione del mercurio (prodotto nell'ordine delle decine di migliaia di tonnellate per anno) ha luogo per riscaldamento del suo solfuro in corrente d'aria (arrostimento) o in presenza di calce

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg\uparrow + SO_2\uparrow$$

$$4HgS + 4CaO \rightarrow 3CaS + CaSO_4 + 4Hg\uparrow$$

Il mercurio che si distilla ($t_{\text{eboll.}} = 356{,}58\ °C$) viene condensato, distillato di nuovo sotto vuoto e messo in commercio in piccole bombole di ferro del contenuto di circa 2,5 litri.

28 - 15 Comportamento chimico dello zinco e di alcuni suoi composti

Lo zinco esposto all'aria si corrode assai lentamente perché si passiva per formazione di uno strato insolubile, aderente, di carbonato e di ossido di zinco; riscaldato all'aria oltre i $500\ °C$ lo zinco brucia dando ZnO; si comporta da bivalente in tutti i suoi composti. Se assai puro lo zinco non reagisce con gli acidi diluiti e reagisce difficoltosamente anche con acidi concentrati per la elevata sovratensione dell'H_2 sullo Zn (nota 24 di [15-8]); basta aggiungere alla soluzione acida una piccolissima quantità di un sale di un metallo meno negativo dello zinco, e sul quale la sovratensione dell'H_2 non sia elevata, perché la reazione

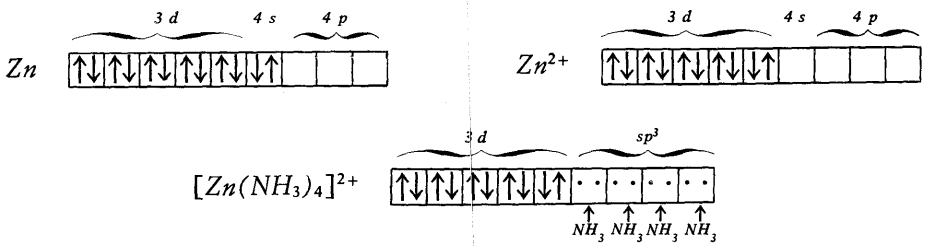
$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O + H_2\uparrow \qquad (7)$$

abbia inizio. Così ad es., per aggiunta di una traccia di un sale di nichel, si deposita nichel ($E_{0_{Ni^{2+}/Ni}} = -0{,}25\ V$) sullo zinco ($E_{0_{Zn^{2+}/Zn}} = -0{,}76\ V$)

$$Zn + Ni^{2+} \rightarrow Ni\downarrow + Zn^{2+}$$

diminuisce la sovratensione di idrogeno e inizia la reazione (7).

Lo zinco dà complessi tetraedrici, con legami ibridi sp^3: ad es. (tab. 1):



L'idrossido di zinco, praticamente insolubile, ha proprietà anfotere

$$ZnO_2^{2-} + 2H_3O^+ \underset{(a)}{\overset{(+\,2H_2O)}{\leftrightarrows}} Zn(OH)_2 \underset{(b)}{\rightleftarrows} Zn^{2+} + 2OH^- \quad \begin{cases} K_{(b)} = 4 \cdot 10^{-17} \\ K_{(a)} = 1 \cdot 10^{-29} \end{cases} \qquad (8)$$

e dà sali di zinco in ambiente acido (ad es. $ZnCl_2$ in HCl) e zincati in ambiente alcalino (ad es. Na_2ZnO_2 in $NaOH$).

I sali di zinco in soluzione acquosa subiscono idrolisi e danno un precipitato di $Zn(OH)_2$; se la soluzione viene resa progressivamente più alcalina, il precipitato prima passa in soluzione come ione zincato ZnO_2^{2-} (8) e successivamente dà luogo alla formazione di complessi fino allo ione esaidrossizincato:

$$ZnO_2^{2-} \xrightarrow{(+\,2H_2O)} [Zn(OH)_4]^{2-} \xrightarrow{(+\,2OH^-)} [Zn(OH)_6]^{4-}$$

Va ricordato infine che lo zinco reagendo con HNO_3 non dà luogo a sviluppo sensibile di idrogeno, ma riduce lo ione NO_3^- ad NO_2 o ad NO a seconda della maggiore o minore concentrazione dell'acido nitrico; così ponendo Zn ($E_{0_{Zn^{2+}/Zn}} = -0{,}763\ V$) in una soluzione ad es. $2 \div 3\ M$ di HNO_3, esso non riduce lo ione H_3O^+ ad H_2, ma lo ione NO_3^- ad NO, essendo questa coppia redox

$$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftarrows 6H_2O + NO \qquad (E_0 = 0{,}96\ V)$$

assai più ossidante di quella $2H_3O^+/H_2$ ($E_{0_{2H_3O^+/H_2}} = 0{,}000\ V$).

Pertanto la reazione sarà

$$3Zn + 8H_3O^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Zn^{2+} + 12H_2O + 2NO\uparrow$$

28 - 16 Comportamento chimico del cadmio e di alcuni suoi composti

Anche il cadmio, come lo zinco, si comporta sempre da bivalente nei suoi composti che manifestano proprietà assai simili a quelle degli analoghi composti dello zinco. Una differenza da sottolineare è che mentre lo zinco ha proprietà decisamente anfotere, il carattere anfotero del cadmio è assai ridotto e solo in soluzioni assai concentrate di $NaOH$ è possibile riscontrare la presenza, in piccole concentrazioni, degli ioni cadmiato $[Cd(OH)_4]^{2-}$ e $[Cd(OH)_6]^{4-}$.

28 - 17 Comportamento chimico del mercurio e di alcuni suoi composti

Il mercurio ha la particolarissima proprietà di sciogliere a temperatura ambiente molti metalli dando *amalgame* che possono essere soluzioni vere e proprie del metallo nel mercurio o essere costituite da composti chimici ben definiti fra

il metallo ed il mercurio, molti dei quali sono stati anche isolati (ad es. Li_3Hg, $CsHg_4$, $MgHg$ etc.).

Amalgame possono formarsi ponendo a contatto metallo e mercurio (ad es. amalgama di sodio) oppure depositando il metallo sul mercurio usato come catodo in una cella elettrolitica (ad es. amalgama di sodio in c) di [15-9]).

I metalli che danno amalgame sono numerosissimi: tutti i metalli dal 1° e del 2° gruppo, ed *Al, Ag, Au, Zn, Sn, Cu* etc.; fra i metalli che non danno amalgame ricordiamo *Pt, Fe, Ni, Mn* ([26]).

Diversamente da zinco e cadmio, sempre bivalenti, il mercurio manifesta, nei suoi composti, numero di ossidazione 1 e 2.

Nei composti mercurosi non è presente lo ione Hg^+ singolo ma lo ione Hg_2^{2+} $({}^+Hg\text{-}Hg^+)$, e pertanto essi hanno formula doppia: così, ad esempio, il cloruro mercuroso (calomelano) è Hg_2Cl_2, e non $HgCl$.

La reazione

$$Hg^{2+} + Hg \rightarrow Hg_2^{2+} \quad \begin{cases} (\Delta G^0 = -3{,}0\ Kcal) \\ (K^{(25°C)} = 1{,}7 \cdot 10^2) \end{cases} \qquad (9)$$

mostra che è possibile ottenere sali mercurosi trattando sali mercurici con mercurio.

Il valore della costante di equilibrio della (9), relativamente basso, fa sì che questa reazione possa farsi avvenire anche in senso opposto (cioè che sali mercurosi possano disproporzionarsi in sali mercurici e mercurio) se il sale mercurico che si forma è meno solubile di quello mercuroso: così ad es. HgS $(K_s \cong 10^{-54})$ è meno solubile di Hg_2S $(K_s \cong 10^{-45})$ ed il solfuro mercuroso tende a disproporzionarsi in solfuro mercurico e mercurio:

$$Hg_2S \rightarrow HgS + Hg$$

L'inversione della (9) è però assai rara, perché di norma i sali mercurosi sono meno solubili dei corrispondenti sali mercurici.

Lo ione mercuroso forma assai pochi complessi; ciò perché essendo lo ione

([26]) Anche tali metalli però, in condizione di superficie assolutamente incontaminata, possono dare amalgame; così il platino, usato come catodo in una soluzione contenente sali di mercurio, si amalgama col mercurio depositato elettroliticamente.

Hg^{2+} di dimensioni minori di quello Hg_2^{2+}, i complessi mercurici sono di norma più stabili di quelli mercurosi, e quindi la (9) si trova in condizioni di spostarsi verso sinistra:

$$Hg_2^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Hg(CN)_4]^{2-} + Hg$$

Lo ione Hg^{2+}, come quelli Zn^{2+}, Cd^{2+}, dà invece facilmente complessi.

I valori dei potenziali standard di tab. 4 mostrano che il mercurio è un metallo assai più nobile dello zinco e del cadmio; esso non sposta idrogeno da soluzioni acide: con HCl non reagisce, con H_2SO_4 concentrato reagisce a caldo, riducendolo e formando SO_2:

$$Hg + 2((H_3O^+)_2SO_4^{2-}) \rightarrow HgSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 6H_2O$$

e con HNO_3 concentrato reagisce a freddo dando NO_2

$$Hg + 4(H_3O^+NO_3^-) \rightarrow Hg^{2+}(NO_3^-)_2 + 6H_2O + 2NO_2\uparrow$$

28 - 18 Usi dello zinco, del cadmio, del mercurio e di alcuni loro composti

Zinco e cadmio

Zinco e cadmio si passivano [15-16] e per la loro resistenza alla corrosione sono usatissimi nella ricopertura del ferro; la *zincatura* può essere effettuata per immersione in zinco fuso, per condensazione di vapori di zinco o per deposizione elettrolitica; la *cadmiatura* viene di norma effettuata per deposizione elettrolitica del cadmio.

Grandi quantità di zinco vengono usate nella fabbricazione degli ottoni [28-11] e di pile a secco [14-23].

Fra i sali dello zinco quello industrialmente più importante è il solfato, che viene usato come elettrolita nella raffinazione elettrolitica dello zinco, nella zincatura elettrolitica, nella fabbricazione del litopone [22-11] e come prodotto di partenza nella preparazione di altri sali di zinco.

Cadmio viene usato in luogo del ferro nella costruzione di accumulatori alcalini cadmio-nichel [15-14].

Mercurio

Mercurio è usato nella fabbricazione di termometri, manometri, pompe per alto vuoto, lampade per raggi ultravioletti, rettificatori di corrente alternata,

interruttori automatici etc. Notevoli quantità di mercurio vengono impegnate negli impianti di elettrolisi industriale del cloruro di sodio [15-9].

Fra i sali di mercurio ricordiamo *HgS* usato come pigmento *(vermiglione)*, $HgCl_2$ *(sublimato corrosivo)* usato come battericida ed $HgSO_4$ usato come catalizzatore in alcune sintesi organiche.

28 - 19 Ferro, nichel; dati chimico-fisici

Alcuni di questi dati, fra i più significativi, sono riportati in tab. 5.

Tabella 5

Elemento	temperatura fusione (°C)	densità (g/cc)	% in natura	raggio atomico (Å)	1° potenz. ionizz. (eV)	potenziale standard M^{2+}/M (V)
Ferro	1535	7,86	~ 5	1,26	7,8	− 0,42
Nichel	1453	8,90	~ 0,01	1,24	7,6	− 0,25

28 - 20 Presenza in natura

Il ferro, per quanto riguarda la sua diffusione in natura, occupa il quarto posto, dopo *O* (50%), *Si* (27%), *Al* (8,5%); la presenza del ferro nelle meteoriti, in percentuali spesso assai elevate, indica che questo elemento è assai diffuso anche fuori del nostro pianeta.

I minerali di ferro più importanti sono gli ossidi: Fe_2O_3 *(ematite)*, Fe_3O_4 *(magnetite)*, *FeOOH (limonite)*; assai diffusi sono anche silicati, solfuri, ed il carbonato $FeCO_3$ *(siderite)*.

Assai meno diffuso del ferro è il nichel (tab. 5) che per lo più si trova in natura combinato con *S, As, Sb* (NiS, $NiAs$, $NiAs_2$, $NiAsS$, $NiSbS$); i minerali più importanti dal punto di vista industriale sono la *garnierite* (silicati di *Ni* e *Mg* di varie composizioni) e le *pirrotiti* (solfuri di *Fe* contenenti normalmente fino al 3 ÷ 4% di *Ni*); fra le pirrotiti è importante la *pentlandite* che può contenere più del 20% di nichel. Nichel si trova quasi regolarmente, in lega col ferro, nelle meteoriti.

28 - 21 Estrazione del ferro e fabbricazione della ghisa e degli acciai

Piccole quantità di ferro purissimo possono prepararsi in laboratorio per deposizione catodica, elettrolizzando soluzioni contenenti sali ferrosi, o per riduzione a caldo, con H_2, di *FeO* purissimo ottenuto per decomposizione di opportuni sali ossigenati del ferro (ad es. ossalato).

La produzione industriale del ferro e degli acciai, stimata sul mezzo miliardo di tonnellate annue nel mondo, costituisce la più importante delle industrie metallurgiche *(siderurgia)* ([27]).

Tale produzione può essere considerata scissa in due fasi successive:

a) riduzione mediante coke del minerale ferroso in altoforno: si ottiene ferro impuro *(ghisa)* contenente *C* (~ 4%) ed altre impurezze (principalmente *P, Si, Mn,* complessivamente ~ 3%);

b) trattamenti metallurgici della ghisa per la fabbricazione degli acciai.

Esaminiamo ora con qualche dettaglio le operazioni corrispondenti ai punti a) e b).

Fabbricazione della ghisa

Il minerale di ferro ([28]), costituito da ossidi ferrici contenenti ganga (di norma silicea), addizionato (per la ragione che si vedrà nel seguito) di una

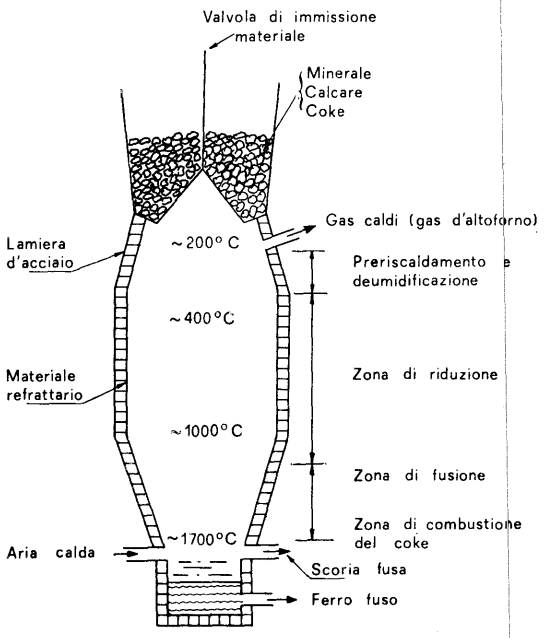


Fig. 3 — Schema di altoforno.

([27]) Parola di etimologia greca: σίδηρος (ferro) ed ἔργον (lavorazione).

([28]) Tali minerali contengono da circa 25% di ferro (minerali *poveri*) fino ad oltre il 45% (minerali *ricchi*).

opportuna quantità di calcare, viene introdotto nell'altoforno assieme al coke necessario alla sua riduzione ([29]).

L'altoforno (fig. 3) è costituito da una torre di materiale refrattario rivestita esternamente di acciaio la cui altezza può raggiungere i *35 metri* ed il cui diametro, nel punto di massima larghezza, è di circa *9* metri; gli altiforni hanno funzionamento continuo (possono restare accesi anche per anni) ed uno di essi può produrre dalle 1000 alle 2000 tonnellate di ghisa al giorno.

Nella parte bassa dell'altoforno (fig. 3), che è riempito con strati alternati di minerale ferroso e di coke, arriva in quantità opportuna aria riscaldata a *700 ÷ 800 °C*, talvolta arricchita di ossigeno, che provoca la combustione del coke, con formazione di *CO* ([30]), portando la temperatura della zona a valori di circa *1700 °C*. Il gas ad alta temperatura (costituito essenzialmente da *CO* e dall'N_2 dell'aria) sale lungo l'altoforno, riscalda la massa, ed il *CO* riduce l'ossido di ferro secondo la reazione

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2\uparrow \qquad (\Delta H \cong -6\ Kcal) \qquad (10)$$

Nella (10) non tutto l'ossido di carbonio viene impiegato nella riduzione, e una parte di esso fuoriesce dall'altoforno ([31]).

La riduzione degli ossidi ferrici è meno semplice di quanto appaia dalla (10), ed avviene per stadi, secondo varie reazioni, come ad es.:

$$\begin{array}{c} 3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2\uparrow \\ 2Fe_3O_4 + 2CO \rightarrow 6FeO + 2CO_2\uparrow \\ 6FeO + 6CO \rightarrow 6Fe + 6CO_2\uparrow \\ \hline 3Fe_2O_3 + 9CO \rightarrow 6Fe + 9CO_2\uparrow \end{array} \qquad (11)$$

([29]) Sia il minerale che il coke vengono portati a pezzature ben determinate; il rapporto in peso minerale/coke è di 2 ÷ 2,5/1; per ogni tonnellata di ferro prodotto viene consumato da 0,8 ad 1 tonnellata di coke.

([30]) Si ricordi che nella combustione del carbone ad alta temperatura *(> 1000 °C)* si ottiene praticamente solo *CO*; a tale temperatura infatti l'equilibrio $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ è spostato fortemente verso destra [24-5].

([31]) Il *gas di altoforno,* che fuoriesce dalla parte superiore, ha la seguente composizione media; 60% N_2; 24% *CO*; 12% CO_2; 4% H_2 ed altre specie gassose. L'elevato contenuto in *CO* consente l'impiego del *gas d'altoforno* come combustibile.

La reazione somma delle (11) $(Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2)$ è appunto la (10).

Va ancora notato che a temperature dell'ordine dei *1000 °C* ha luogo anche la riduzione diretta degli ossidi di ferro da parte del carbone, ad es.:

$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO\uparrow \qquad (\Delta H = \sim 117\ Kcal)$$

Tale reazione è endotermica $(\Delta H > 0)$ mentre la reazione di riduzione operata dal *CO*, (10), è esotermica; si opera pertanto in modo da favorire la riduzione mediante *CO* e da ostacolare la riduzione diretta, per non provocare abbassamenti locali di temperatura.

E' anche importante considerare che la CO_2 che si forma (secondo le (11)) nelle zone più basse (e più calde) dell'altoforno, nel suo cammino ascensionale reagisce ancora con carbone (finché la temperatura si mantiene sui *1000 °C*) formando di nuovo *CO* $(CO_2 + C \rightleftarrows 2CO)$ che prosegue nella sua azione riducente (sempre secondo le (11)).

Nella zona più calda dell'altoforno il ferro fonde e si raccoglie nella parte più bassa, dove viene canalizzato verso l'esterno.

Contemporaneamente alla riduzione degli ossidi di ferro, la ganga silicea reagisce con *CaO* (proveniente dalla decomposizione del calcare aggiunto: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) dando scoria di silicato di calcio $(CaSiO_3)$ che fonde $(\sim 1500\ °C)$, galleggia sul ferro fuso di cui è assai meno densa e viene anche essa canalizzata verso l'esterno ([32]).

Il *Fe* ottenuto dall'altoforno è impuro essenzialmente per carbonio (3,5 ÷ 4,5%), silicio (1 ÷ 4%), fosforo (0,1 ÷ 2%), zolfo (0,05 ÷ 0,1%), manganese (0,2 ÷ 1,5%) e costituisce la *ghisa*; se esso viene raffreddato lentamente la quasi totalità del carbonio disciolto si separa sotto forma di grafite e si ha la *ghisa grigia*; se viene raffreddato rapidamente si separa sotto forma di cristallini di carburo di ferro Fe_3C *(cementite)* e si ha la *ghisa bianca*. In pratica i tipi di ghisa prodotti sono in gran numero, diversi per composizione e/o per i trattamenti termici subiti; essi vengono usati in fonderia (fabbricazione di pezzi *gettati*), ma principalmente nella produzione dell'acciaio.

([32]) Durante il funzionamento l'altoforno tende a vuotarsi perché il coke brucia ed il minerale viene eliminato come ferro fuso e scoria fusa; nuove cariche di materiale vengono perciò introdotte con regolata intermittenza, sì da mantenere l'altoforno costantemente carico.

Fabbricazione dell'acciaio

L'acciaio è una lega di ferro e di carbonio con contenuto di carbonio compreso di norma fra 0,1 e 1%, che al contrario della ghisa (fragile e non adatta alle lavorazioni meccaniche) è malleabile e lavorabile a caldo e a freddo. All'aumentare del tenore di *C* l'acciaio diventa sempre meno duttile e sempre più resistente alla trazione e alla compressione, ed è così possibile disporre di una ampia gamma di acciai alle cui diverse proprietà corrisponde una grande varietà di impieghi.

Sono in uso processi diversi per la fabbricazione dell'acciaio a partire dalla ghisa (processo Bessmer, Martin-Siemens etc.), sui quali però non ci soffermiamo; essi consistono tutti nella preventiva eliminazione delle impurezze della ghisa (per combustione con aria o con ossigeno) e nella successiva aggiunta delle quantità di elementi necessari per ottenere il tipo di acciaio desiderato.

Per la fabbricazione di *acciai speciali* vengono aggiunte le necessarie quantità di metalli che debbono formare lega (*Ni, Cr, Mn, V, Mo, Co* etc.): ricordiamo, fra gli acciai speciali, soltanto gli *acciai inossidabili,* contenenti nichel e cromo ([33]).

Grande influenza sulle proprietà degli acciai (e delle ghise) hanno i trattamenti termici *(tempere)* cui essi vengono assoggettati: se ad es. una barra di acciaio con contenuto ~ 1% di carbonio viene riscaldata ad elevata temperatura e poi riportata a temperatura ambiente lentamente, l'acciaio ottenuto è poco duro e molto duttile; se il raffreddamento viene invece condotto rapidamente (ad es. per immersione in un bagno d'olio) si ottiene acciaio duro, fragile, non duttile.

Il campo di temperatura in cui si opera il raffreddamento e la velocità di questo consentono di impartire ad un acciaio di determinata composizione proprietà meccaniche assai diverse.

Le ragioni per cui nell'acciaio il tenore in carbonio, i trattamenti di tempera e le proprietà meccaniche sono strettamente legati, possono essere intuite in base alle seguenti semplici e schematiche considerazioni:

a) il carbonio è presente nell'acciaio come cementite Fe_3C, solubile nel ferro solo ad alta temperatura;

([33]) Un acciaio inossidabile assai usato è il cosiddetto *acciaio 18-8,* contenente il 18% di *Cr*, l'8% di *Ni* ed il 74% di ferro.

b) raffreddando lentamente un acciaio la cementite che era in soluzione si separa in cristalli tanto più grandi quanto più lento è il raffreddamento; se questo invece è rapido, si formano un gran numero di cristalli piccolissimi.

Questi cristalli sono situati fra i piani cristallini del ferro, e si comprende come il loro numero e le loro dimensioni, influenzando la possibilità di scorrimento di questi piani fra loro, influenzino anche [2-18] le proprietà meccaniche del metallo.

28 - 22 Estrazione del nichel

La preparazione metallurgica del nichel è piuttosto complessa perché i suoi minerali contengono impurezze (come *Fe, Co, Cu*) eliminabili solo con difficoltà.

Schematicamente essa consiste nel trasformare prima il solfuro di nichel, che costituisce il minerale più diffuso, in ossido (arrostimento del solfuro con aria) e nel ridurre poi, a caldo, fuori del contatto dell'aria, l'ossido con carbone:

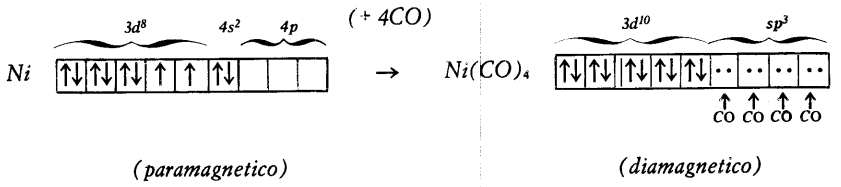
a) $$2NiS + 3O_2 \rightarrow 2NiO + 2SO_2\uparrow$$

b) $$NiO + C \rightarrow Ni + CO\uparrow$$

Il nichel così ottenuto viene successivamente purificato per via elettrolitica oppure mediante un particolare processo detto *al carbonile,* basato sulla proprietà che ha il nichel di reagire (a $\sim 50\,^{o}C$ e a pressione atmosferica) con ossido di carbonio dando un composto volatile ($t_{eb} = 43\,^{o}C$), il nicheltetracarbonile $Ni(CO)_4$ ([34]).

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4\uparrow \qquad (12)$$

([34]) $Ni(CO)_4$ è un complesso tetraedrico (ibridizzazione sp^3), diamagnetico, del Ni zerovalente:



Nella purificazione industriale del nichel (processo Mond), il nichel impuro viene trattato con CO nelle condizioni sperimentali necessarie per la formazione di $Ni(CO)_4$, che successivamente, riscaldato a $\sim 200\ ^oC$, si decompone e dà CO (che torna in ciclo) ed Ni assai puro (99,95% ÷ 99,99%).

28-23 Comportamento chimico del ferro e di alcuni suoi composti

I numeri di ossidazione con i quali il Fe si presenta più comunemente nei suoi composti sono +2 e +3; ricorderemo però anche l'esistenza del ferro con numero di ossidazione 6.

Come Fe^{2+} il ferro ha comportamento decisamente metallico e dà *sali ferrosi*; come Fe^{3+} ha ancora comportamento metallico e dà *sali ferrici,* ma in soluzioni concentratissime di alcali forti *(NaOH),* il Fe (III) si comporta da nonmetallo, dando ferriti:

$$Fe_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2FeO_2^- + H_2O$$

Ossidando elettroliticamente una soluzione (alcalina) di ferrito, all'anodo si formano ferrati nei quali il ferro ha numero di ossidazione +6 e si comporta da non metallo:

$$FeO_2^- + 4OH^- \rightarrow FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3e$$

I ferriti per idrolisi danno idrossido ferrico

$$FeO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3\downarrow + OH^-$$

I ferrati, che sono forti ossidanti in ambiente acido,

$$FeO_4^{2-} + 8H_3O^+ + 3e \rightleftarrows Fe^{3+} + 12H_2O \qquad (E_0 \cong 1{,}9\ V)$$

in soluzione acquosa scompongono H_2O dando ossigeno ed idrossido ferrico ([35]).

Le soluzioni di sali ferrosi vengono ossidate dall'ossigeno dell'aria (nota 43

([35]) Si ricordi infatti che l'E_0 di ossidazione dell'H_2O ad O_2 vale $E_0 \cong 1{,}23\ V$ (tab. 1 di [14-14]).

di [15-16]) a sali ferrici ([36]), secondo quanto prevedibile in base ai seguenti potenziali standard:

$$E_{0_{Fe^{2+}/Fe}} = -0{,}42\ V\ ; \qquad E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = 0{,}771\ V$$

$$E_{0_{O_2+4H_3O^+/6H_2O}} = 1{,}229\ V$$

Fra i composti del ferro ricordiamo ancora:

$Fe(OH)_2$ ed $Fe(OH)_3$ assai poco solubili, che si ottengono alcalinizzando soluzioni di sali ferrosi o ferrici e che trattati con acidi danno i relativi sali ([37]);

$FeCl_2$ che può prepararsi trattando Fe con acido cloridrico

$$Fe + 2H_3O^+ + 2Cl^- \rightarrow Fe^{2+}(Cl^-)_2 + 2H_2O + H_2\uparrow$$

ed $FeCl_3$ che si prepara riscaldando Fe in atmosfera di cloro

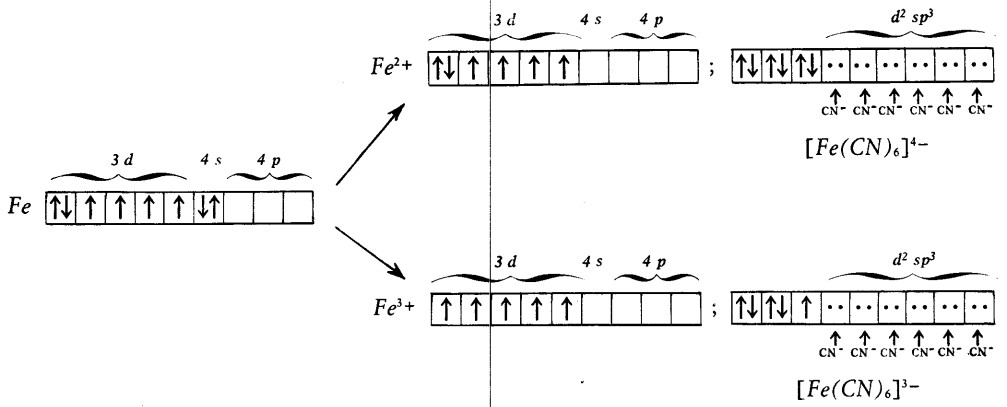
$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow Fe_2Cl_6$$

In soluzione $FeCl_2$ ed $FeCl_3$ danno rispettivamente ioni Fe^{2+} e ioni Fe^{3+} idratati; ma allo stato solido hanno carattere covalente, particolarmente $FeCl_3$ che è addirittura dimero (Fe_2Cl_6).

Gli ioni Fe^{2+} e gli ioni Fe^{3+} formano un gran numero di complessi, di norma ottaedrici: ricordiamo fra questi $[Fe(CN)_6]^{4-}$, *ione ferrocianidrico,* diamagnetico, e $[Fe(CN)_6]^{3-}$, *ione ferricianidrico,* paramagnetico, ambedue ibridizzati d^2sp^3:

([36]) I cosiddetti inchiostri blu-neri contengono per lo più tannato ferroso e un colorante blu; all'aria lo ione Fe^{2+} viene ossidato ad Fe^{3+} ed il tannato ferrico che si forma è nero ed insolubile.

([37]) Ad es. volendo preparare solfato ferrico da cloruro ferrico, si alcalinizza la soluzione di $FeCl_3$ e precipita $Fe(OH)_3$ che viene separato per filtrazione; sciogliendo poi $Fe(OH)_3$ in acido solforico, si ottiene una soluzione di solfato ferrico: $(FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + Fe(OH)_3\ ;\ 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O)$. Se analoga preparazione si fosse voluta condurre con sale ferroso, sarebbe stato necessario operare fuori del contatto dell'aria, ad esempio in atmosfera di azoto, per evitare la parziale ossidazione del composto ferroso a ferrico.



ambedue questi complessi sono assai stabili:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^- \qquad (K_{inst}^{(25\ °C)} \cong 10^{-35})$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^- \qquad (K_{inst}^{(25\ °C)} \cong 10^{-42})$$

Il ferro, come il nichel, è in grado di reagire con ossido di carbonio dando carbonili nei quali è zerovalente (v. nota 34): ad es.

$$Fe + 5CO \xrightarrow[(\sim 200\ °C)]{(150 \div 250\ atm.)} Fe(CO)_5$$

Il ferropentacarbonile è un liquido colorato in giallo che bolle a *102,7 °C*, e che a temperature più elevate si decompone dando ossido di carbonio e ferro purissimo.

28 - 24 Comportamento chimico del nichel e di alcuni suoi composti

Negli usuali sali il nichel compare con numero di ossidazione +2 (ad es. $NiCl_2$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ etc.); può però manifestare, nei suoi composti, anche i numeri di ossidazione +6, +4, +1, 0.

Trattando NiO con un *fuso* di KNO_3 e KOH, Ni^{2+} viene ossidato a Ni^{6+}, e si ottiene nichelato di potassio:

$$NiO + 2KNO_3 + 2KOH \rightarrow K_2NiO_4 + 2KNO_2 + H_2O\uparrow$$

I nichelati sono ossidanti assai forti

$$NiO_4^{2-} + 8H_3O^+ + 4e \rightleftarrows 12H_2O + Ni^{2+} \qquad (E_0 = 1{,}8\ V)$$

e non sono stabili in soluzione acquosa, ove si riducono a Ni^{2+}, ossidando H_2O ad O_2.

Oltre l'ossido NiO, è noto un ossido Ni_2O_3, il quale però è assai probabile sia una miscela di NiO ed NiO_2 (nota 37 di [15-14]); NiO_2 è stabile in ambiente alcalino

$$NiO_2 + 2H_2O + 2e \rightleftarrows Ni(OH)_2 + 2OH^- \qquad (E_0 = 0{,}49\ V)$$

ma non in ambiente acido, in cui ossida l'acqua riducendosi a ione Ni^{2+}

$$NiO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows Ni^{2+} + 6H_2O \qquad (E_0 = 1{,}68\ V)$$

Il nichel, come il ferro, forma un gran numero di complessi, in alcuni dei quali compare con numero di ossidazione $+1$ $(K_2[Ni(CN)_3])$ e zero $(K_4[Ni(CN)_4]$ ([38]); questi complessi non sono stabili e tendono a trasformarsi nel complesso stabile del Ni^{2+} $K_2[Ni(CN)_4]$ $(K_{inst} = 1 \cdot 10^{-22})$.

Il nichel, come si è visto [28-22], dà luogo, con CO a $\sim 50\ °C$ e a pressione atmosferica, alla formazione di nicheltetracarbonile $Ni(CO)_4$.

28 - 25 Usi del ferro, del nichel, e di alcuni loro composti

Ferro

Per quanto riguarda gli innumerevoli usi del ferro e delle sue leghe ricordiamo che la ghisa ($\sim 1{,}5 \div 4\%\ C$) è usata per la fabbricazione di pezzi di *fusione* e l'acciaio ($\sim 0{,}1 \div 1\%\ C$) per la fabbricazione di lamine, barre, travi, rotaie, tubi, tondino, filo ecc.

Vastissimo è il campo di applicazione degli acciai speciali, dei quali ricordiamo:

([38]) $K_2[Ni(CN)_3]$ si prepara per riduzione con amalgama di potassio di $K_2[Ni(CN)_4]$ in soluzione acquosa; $K_4[Ni(CN)_4]$ si prepara sciogliendo $K_2[Ni(CN)_4]$ in una soluzione di potassio in ammoniaca liquida [25-6].

gli acciai al cromo, tungsteno, vanadio, che hanno la proprietà di mantenere invariata la loro durezza anche al calor rosso, e che vengono usati per la fabbricazione di utensili destinati a lavorazioni meccaniche ad alta velocità (ove c'è forte sviluppo di calore per attrito);

gli acciai inossidabili (al cromo, nichel) usatissimi nella tecnologia degli impianti chimici, ed entrati anche nell'uso familiare (particolarmente il già *citato acciaio 18-8*: nota 33);

gli acciai al silicio: con contenuto di silicio compreso fra 2,5 e 4% hanno una elevata permeabilità magnetica e vengono usati per la costruzione di lamierini per dinamo e trasformatori; con contenuto di silicio compreso fra 1 e 2,5% hanno proprietà elastiche e vengono usati per la costruzione di molle; con elevato contenuto di silicio ($>$ 15%) tali acciai acquistano elevata resistenza all'attacco chimico e vengono usati per costruzione di pompe, tubi etc. per impianti chimici (questi acciai con elevate percentuali di silicio sono più *ghise al silicio* che *acciai al silicio*; essi non possono essere forgiati o laminati ed i *pezzi* vengono fabbricati per fusione);

gli acciai al nichel, fra i quali assai noto l'*Invar* (36% *Ni*) che per il suo bassissimo coefficiente di dilatazione è usato nella costruzione di pendoli, di scale graduate, di parti di apparecchi di precisione etc.

Gli usi del ferro puro sono limitati; esso è usato come catalizzatore in importanti processi industriali fra i quali ricordiamo la sintesi dell'ammoniaca.

Fra i composti del ferro di importanza industriale ricordiamo $Fe(CO)_5$ che interessa, come si è visto, la fabbricazione del ferro purissimo; Fe_2O_3 usato come abrasivo *(rossetto)* e come pigmento rosso; $FeSO_4$ impiegato nella fabbricazione di inchiostri e coloranti neri per fibre; $Fe_2(SO_4)_3$ ed $Fe(NO_3)_3$ usati come mordenti (nota 27 di [23-7]) in tintoria; $K_4[Fe(CN)_6]$ impiegato nella preparazione del ferrocianuro ferrico $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ *(blu di Prussia)* usato come pigmento; $FeCl_3$ impiegato come prodotto di partenza per la preparazione di molti sali di ferro e come emostatico per la sua proprietà di coagulare proteine, etc.

Nichel

Per quanto riguarda gli usi del nichel, l'impiego principale di esso è nelle leghe con altri metalli, alcune delle quali sono state ricordate a proposito del ferro ed altre a proposito del rame [28-11]. Aggiungiamo che le leghe nichel - cromo sono impiegate nella fabbricazione di fili e piattine ad elevata resistenza

elettrica ed elevato punto di fusione, usati per resistenze riscaldanti in forni, stufe etc. (il *Nicrome*, una delle leghe al *Ni—Cr* più usate, ha composizione ~ 60% *Ni*, ~ 16% *Cr*, ~ 24% *Fe*, ~ 7% *C*, e fonde a ~ *1350 °C*).

Assai note sono anche le *leghe monel* per conio (60 ÷ 70% *Ni*, 25 ÷ 35% *Cu*, 1 ÷ 3% *Fe* e piccole quantità di *Si*, *Mn*, *C*).

Nichel puro finemente diviso, che assorbe idrogeno (10 ÷ 15 volte il proprio volume a condizioni ambiente), è usato come catalizzatore in un gran numero di processi organici di idrogenazione (ad es. di grassi insaturi).

Sali di nichel vengono impiegati come coloranti nell'industria della ceramica e come elettroliti (particolarmente il solfato di nichel e ammonio, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) nei *bagni* di nichelatura.

* * *

Seguono ora quattro elementi *Ti*, *Cr*, *Mn*, *Pt* che, come è stato detto, pur presentando molte proprietà simili (quelle di tutti i metalli di transizione) differiscono sufficientemente nel loro comportamento chimico da giustificarne la trattazione separata.

28 - 26 Comportamento chimico del titanio e di alcuni suoi composti

Dati chimico-fisici del titanio: $t_{\text{fusione}} = 1675\ °C$; $d_{g/cc} = 4{,}5$; presenza in natura ~ 0,42%; 1° potenziale ionizz. *6,80 eV*; configurazione elettronica esterna $3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$.

In natura esistono grandi quantità di biossido di titanio (TiO_2), ma per lo più in uno stato tanto disperso da non presentare interesse industriale; si trovano però anche giacimenti di TiO_2 cristallino, che prende nomi diversi a seconda della forma cristallina sotto cui si presenta (*rutilo, anatasio* etc.). Altri minerali di titanio, industrialmente sfruttabili, sono la *ilmenite* (titanato di ferro, $FeTiO_3$) e la *titanite* (titanato di calcio, $CaTiO_3$).

La preparazione industriale del titanio dai suoi minerali è piuttosto complessa perché il *Ti* reagisce con i normali riducenti dei processi metallurgici (*C*, *Al*) e, ad elevata temperatura, anche con l'azoto dell'aria.

Fra i numerosi metodi per la produzione industriale del titanio ricordiamo quello che consiste nel trattare biossido di titanio e coke a ~ *600 °C* in presenza

di Cl_2, con formazione di $TiCl_4$ che viene poi ridotto a titanio metallico mediante Mg fuso, a $\sim 850\ ^oC$ e in atmosfera di argon:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4\uparrow + 2CO\uparrow \qquad (\sim 600\ ^oC)$$

$$TiCl_{4\,(gas)} + 2Mg_{(liq.)} \rightarrow Ti_{(sol.)} + 2MgCl_{2\,(liq.)} \qquad (\sim 850\ ^oC)$$

Il titanio nei suoi composti ha numero di ossidazione $+4$ (è il più frequente), $+3$ e $+2$.

TiO_2 reagisce con KOH fuso dando titanati e con acido solforico concentrato dando sali di titanio:

$$TiO_2 + 2KOH \rightarrow K_2TiO_3 + H_2O\uparrow$$

$$TiO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Poiché però lo ione Ti^{4+} non esiste libero per l'elevato campo elettrico che lo circonda (dovuto alla sua elevata carica elettrica e alle sue piccole dimensioni) i sali del Ti (IV) in soluzione acquosa si idrolizzano dando sali di *titanile* (titanile è lo ione TiO^{2+}) e poi TiO_2:

$$Ti(SO_4)_2 + 3H_2O \rightleftarrows TiO^{2+}SO_4^{2-} + 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$TiO^{2+}SO_4^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows TiO_2\downarrow + 2H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Composti del Ti (III) si ottengono da composti solubili del Ti (IV) per riduzione, ad esempio elettrolitica, fuori del contatto dell'aria, ed hanno proprietà riducenti:

$$TiO^{2+} + 2H_3O^+ + e \rightleftarrows 3H_2O + Ti^{3+} \qquad (E_0 \cong 0{,}1\ V)$$

Composti del Ti (II) possono ottenersi riducendo composti del titanio (IV) ad es. con amalgama di sodio, sempre fuori del contatto dell'aria, e sono forti riducenti.

Notiamo che non è possibile depositare Ti per via elettrolitica da soluzioni acquose contenenti composti del titanio; quale che sia il numero di ossidazione del titanio presente in soluzione all'inizio dell'elettrolisi, la riduzione non porta a Ti, ma si arresta a Ti^{2+}, perché il potenziale della coppia Ti^{2+}/Ti (E_0 =

$= -1{,}63\ V$) è tanto negativo che al catodo, in luogo della riduzione $Ti^{2+} \rightarrow Ti$ si ha sviluppo di idrogeno ($2H_3O^+ + 2e \rightarrow 2H_2O + H_2$).

L'importanza del titanio è andata aumentando assai rapidamente nell'ultimo decennio non soltanto per la sua elevatissima resistenza alla corrosione, ma perché esso è entrato in pieno nella fabbricazione degli acciai; si consideri, ad esempio, che esistono acciai al titanio che a parità di proprietà meccaniche con certi tipi di acciai inossidabili hanno densità che sono anche del 40% più basse. Il titanio è destinato ad acquistare sempre maggiore importanza nelle costruzioni aeronautiche, automobilistiche, navali, in quelle di impianti chimici e, in linea di massima, in tutte le tecnologie metallurgiche.

$TiCl_4$ (insieme a composti alluminio-organici) viene usato nella preparazione di catalizzatori impiegati per particolari polimerizzazioni a bassa temperatura dell'etilene e del propilene (fabbricazione del polietilene e del polipropilene [30-35] [30-36]).

28 - 27 Comportamento chimico del cromo e di alcuni suoi composti

Dati chimico-fisici del cromo: $t_{\text{fusione}} = 1890\,°C$; $d_{g/cc} = 7{,}20$; presenza in natura $\sim 0{,}02\%$; 1° potenziale di ionizzazione $= 6{,}8\ eV$; configurazione elettronica esterna $3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s$.

Il minerale più importante del cromo è la *cromite* ($FeO \cdot Cr_2O_3$); abbastanza diffusa è anche la *crocoite* ($PbCrO_4$; cromato di piombo).

Il cromo può essere estratto dai suoi minerali o sotto forma di lega ferro-cromo, o come elemento puro.

Se si considera che più dell'80% del cromo prodotto è destinato alla fabbricazione di acciai al cromo, e che l'estrazione del cromo come ferrolega è assai più economica di quella del cromo come elemento, si comprende perché più dell'80% del cromo prodotto lo sia sotto forma di ferrolega; cromite e carbone vengono riscaldati al forno elettrico e i metalli *Fe, Cr,* fusi danno la predetta lega ferro-cromo:

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C \rightarrow \underbrace{Fe + 2Cr}_{lega} + 4CO\uparrow$$

La preparazione del cromo puro è invece assai più laboriosa: la cromite viene riscaldata con Na_2CO_3 fuso ($1100 \div 1300\,°C$) in presenza di eccesso di aria

$$4FeO \cdot Cr_2O_3 + 7O_2 + 8CO_3^{2-} \rightarrow 8CrO_4^{2-} + 2Fe_2O_3 + 8CO_2\uparrow \quad (13)$$

Il cromo contenuto nell'ossido (numero di ossidazione 3) viene ossidato a cromato (numero di ossidazione 6) che viene poi portato in soluzione con acqua; la soluzione di cromato di sodio (Na_2CrO_4) viene poi ridotta con SO_2

$$2CrO_4^{2-} + 3SO_2 + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3SO_4^{2-}$$

e si ottiene un precipitato di idrossido di cromo, che riscaldato perde acqua e dà Cr_2O_3 puro:

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

Per riduzione con alluminio dell'ossido di cromo così ottenuto si ottiene cromo:

$$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Cr + 130\ Kcal$$

Cromo purissimo può essere ottenuto per elettrolisi di soluzioni di $CrCl_3$ oppure riducendo $CrCl_3$ o Cr_2O_3 purissimi con calcio sciolto in cloruro di calcio fuso:

$$2CrCl_3 + 3Ca \rightarrow 3CaCl_2 + 2Cr$$

Il cromo è un metallo che si passiva fortemente per formazione di un aderentissimo e compattissimo velo superficiale di ossido Cr_2O_3 assai poco reattivo [15-16]; cromo purissimo finemente suddiviso (ottenuto ad es. per distillazione sotto vuoto di amalgama di cromo) posto a contatto dell'aria a temperatura ambiente brucia violentemente (è *piroforico*) dando Cr_2O_3 ($\Delta H_f^0 = -269$ *Kcal*) e mettendo così in evidenza la sua tendenza ad ossidarsi superficialmente.

* * *

Accenneremo ai composti del cromo con numero di ossidazione 2 (comportamento metallico), 3 (comportamento anfotero), 6 (comportamento nonmetallico); con altri numeri di ossidazione il cromo esiste solo sotto forma di complessi.

Composti con numero di ossidazione 2

Il valore dei potenziali standard $E^0_{Cr^{3+}/Cr^{2+}} = -0{,}41\ V$, $E^0_{Cr^{2+}/Cr} = -0{,}91\ V$, mostrano che il Cr (II) ha spiccate caratteristiche riducenti:

soluzioni acquose di sali cromosi si ossidano assai rapidamente all'aria, con formazione di sali cromici; l'ossidazione è resa evidente dal cambiamento di colore della soluzione che passa da blu (colore dello ione idratato Cr^{2+}) a verde violaceo (colore dello ione idratato Cr^{3+}). Il gorgogliamento attraverso soluzioni di sali cromosi è un metodo usato frequentemente in laboratorio per eliminare tracce di ossigeno da altri gas (ad es. da N_2, H_2).

Composti del Cr (II) si ottengono riducendo con idrogeno nascente (ottenuto ad es. da $Zn + HCl$, o da amalgama di sodio), fuori del contatto dell'aria, soluzioni di composti di cromo con numero di ossidazione superiore.

E' preferibile operare con amalgama di sodio, cioè in ambiente alcalino,

$$Hg_xNa + H_2O \rightarrow xHg + Na^+ + OH^- + \tfrac{1}{2}H_2^* \quad (^{39})$$

$$Cr^{3+} + OH^- + \tfrac{1}{2}H_2^* \rightarrow Cr^{2+} + H_2O$$

piuttosto che in ambiente acido

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O + H_2^*$$

$$2Cr^{3+} + H_2^* + 2H_2O \rightarrow 2Cr^{2+} + 2H_3O^+$$

onde diminuire il potenziale redox della coppia $2H_3O^+/H_2$ ed evitare l'ossidazione dello ione Cr^{2+} da parte dello ione H_3O^+:

$$2Cr^{2+} + 2H_3O^+ \rightarrow 2H_2O + 2Cr^{3+} + H_2\uparrow$$

Composti del cromo con numero di ossidazione 3

Sono stabili ed hanno comportamento anfotero, dando sali di cromo con acidi, ad es.

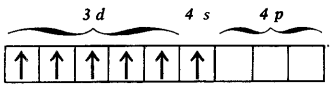
$$Cr(OH)_3 + 3H_3O^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 6H_2O \qquad (14)$$

e cromiti con basi, ad es.

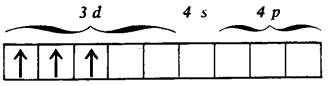
$$Cr(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons CrO_2^- + 2H_2O$$

(39) L'asterisco di H_2^* sta ad indicare che trattasi di idrogeno nascente [19-5].

Lo ione Cr^{3+} ha grande tendenza a formare complessi ottaedrici $(d^2 sp^3)$:

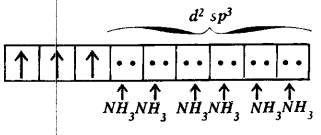


(Cr) ;



(Cr^{3+}) ;

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



e in soluzione acquosa esiste sempre come ione complesso (ad esemepio $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ([40]) anche se, come in (14), si usa scrivere semplicemente Cr^{3+}.

Composti del cromo (III) possono ottenersi non soltanto, come si è visto, per ossidazione di composti del Cr (II) ma anche per riduzione di composti del Cr (VI); ad esempio riducendo dicromato di potassio $(K_2Cr_2O_7)$ con idrogeno solforato, in presenza di acido solforico, si ottiene solfato di cromo $Cr_2(SO_4)_3$:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2S + 8H_3O^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 15H_2O + 3S\downarrow$$

Così pure può ottenersi Cr_2O_3 per decomposizione termica $(\sim 450\ ^oC)$ del dicromato di ammonio $(2Cr^{6+} \rightarrow 2Cr^{3+}\ ;\ 2N^{3-} \rightarrow 2N^0)$:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O\uparrow + N_2\uparrow$$

I sali del Cr (III) in soluzione acquosa si comportano da acidi deboli:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \quad (K^{(25^oC)} = 1{,}5 \cdot 10^{-4})$$

Composti del cromo con numero di ossidazione 6

Sono stabili, e possono prepararsi industrialmente ossidando cromiti (più

([40]) In una soluzione diluita di un sale di cromo (III) esiste lo ione $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$: aggiungendo, ad esempio, successive quantità di ioni Cl^-, da $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ si arriva fino a $[CrCl_6]^{3-}$ passando attraverso tutta la serie $[Cr(H_2O)_xCl_y]^{+3-y}$ (ove $x + y = 6$).

esattamente metacromiti) fusi in ambiente alcalino (Na_2CO_3) con O_2 dell'aria (13) o, in laboratorio, sostituendo all'O_2 dell'aria un nitrato alcalino:

$$2NaCrO_2 + Na_2CO_3 + 3NaNO_3 \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + CO_2 \uparrow$$

Cromati possono anche ottenersi per ossidazione anodica di composti del Cr (III).

L'acido cromico H_2CrO_4 esiste soltanto in soluzione acquosa, ma è possibile ottenere allo stato puro i suoi sali; lo ione CrO_4^{2-} (colorato in giallo) è tetraedrico (come lo ione SO_4^{2-}).

Nelle soluzioni acquose contenenti ioni CrO_4^{2-} esiste l'equilibrio

$$2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O \qquad (K^{(25°C)} = 4{,}2 \cdot 10^{14}) \qquad (15)$$

che porta alla formazione di ioni dicromici [41] $Cr_2O_7^{2-}$ (colorati in rosso) costituiti (come $S_2O_7^{2-}$) da due tetraedri uniti per un vertice mediante un atomo O.

La (15) mostra che acidificando la soluzione di un cromato si forma dicromato, e, naturalmente, che alcalinizzando la soluzione di un dicromato si ha la trasformazione inversa; ciò significa che ponendo indifferentemente in soluzione K_2CrO_4 oppure $K_2Cr_2O_7$, in ambiente acido ($pH < 5$) si hanno praticamente soltanto ioni $Cr_2O_7^{2-}$, ed in ambiente alcalino ($pH > 9$) praticamente soltanto ioni CrO_4^{2-}.

Cromati e dicromati solubili sono forti ossidanti in ambiente acido

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 21H_2O \qquad (E_0 = 1{,}33\ V)$$

ma non in ambiente alcalino

$$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftarrows Cr(OH)_3 \downarrow + 5OH^- \qquad (E_0 = -0{,}13\ V)$$

Poiché $K_2Cr_2O_7$ in soluzione acida è un forte ossidante e le sue soluzioni sono assai stabili, soluzioni di $K_2Cr_2O_7$ sono frequentemente usate come soluzioni

(41) Talvolta $Cr_2O_7^{2-}$ viene indicato, impropriamente, col nome di ione *bicromico,* e col nome di *bicromati* vengono indicati i suoi sali.

standard per titolazioni di ossidoriduzione: ad es. per titolazioni di sali ferrosi, di ioduri etc.

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H_3O^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 21H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H_3O^+ \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 3I_2 + 21H_2O$$

Acidificando fortemente con H_2SO_4 soluzioni concentrate di dicromato di potassio si separano cristalli (rossi) di anidride cromica CrO_3:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H_3O^+ \rightarrow 2CrO_3\downarrow + 3H_2O \quad (42)$$

L'anidride cromica perfettamente secca reagisce con acido cloridrico gassoso e secco, dando cloruro di cromile ([43]), un liquido rosso, denso *(d = 1,94)*, che bolle a *117 °C*,

$$CrO_3 + 2HCl \rightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

e che in acqua si idrolizza violentemente dando acido cromico ed acido cloridrico $(CrO_2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_2CrO_4 + 2HCl)$.

Usi del cromo e di alcuni suoi composti

Più dell'80% della produzione del cromo viene assorbita dalla fabbricazione di acciai speciali [28-21] e di alcune leghe non ferrose fra le quali ricordiamo le *stelliti* (*Cr* 10-40%; *Co* 35-80%; *W* 0-25%; *Mo* 0-10%), durissime, usate per la costruzione di utensili da taglio (per metalli), di piastre che vanno assoggettate ad altissime pressioni, etc.

Altro notevole impiego del cromo è rappresentato dalle cromature elettrolitiche, assai usate per la durezza e la resistenza alla corrosione del deposito di cromo.

([42]) La soluzione $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ in presenza di CrO_3 costituisce il *misto cromico* o *miscela cromica* che per le sue elevatissime proprietà ossidanti è usata per la pulitura a fondo di recipienti di vetro da ogni traccia di sostanze organiche o biologiche.

([43]) Il cloruro di cromile può considerarsi derivato dall'acido cromico $(OH)_2CrO_2$ per sostituzione dei due ossidrili acidi con due atomi $Cl(Cl_2CrO_2)$; in modo analogo [26-12] il cloruro di solforile Cl_2SO_2 può considerarsi derivato dall'acido solforico $(OH)_2SO_2$.

Fra i composti del cromo di più ampie applicazioni industriali ricordiamo:

$K_2Cr_2O_7$, usato nei bagni elettrolitici di cromatura e nella concia delle pelli *(concia al cromo)*; in questa $Cr_2O_7^{2-}$ ossida materiali organici della pelle, si riduce e precipita nell'interno dei tessuti come Cr_2O_3 o $Cr(OH)_3$ che danno morbidità alla pelle e servono come mordenti (nota 27 di [23-7]) per il successivo processo di colorazione;

CrO_3, $Cr_2(SO_4)_3$, usati essenzialmente nei bagni elettrolitici di cromatura; $Cr_2(SO_4)_3$ usato come mordente in tintoria, perché in soluzione si idrolizza dando $Cr(OH)_3$;

cromati di *Pb, Cd, Zn, Ba* (pigmenti gialli) e Cr_2O_3 (pigmento verde), usati tutti nell'industria delle vernici.

Sali di *Cr* (II) e composti del *Cr* (VI) sono usati in svariati processi chimici, i primi come riducenti, i secondi come ossidanti.

28 - 28 Comportamento chimico del manganese e di alcuni suoi composti

Dati chimico-fisici del manganese: $t_{\text{fusione}} = 1244°C$; $d_{g/cc} = 7{,}20$; presenza in natura: ~ 0,09%; 1° potenziale di ionizzazione = *7,4 eV*; conf. elettronica esterna: $3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$.

Il manganese, dopo il ferro, è il più diffuso dei metalli *pesanti*; manganese si trova disperso in bassissime percentuali in quasi tutti i terreni, e questa dispersione è provvidenziale perché il manganese è uno degli elementi essenziali per la vita delle piante.

Il minerale di *Mn* industrialmente più importante, per la frequenza e la consistenza dei suoi giacimenti, è la *pirolusite* (MnO_2); altri minerali, anche essi importanti, sono la *braunite* (Mn_2O_3), la *ausmanite* (Mn_3O_4), la *rodocrosite* ($MnCO_3$), la *auerite* (MnS_2).

Il manganese può essere preparato dai suoi ossidi seguendo due vie: o per riduzione del minerale ad alta temperatura con adatti riducenti, o per riduzione elettrochimica (processo più moderno).

Riduzione degli ossidi ad alta temperatura.

Tale riduzione può essere effettuata con carbone

$$MnO_2 + 2C \rightarrow Mn + 2CO\uparrow$$

ma in tal caso il *Mn* contiene *C* sotto forma di carburo di manganese (Mn_3C); se il manganese è destinato alla fabbricazione degli acciai speciali ciò non è dan-

noso, e anzi in tal caso si usa aggiungere all'ossido di *Mn* da ridurre, per lo più impuro per ossidi di ferro, altri ossidi di *Fe* in modo da ottenere, nella riduzione, una lega ferro-manganese (70 ÷ 80% *Mn*).

Per ottenere *Mn* puro la riduzione degli ossidi viene fatta con alluminio; poiché però la reazione fra MnO_2 ed *Al* è violentissima (si sviluppano ~ *142 Kcal* per grammoatomo di manganese ottenuto), si trasforma (per riscaldamento all'aria) MnO_2 in Mn_3O_4 e su questo si opera la riduzione (meno violenta: ~ *67 Kcal* per grammo atomo di *Mn* ottenuto):

$$3Mn_3O_4 + 8Al \rightarrow 4Al_2O_3 + 9Mn + 602\ Kcal$$

Il manganese può essere poi ulteriormente purificato per distillazione sotto vuoto (a ~ *1250 °C*).

Processo elettrolitico.

Gli ossidi superiori di manganese (MnO_2, Mn_3O_4) vengono prima ridotti ad *MnO* (a caldo in atmosfera di gas riducente, ad es. CH_4) e poi fatti reagire (finemente polverizzati) con H_2SO_4, ottenendo $MnSO_4$.

Tale riduzione è necessaria perché il *Mn* (IV) ha proprietà meno metalliche del *Mn* (II) ([44]), e quindi *MnO* reagisce con H_2SO_4 assai più rapidamente di quanto farebbero MnO_2, Mn_3O_4.

Ottenuto $MnSO_4$ si opera l'elettrolisi su soluzioni acquose concentrate di questo sale, ed al catodo si deposita *Mn* metallico.

Proprietà chimiche.

Il manganese allo stato metallico ha proprietà riducenti

$$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn \qquad (E_0 = -1{,}18\ V)$$

e decompone lentamente l'acqua con sviluppo di idrogeno; se finemente suddiviso è piroforico.

Trattato con acidi non ossidanti, anche diluiti, il manganese dà i rispettivi sali e sviluppa idrogeno:

$$Mn + 2H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + H_2\uparrow \qquad (16)$$

([44]) Sappiamo [28-1] che allorché un elemento presenta più stati di ossidazione, le sue proprietà metalliche sono tanto più nette quanto più basso è il numero di ossidazione.

Trattato con acidi ossidanti li riduce: così con H_2SO_4 ed HNO_3 dà, rispettivamente, SO_2 ed NO:

$$Mn + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 6H_2O + SO_2\uparrow$$

$$3Mn + 2NO_3^- + 8H_3O^+ \longrightarrow 3Mn^{2+} + 2NO\uparrow + 12H_2O$$

Il manganese brucia in atmosfera di fluoro o di cloro dando rispettivamente MnF_2, $MnCl_2$, e a $\sim 1200\ °C$ brucia anche in atmosfera di azoto dando nitruri (ad es. Mn_3N_2).

* * *

Fra i composti del manganese accenneremo soltanto a quelli in cui il Mn è presente con numeri di ossidazione 2, 4, 6, 7, che sono i più stabili ed i più numerosi. Con numero di ossidazione $+2$ il manganese ha comportamento metallico, con $+4$ ha comportamento anfotero, e con $+6$, $+7$ ha comportamento nonmetallico.

Composti del manganese con numeri di ossidazione 2 e 4

Con numero di ossidazione $+2$ il Mn è ionico e dà luogo a sali: questi si ottengono trattando Mn metallico (16) o ossido di manganese con acidi:

$$MnO + 2H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 3H_2O$$

In ambiente acido i sali di manganese (Mn^{2+}) sono assai stabili perché difficilmente possono essere ridotti $(E_{0_{Mn^{2+}/Mn}} = -1{,}18\ V)$ oppure ossidati $(E_{0_{MnO_2/Mn^{2+}}} = 1{,}23\ V)$; in ambiente alcalino invece precipita $Mn(OH)_2$ $(K_s^{(25\ °C)} = 2 \cdot 10^{-13})$ e questo viene ossidato a biossido di manganese già dall'ossigeno dell'aria $(E_{0_{MnO_2/Mn(OH)_2}} = -0{,}05\ V)$.

Il biossido di manganese (MnO_2) ha carattere anfotero anche se è assai poco reattivo sia nei riguardi di acidi che di basi; è più reattivo sotto forma idrata $Mn(OH)_4$, che con le basi si comporta da acido dando manganiti (ad es. Na_2MnO_3, metamanganito di sodio) e con gli acidi si comporta da base dando sali (ad es. $MnCl_4$) che però sono instabili e tendono a ridursi a sali del manganese bivalente $(MnCl_4 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow)$.

Composti del manganese con numeri di ossidazione 6 e 7

I manganati (Mn VI) possono prepararsi per ossidazione all'aria di MnO_2

in KOH fusa; l'ossidazione è però più completa se nel *fuso* è presente anche nitrato di potassio:

$$2KOH + MnO_2 + KNO_3 \rightarrow KNO_2 + K_2MnO_4 + H_2O$$

I manganati sono stabili soltanto in soluzione alcalina; in soluzione acida o neutra si disproporzionano in permanganati (Mn VII) e biossido di manganese (Mn IV) ([45]); nella disproporzione

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 4OH^- + MnO_2\downarrow \qquad (17)$$

si formano ioni OH^-, e all'aumentare della concentrazione di questi nella soluzione la reazione tende ad arrestarsi; se gli ioni OH^- vengono però neutralizzati con un acido (è sufficiente CO_2) la (17) viene spostata verso destra fino a diventare praticamente completa:

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O + 4CO_2 \rightarrow 2MnO_4^- + 4HCO_3^- + MnO_2\downarrow \qquad (18)$$

I permanganati, oltre che mediante la disproporzione (18), possono prepararsi per ossidazione anodica di manganati: la reazione dell'elettrodo è assai semplice: $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e$, e la soluzione vira dal colore verde (MnO_4^{2-}) al colore violetto (MnO_4^-).

Comportamento ossidoriduttivo del permanganato

Il permanganato è un forte agente ossidante, assai usato nelle titolazioni di ossidoriduzione, nelle quali esso si comporta, come abbiamo già avuto occa-

([45]) Questo comportamento si spiega in base ai valori dei potenziali dei sistemi redox impegnati nella reazione (18): il valore del potenziale dell'equilibrio redox

$$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-} \qquad (E_0 = 0{,}57\ V) \qquad (a)$$

nel quale non compaiono ioni H_3O^+ e ioni OH^-, non dipende dal pH della soluzione; invece il potenziale relativo all'equilibrio redox MnO_4^{2-} / MnO_2 è funzione di detto pH:

(ambiente alcalino) $$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^- \qquad (E_0 = 0{,}60\ V) \qquad (b)$$

(ambiente acido) $$MnO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftarrows MnO_2 + 6H_2O \qquad (E_0 = 2{,}26\ V) \qquad (c)$$

L'elevato valore dell'E_0 in ambiente acido fa sì che abbia luogo la disproporzione (18) nella quale MnO_4^{2-} riducendosi ad MnO_2 ossida MnO_4^{2-} ad MnO_4^-; in ambiente alcalino, invece, ove i valori dei potenziali (a) e (b) sono praticamente uguali, MnO_4^{2-} non tende a disproporzionarsi ed è stabile.

sione di accennare (nota 15 di [13-6]), in modo diverso a seconda che l'ossidazione avvenga in ambiente acido (caso più frequente) o alcalino: in ambiente acido $KMnO_4$ si riduce a sale di Mn^{2+}, in ambiente alcalino ad MnO_2.

Le cause di questo comportamento appaiono chiare se si esaminano i seguenti valori di potenziale:

(soluzione acida) (46)

$$MnO_4^- \overset{(0,57\ V)}{\rightleftarrows} MnO_4^{2-} \overset{(2,26\ V)}{\rightleftarrows} MnO_2 \overset{(1,23\ V)}{\rightleftarrows} Mn^{2+}$$

$$\uparrow \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{(1,51\ V)} \uparrow$$

(19)

(soluzione alcalina)

$$MnO_4^- \overset{(0,57\ V)}{\rightleftarrows} MnO_4^{2-} \overset{(0,60\ V)}{\rightleftarrows} MnO_2 \overset{(-0,05\ V)}{\rightleftarrows} Mn(OH)_2$$

$$\uparrow \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{(0,59\ V)} \uparrow$$

(46) A proposito delle (19) può farsi una importante osservazione di carattere generale, valida per ogni reazione redox che possa avvenire direttamente oppure attraverso uno o più stadi intermedi.

Consideriamo ad es. che la riduzione $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$, in ambiente acido, possa avvenire direttamente, con potenziale *1,51 V*, oppure attraverso le reazioni indicate coi potenziali indicati.

Vogliamo richiamare l'attenzione sul fatto che il valore dell'energia necessaria per una certa riduzione od ossidazione è indipendente dal cammino percorso dalla reazione (1° principio della termodinamica).

Ciò è facilmente verificabile nel caso nostro:

a) riduzione diretta $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$
passaggio di 5 elettroni, a *1,51 V*; energia in giuoco — *7,55 eV*

b) riduzione attraverso gli indicati stadi intermedi

$MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$	; 1 elettrone a *0,57 V*	*0,57 eV*
$MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$	; 2 elettroni a *2,26 V*	*4,52 eV*
$MnO_2 \rightarrow Mn^{2+}$	; 2 elettroni a *1,23 V*	*2,46 eV*
	energia totale	*7,55 eV*

Diamo ora alcuni esempi di come, in base a quanto sopra detto, sia possibile calcolare il valore del potenziale (incognito) di un certo equilibrio redox, noti i valori dei potenziali di altri opportuni equilibri redox nei quali compaiono le forme che costituiscono l'equilibrio considerato.

(segue)

In ambiente acido ogni riducente che è in grado di ridurre MnO_4^- ad MnO_4^{2-} potrà ovviamente portare tale riduzione fino a Mn^{2+}, perché i potenziali redox delle successive coppie sono maggiori del primo.

In ambiente alcalino, invece, alla riduzione $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ può seguire facilmente la riduzione $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2$ (avvengono a potenziali redox circa uguali), ma non quella $MnO_2 \rightarrow Mn(OH)_2$ ([47]) il cui potenziole redox è assai minore; aggiungiamo che in ambiente fortemente alcalino la riduzione di MnO_4^- può arrestarsi anche a MnO_4^{2-}, perché la successiva riduzione

$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftarrows MnO_2 + 4OH^- \qquad (E_0 = 0{,}60\ V)$$

è ostacolata dalla elevata a_{OH^-} che fa diminuire il valore del potenziale redox della coppia.

Il permanganato di potassio è assai usato per titolazioni redox e viene di norma impiegato in ambiente acido; in queste condizioni infatti $KMnO_4$ ha elevato potere ossidante, come risulta dalle (19), e presenta il vantaggio che alla riduzione $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ corrisponde un assai netto viraggio del colore della soluzione (viola (MnO_4^-) $\rightarrow$ quasi incolore (Mn^{2+})), che indica la fine della titolazione. In ambiente neutro o alcalino, invece, non solo $KMnO_4$ è meno

---

1° esempio. Noti i potenziali standard degli equilibri:

$$Cu \overset{0{,}521\ V}{\rightleftarrows} Cu^+ \overset{0{,}153\ V}{\rightleftarrows} Cu^{2+}$$

può calcolarsi il valore del potenziale standard dell'equilibrio $Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu$

$$E_{0_{Cu^{2+}/Cu}} = \frac{0{,}521 \cdot 1 + 0{,}153 \cdot 1}{2} = 0{,}337\ V$$

2° esempio. Noti i potenziali standard degli equilibri

$$\begin{array}{ccc} & -0{,}41\ V & \\ Cr \rightleftarrows Cr^{2+} & \rightleftarrows & Cr^{3+} \\ \uparrow & & \uparrow \\ & -0{,}74\ V & \end{array}$$

può calcolarsi il valore del potenziale standard dell'equilibrio $Cr^{2+} + 2e \rightleftarrows Cr$:

$$-0{,}74 \cdot 3 = -0{,}41 \cdot 1 + 2E_{0_{Cr^{2+}/Cr}}\ ; \quad \text{da cui} \quad E_{0_{Cr^{2+}/Cr}} \cong -0{,}91\ V\ .$$

([47]) Solo forti riducenti (ad es. acido ipofosforoso) riducono MnO_4^- ad $Mn(OH)_2$ in ambiente alcalino.

ossidante, ma il biossido di manganese (MnO_2) che si forma, nero e insolubile, intorbida la soluzione e rende difficoltoso l'apprezzamento della fine della titolazione.

Riportiamo, a titolo di esempio, una titolazione di manganometria ([48]) effettuata in ambiente acido e in ambiente neutro-alcalino:

(acido) $$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 14H_2O + 5O_2\uparrow$$
$$(2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2\uparrow)$$

(neutro-alcalino) $$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2OH^- + 2H_2O + 2MnO_2 + 3O_2\uparrow$$
$$(2KMnO_4 + 3H_2O_2 \rightarrow 2KOH + 2H_2O + 2MnO_2 + 3O_2\uparrow)$$

Pertanto dal punto di vista redox una soluzione 1 molare di $KMnO_4$ è $5N$ se usata in ambiente acido, e $3N$ se usata in ambiente neutro-alcalino.

Usi del manganese e di alcuni suoi composti.

Il più cospicuo consumo di manganese (milioni di tonnellate per anno) si ha nella fabbricazione degli acciai; importante è anche la produzione di leghe non ferrose di manganese, come *bronzi al manganese* ($\sim$ 95% *Cu*; $\sim$ 5% *Mn*), leghe magnetiche ($\sim$ 60% *Cu*; $\sim$ 25% *Mn*; $\sim$ 15% *Al*), *Manganina* [28-11] etc.

Il biossido di manganese è usato in notevole quantità nella fabbricazione del vetro comune per eliminare il caratteristico colore verde dovuto alla presenza di silicato di ferro (II); la decolorazione è fatta aggiungendo al vetro fuso MnO_2 che ossida *Fe* (II) a *Fe* (III), il cui silicato è praticamente incolore.

Notevole è anche l'impiego del biossido di manganese che si fa nella fabbricazione di *pile a secco* (Léclanché) come depolarizzante catodico [14-23].

Fra i sali di manganese ricordiamo il permanganato di potassio (indicato di norma semplicemente come *permanganato*) usato come ossidante in chimica organica preparativa, come imbiancante, come disinfettante, e per impartire al legno certe colorazioni.

Sali del *Mn* (II) vengono usati in agricoltura, come additivi dei fertilizzanti, per la loro azione stimolante nella crescita delle piante; vengono anche usati nella fabbricazione delle vernici ad olio, come essiccativi, perché *Mn* (II)

([48]) La *manganometria* comprende tutte le reazioni redox effettuate con $KMnO_4$ e *quantitative,* cioè adoperabili per determinazioni analitiche. Analogamente la *iodiometria* comprende reazioni redox quantitative effettuate con ioduri o iodati.

catalizza l'ossidazione e la polimerizzazione degli oli usati nelle vernici (essiccamento delle vernici).

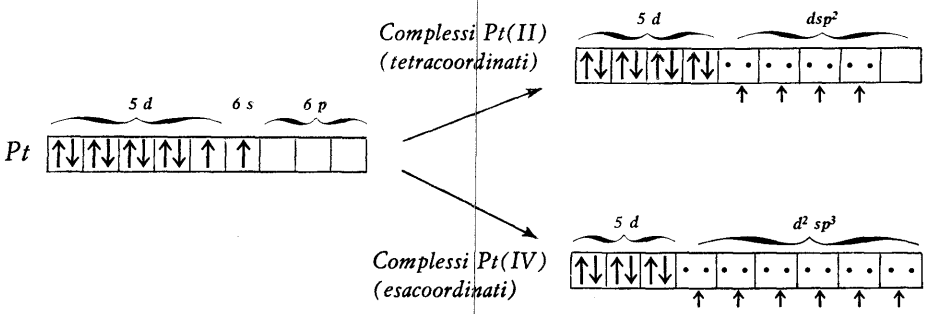
28 - 29 Comportamento chimico del platino e di alcuni suoi composti

Dati chimico-fisici del platino: $t_{\text{fusione}} = 1769\ ^{o}C$; $d_{g/cc} = 21{,}45$; % in natura $= \sim 1 \cdot 10^{-7}$; 1° potenziale di ionizzazione $= 8{,}9\ eV$; configurazione elettronica esterna $5s^2\ 5p^6\ 5d^9\ 6s$.

Il platino si trova allo stato elementare disperso in depositi alluvionali, e pochi e rari sono i composti del platino (solfuri, arseniuri) che si trovano in natura. Il platino naturale è per lo più impuro per *Au, Pd, Rh, Ir, Os, Fe, Cu, Ni,* etc., e deve essere purificato: gli elementi meno nobili *(Fe, Ni, Cu . . .)* vengono facilmente eliminati ad es. per trattamento con H_2SO_4 che li trasforma in solfati solubili, ma la separazione del *Pt* dagli altri elementi, assai simili ad esso per proprietà chimiche, è notevolmente complessa e richiede un gran numero di trattamenti chimici. Il platino alla fine di questi viene ottenuto come cloroplatinato di ammonio $(NH_4)_2PtCl_6$ che riscaldato a secco si decompone e lascia come residuo platino spugnoso che viene poi fuso e trasformato in lingotti.

Il platino forma varie serie di composti di cui le più importanti sono quelle corrispondenti al *Pt* (II) e al *Pt* (IV), che comprendono un gran numero di complessi; così, ad es., sciogliendo i cloruri di platino $PtCl_2$, $PtCl_4$, separatamente, in HCl, si formano i rispettivi complessi H_2PtCl_4 (acido cloroplatinoso) ed H_2PtCl_6 (acido cloroplatinico); sciogliendoli in soluzioni di cianuro si ottengono i cianoplatiniti ed i cianoplatinati $[Pt(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(CN)_6]^{2-}$; sciogliendoli in soluzioni ammoniacali si ottengono complessi platinoamminici etc.

I complessi del *Pt* (II) sono di norma tetracoordinati (ibridizzazione dsp^2 piana, quadrata) e quelli del *Pt* (IV) esacoordinati (ibridizzazione d^2sp^3, ottaedrica):



L'elevato potenziale redox della coppia Pt^{2+}/Pt $(E_0 \cong 1{,}2\ V)$ fa sì che il platino venga spesso usato in laboratorio come metallo inerte (ad es. per elettrodi). Il platino si scioglie in acqua regia con un meccanismo analogo a quello visto per l'oro [28-10], dando acido cloroplatinico (H_2PtCl_6):

$$Pt + 6Cl^- + 4NO_3^- + 8H_3O^+ \rightarrow [PtCl_6]^{2-} + 12H_2O + 4NO_2\uparrow$$

Il platino trova il suo principale impiego come catalizzatore, e tale impiego è assai esteso; catalizzatori al platino vengono infatti usati nelle più diverse reazioni che interessano un gran numero di branche dell'industria chimica.

I catalizzatori al platino vengono preparati diversamente, a seconda degli usi cui sono destinati; le forme più usate sono:

spugna di platino: platino in particelle porose ottenute per decomposizione termica dell'$(NH_4)_2PtCl_6$;

nero di platino: platino in polvere finissima ottenuta per riduzione chimica (ad es. con zinco) o elettrochimica (per elettrolisi) di soluzioni di H_2PtCl_6 (nota 19 di [14-5]);

amianto platinato: fibre di amianto nelle quali è disperso nero di platino; le fibre vengono imbevute prima di soluzione di H_2PtCl_6, poi di soluzione di un adatto riducente che riduce Pt (IV) a Pt metallico nell'interno delle fibre stesse;

platino colloidale: preparato con opportuna riduzione chimica di soluzioni di H_2PtCl_6, o per elettrodispersione [24-25].

Il platino viene estesamente impiegato, per la sua inerzia chimica e l'elevato punto di fusione, nella costruzione di crogioli, capsule, tubi ed elettrodi, essenzialmente per uso di laboratorio.

L'unico composto del platino che viene usato in quantità sensibile è H_2PtCl_6, dal quale si preparano molti altri composti e che viene impiegato come elettrolita nei bagni di *platinatura*

29 - Cenni di chimica nucleare e di radiochimica

29 - 1 Premessa

Nel 1896 H. Becquerel notò, casualmente, che i sali di uranio posti accanto a lastre fotografiche chiuse nei loro usuali contenitori di cartone ne provocavano l'annerimento, e ne dedusse che tali sali emettevano radiazioni più penetranti (cioè di frequenza più elevata) di quelle luminose. Successivamente notò anche che i sali di uranio scaricavano rapidamente un elettroscopio a foglie d'oro preventivamente caricato, e che rendevano fluorescenti certe sostanze.

Da queste esperienze presero l'avvio le ricerche che, mezzo secolo dopo, portavano alla costruzione del primo reattore nucleare.

Nel 1898 M.me M. Curie scoprì che anche il torio godeva delle stesse proprietà dei sali di uranio, e queste specie chimiche che emettevano spontaneamente radiazioni furono chiamate *radioattive.*

In seguito M.me Curie fece un'osservazione di straordinaria importanza: la pecblenda, minerale contenente piccole quantità di ossido di uranio, manifestava un'attività radiante maggiore di quella dei sali di uranio puri; da questo comportamento ella intuì che nella pecblenda doveva esistere una specie chimica ignota assai più attiva dell'uranio.

Dopo una laboriosissima opera di frazionamento del minerale, ella riuscì ad isolare il cloruro di un nuovo elemento, che chiamò radio ([1]), e che era $\sim 10^6$ volte più attivo dell'uranio come generatore di radiazioni; in seguito, nel 1910, ottenne radio elementare per elettrolisi della soluzione del cloruro $(RaCl_2)$ su catodo di mercurio, e per successiva distillazione frazionata dell'amalgama $Ra(Hg)_x$ formatasi.

([1]) Il *Ra* è un metallo del 2° gruppo e fonde a *960 °C*; all'aria si ossida; reagisce con l'acqua decomponendola e dando un idrossido $Ra(OH)_2$ che è il più basico degli idrossidi degli elementi del gruppo; è un fortissimo riducente $E_{0_{Ra^{2+}/Ra}} = -2{,}92\ V$.

La radiazione emessa dal radio ([2]), o da un suo sale, fatta passare in un campo magnetico si scinde in tre radiazioni di diversa natura (fig. 1);

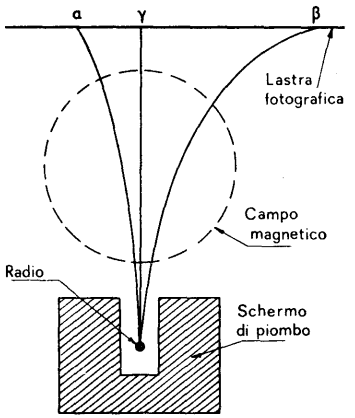


Fig. 1 — Comportamento in campo magnetico delle radiazioni emesse dal radio.

a) *radiazione* α: è costituita da particelle cariche positivamente (con due cariche elementari) e di massa uguale a quella di un nucleo di elio (p. atomico $= 4$); tali particelle sono emesse con velocità $(v \cong 2 \cdot 10^9\ cm/sec)$ pari a circa 1/10 della velocità della luce ed hanno un valore dell'energia cinetica ($\varepsilon_{cin.} = 1{,}36 \cdot 10^{-5}\ erg$) circa $2{,}5 \cdot 10^9$ volte maggiore di quello di una molecola di gas a condizioni ambiente. Le particelle α, nell'aria a pressione atmosferica, percorrono solo pochi centimetri (~ 7) perché vengono arrestate dagli urti contro le molecole che costituiscono l'aria stessa; esse vengono anche arrestate da sottili fogli metallici;

b) *radiazione* β: è costituita da elettroni, emessi con velocità prossima a quella della luce, ed è in grado di attraversare sottili fogli metallici;

c) *radiazione* γ: è di natura elettromagnetica, con lunghezza d'onda compresa fra ~ 1 e $\sim 10^{-3}$ Å; è estremamente penetrante (attraversa spessori di piombo di parecchi centimetri).

L'attività radiante del radio *(radioattività)* è spontanea e non è influenzata né da variazioni di temperatura o di stato di aggregazione, né dal fatto che il radio sia allo stato elementare o sotto forma di composto, e ciò significa che la radioattività ha origine in una parte dell'atomo che non viene influenzata

([2]) L'energia di tale radiazione è pari a *5,8 Kcal/M* per ora.

nelle usuali trasformazioni chimiche o fisiche: E. Rutherford e F. Soddy (1903) ipotizzarono che essa provenisse da trasformazioni spontanee *(disintegrazioni)* di nuclei.

Oggi si conosce un gran numero di specie radioattive naturali ed artificiali ed un gran numero di meccanismi di disintegrazione e di reazioni fra nuclei; prima di dare qualche cenno sull'argomento è necessario premettere alcune nozioni sulla costituzione del nucleo atomico.

29-2 Il nucleo atomico

Il nucleo costituisce la parte centrale dell'atomo, ha raggio dell'ordine di $10^{-13} \div 10^{-12}$ *cm,* ed in esso è condensata praticamente tutta la massa dell'atomo.

Da un punto di vista chimico il nucleo viene considerato solo come una massa carica positivamente attorno a cui esistono elettroni; ma esso è in realtà un sistema assai complesso costituito da particelle di diversa natura fra cui intervengono forze a cortissimo raggio non riconducibili né a forze di natura elettromagnetica né di natura gravitazionale. L'entità delle forze nucleari è straordinariamente elevata e le energie in giuoco nelle reazioni nucleari sono, a parità di moli, milioni di volte maggiori di quelle in giuoco nelle reazioni chimiche.

Costituenti essenziali del nucleo sono protoni e neutroni:

protone: è una particella con carica elettrica positiva unitaria, e massa 1,00759 u.m.a. (3);

neutrone: è una particella priva di carica elettrica e con massa 1,00898 u.m.a.

Protoni e neutroni vengono indicati col nome generico di *nucleoni.*

Fra i nucleoni che costituiscono un nucleo atomico esistono forze di legame, e si definisce energia di legame di un nucleo l'energia necessaria per scindere quel nucleo nei singoli nucleoni che lo costituiscono, o, il che è lo stesso, l'energia che si libererebbe nella formazione di esso dai singoli nucleoni.

(3) La carica elementare unitaria, vale $4{,}8025 \cdot 10^{-10}$ unità elettrostatiche assolute; l'unità di massa atomica (u.m.a.) vale $1{,}6598 \cdot 10^{-24}$ *g* pari ad 1/16 della massa di un atomo ^{16}O (isotopo 16 dell'ossigeno; il significato degli *isotopi* verrà illustrato nel seguito del capitolo).

Poiché le energie di legame fra il nucleo e gli elettroni dell'atomo sono di entità trascurabile rispetto a quelle fra nucleoni, il valore dell'energia di legame di un nucleo viene assunto, in pratica, come valore dell'energia di legame dell'intero atomo.

Per poter confrontare in modo immediato i valori delle energie di legame che intercorrono fra i nucleoni di nuclei diversi si usa dare per ciascun nucleo non il valore della sua energia totale, ma quello della *energia per nucleone,* ottenuto dividendo il valore dell'energia di legame del nucleo per il numero dei nucleoni che lo costituiscono. In figura 2 sono riportati tali valori di *energia*

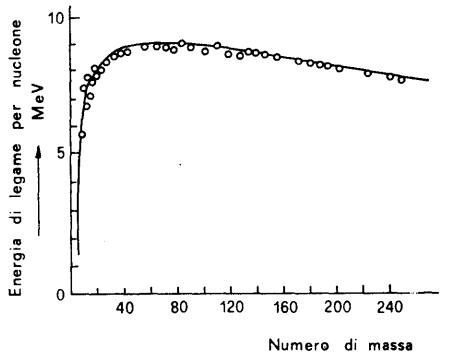


Fig. 2 — Energia di legame per nucleone in funzione del numero di massa dell'atomo *(1 MeV = 10^6 eV).*

per nucleone (E_n) in funzione del valore del numero di *massa* (4); tale figura mostra che il valore di E_n aumenta col numero di massa per i nuclei più leggeri, raggiunge un valore massimo di *8,8 MeV* (5) per nuclei con numero di massa attorno a 60 e diminuisce poi lentamente, fin verso i *7,5 MeV.*

L'andamento del diagramma di figura 2 mostra che i nuclei più stabili sono quelli con numero di massa attorno a 60, e ciò porterebbe a ritenere che i nuclei con numeri di massa più bassi dovrebbero tendere ad unirsi e quelli con

(4) Il numero di massa di un nucleo è dato dalla somma del numero dei protoni e dei neutroni che lo costituiscono; esso è quindi sempre intero, ed è assai vicino al valore della massa atomica; ciò è comprensibile considerando che le masse del protone e del neutrone sono circa unitarie. Così ad es. il nucleo contenente 12 neutroni e 12 protoni (^{24}Mg) ha numero di massa 24 e massa atomica $m = 23{,}99264$ u.m.a.

(5) 1 Megaelettronvolt *(MeV)* $= 10^6\,eV = 10^6 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-12}\,erg = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\,erg = 3{,}82 \cdot 10^{-14}\,cal.$ Il *MeV* riferito ad un numero di Avogadro di elettroni vale $3{,}82 \cdot 10^{-14} \cdot 6{,}0226 \cdot 10^{23} \cong 23 \cdot 10^9$ *calorie.*

numeri di massa più alti a dividersi per dare, infine, solo nuclei con valori del numero di massa attorno a 60. Ma le energie di attivazione richieste per tali reazioni nucleari hanno valori così elevati che nelle condizioni del nostro pianeta tali trasformazioni avvengono spontaneamente solo in rari casi ([6]): esse però vengono provocate dall'uomo con i *processi di fusione nucleare* (nuclei leggeri che si uniscono per dare nuclei più pesanti) e di *fissione nucleare* (nuclei pesanti che si spezzano per dare nuclei più leggeri). Di questi processi daremo un cenno nel seguito.

Si è detto, poco sopra, che le forze nucleari non sono riconducibili a forze di natura gravitazionale od elettromagnetica ([7]): esse si interpretano come *forze di scambio.* Possiamo immaginare questo tipo di forze come analoghe a quelle in giuoco nel legame atomico; nella molecola Cl_2, ad esempio, il fatto che i due atomi di cloro mettano a comune un elettrone ciascuno può essere interpretato nel senso che i due atomi scambino un elettrone dell'uno con un elettrone dell'altro in un processo continuo; da questo processo di scambio nasce l'energia di legame *(energia di scambio)* fra i due atomi Cl della molecola Cl_2.

La particella di scambio, che nei legami fra atomi è l'elettrone, nei legami fra nucleoni è il *mesone* π *(pione)* che può essere positivo (π^+), negativo (π^-), neutro (π^0) ([8]): così si ammette che nel nucleo esistano *scambi* del tipo

$$\begin{aligned} \text{protone} &\rightarrow \text{neutrone} + \pi^+ \\ \text{neutrone} &\rightarrow \text{protone} + \pi^- \\ \text{neutrone}_1 &\rightarrow \text{neutrone}_2 + \pi^0 \\ \text{protone}_1 &\rightarrow \text{protone}_2 + \pi^0 \end{aligned} \qquad (1)$$

Le trasformazioni (1) generano le forze di scambio cui sono dovute le energie nucleari.

([6]) Trasformazioni nucleari spontanee si hanno nei nuclei di elementi radioattivi, naturali o artificiali.

([7]) Si consideri che da un punto di vista coulombiano il nucleo atomico non potrebbe esistere, perché in esso si avrebbero soltanto forze repulsive fra i protoni, tutti carichi positivamente.

([8]) L'esistenza di mesoni negativi, positivi, neutri, fu prevista in base a considerazioni teoriche da H. Yukasa nel 1935, e dimostrata sperimentalmente da C. F. Powell nel 1947. Le masse mesoniche sono rispettivamente, 273,3 (π^-, π^+) e 264,3 (π^0) volte maggiori di quella dell'elettrone.

Lo studio delle trasformazioni radioattive dei nuclei ha portato alla scoperta teorica e/o sperimentale di molte altre particelle nucleari su cui però non ci soffermiamo ([9]).

Fra i diversi metodi di determinazione delle energie nucleari accenniamo soltanto a quello basato sulla relazione di Einstein fra massa (m, in grammi) ed energia (ε, in erg)

$$\varepsilon = mc^2 \tag{2}$$

ove c rappresenta la velocità della luce ($c \cong 3 \cdot 10^{10}\ cm \cdot sec^{-1}$).

Si confronta il valore della massa di un nucleo determinata sperimentalmente con il valore teorico calcolato come somma delle masse dei neutroni e dei protoni che lo costituiscono: il valore della massa calcolato teoricamente è maggiore di quello determinato sperimentalmente, e la differenza fra i due valori *(difetto di massa)* consente di determinare, mediante la (2), la quantità di energia liberata nella formazione del nucleo considerato. Questa, per definizione, si assume come valore dell'energia nucleare ([10]).

([9]) Così ad es. per l'emissione di elettroni da parte del nucleo *(decadimento* β*)* si ammette la trasformazione

$$\text{neutrone} \rightarrow \text{protone} + \text{elettrone} + \text{neutrino} \tag{a}$$

ove il neutrino è una particella ad elevato contenuto di energia, di carica nulla e di massa praticamente nulla, la cui esistenza si rivelò teoricamente necessaria per il bilancio energetico della (a). Tale particella, prevista teoricamente da W. Pauli nel 1931 e da E. Fermi nel 1934 trovò certa evidenza sperimentale nel 1956 ad opera di F. Reines e C. L. Cowan Jr.

([10]) Così ad esempio considerando la formazione di un nucleo di elio ${}^4_2He$ (carica 2, numero di massa 4) da due nuclei di idrogeno ${}^1_1H$ (carica 1, numero di massa 1) e da due neutroni ${}^1_0n$ (carica 0, numero di massa 1)

$$2\ {}^1_1H + 2\ {}^1_0n \rightarrow {}^4_2He$$

e tenendo presente che le relative masse sono

$$m_H = 1{,}00759\ u.m.a.$$

$$m_n = 1{,}00898\ u.m.a.$$

$$m_{He} = 4{,}0028\ u.m.a.$$

si calcola, per il difetto di massa, il valore

$$\Delta m \cong 0{,}0303\ u.m.a. \cong 5{,}03 \cdot 10^{-26}\ g$$

(segue)

29 - 3 Gli isotopi

Si è già avuto occasione di definire gli isotopi a proposito della specie chimica idrogeno [19-2]; i nuclei degli isotopi hanno ugual numero di protoni, cioè stesso numero atomico, ma diverso numero di neutroni, cioè diversa massa; poiché le proprietà chimiche sono legate al numero atomico, tutti gli isotopi di uno stesso elemento hanno proprietà chimiche praticamente uguali ([11]).

Gran parte degli elementi si trovano in natura come miscele di isotopi con percentuali ben definite: gli isotopi possono essere radioattivi (asteriscati nello specchietto che segue) o meno; così, ad es., per *Ar, K, Ca,* sono noti gli isotopi:

$^{35}_{18}Ar^*$ $^{36}_{18}Ar$ $^{37}_{18}Ar^*$ $^{38}_{18}Ar$ $^{39}_{18}Ar^*$ $^{40}_{18}Ar$ $^{41}_{18}Ar^*$ $^{42}_{18}Ar^*$

$^{38}_{19}K^*$ $^{39}_{19}K$ $^{40}_{19}K$ $^{41}_{19}K$ $^{42}_{19}K^*$ $^{43}_{19}K^*$ $^{44}_{19}K^*$

$^{39}_{20}Ca^*$ $^{40}_{20}Ca$ $^{41}_{20}Ca^*$ $^{42}_{20}Ca$ $^{43}_{20}Ca$ $^{44}_{20}Ca$ $^{45}_{20}Ca^*$ $^{46}_{20}Ca$ $^{47}_{20}Ca^*$ $^{48}_{20}Ca$ $^{49}_{20}Ca^*$

In base alla (2) a tale difetto di massa corrisponde un valore di energia

$$\varepsilon = 5{,}03 \cdot 10^{-26} \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 45{,}27 \cdot 10^{-6}\ erg \cong 28{,}3\ MeV$$

Poiché,come si è detto, le energie dei nuclei rappresentano in pratica anche le energie dei relativi atomi, ricordando che $1\ MeV = 3{,}82 \cdot 10^{-14}\ cal$, la formazione di 4 grammi di elio (una mole: $6{,}0226 \cdot 10^{23}$ atomi He) da idrogeno e neutroni, libererebbe una quantità di energia pari a circa 650 milioni di $Kcal$ $(28{,}3 \cdot 3{,}82\ 10^{-14} \cdot 6{,}0226 \cdot 10^{23})$.

(Si ricordi che le energie in giuoco nelle reazioni chimiche sono, di norma, dell'ordine di qualche centinaio di $Kcal/M$).

([11]) L'uguaglianza di proprietà chimiche e chimico fisiche fra isotopi di uno stesso elemento è tanto più netta quanto più elevati sono i valori delle masse atomiche, cioè quanto più piccolo è il valore della differenza percentuale di massa fra i vari isotopi.

Per isotopi di elementi leggeri, invece, tale valore diventa sensibile (si consideri il caso degli isotopi dell'idrogeno: [19-2]) e provoca variazioni dei valori delle energie di legame e di conseguenza delle proprietà chimiche e chimico-fisiche, come risulta dai seguenti esempi:

a) D_2O (acqua pesante) bolle a $101{,}42\ °C$ e congela a $3{,}8\ °C$; H_2O bolle a $100\ °C$ e congela a $0\ °C$.

b) Il valore della costante di velocità della reazione di decomposizione dell'acido formico è diverso a seconda che esso contenga l'isotopo 12 o quello 14 del carbonio $(^{12}C, ^{14}C)$

$$H - {}^{12}COOH \rightarrow H_2O + {}^{12}CO \qquad (k_1)$$

$$H - {}^{14}COOH \rightarrow H_2O + {}^{14}CO \qquad (k_2)$$

e a $0\ °C$ è $k_2 = 0{,}89\ k_1$; etc.

Gli isotopi trovati finora in natura sono circa 290, ma la chimica nucleare ne ha creato un gran numero, ed oggi si conoscono più di 1300 isotopi fra radioattivi e non radioattivi. Daremo in seguito un cenno della grande importanza che essi hanno assunto in moltissimi campi scientifici e tecnologici.

29 - 4 Gli isobari

Due o più nuclei sono isobari se hanno stesso numero di massa ma diverso numero atomico; ad es. (vedi paragrafo precedente): ${}^{40}_{18}\mathrm{Ar}$ ${}^{40}_{19}\mathrm{K}$ ${}^{40}_{20}Ca$ hanno diverso numerico atomico (18, 19, 20) ma uguale numero di massa (40).

29 - 5 La radioattività ([12])

I nuclei radioattivi tendono a trasformarsi, con uno o con più *decadimenti* successivi, in nuclei stabili non radioattivi.

Considerando N atomi di una specie radioattiva si è visto sperimentalmente che il numero delle disintegrazioni nell'unità di tempo è proporzionale ad N, ciò significa che il processo è del primo ordine, e che quindi [16-2] è

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \qquad (3)$$

ove λ è la *costante di decadimento.*

La (3), integrata, dà

$$N_t = N_0\, e^{-\lambda t}$$

ove N_0 ed N_t sono i numeri di atomi della specie radioattiva esistenti rispettivamente al tempo zero (inizio dell'esperienza) e al tempo t.

Indicando con $t_{1/2}$ il tempo necessario perché il 50% degli atomi considerati decadano, è

$$\frac{N_t}{N_0} = 0{,}5 = e^{-\lambda t_{1/2}} \qquad (4)$$

([12]) L'attività di una sostanza radioattiva viene misurata in Curie: 1 Curie rappresenta la quantità di sostanza radioattiva che dà luogo a $3{,}7 \cdot 10^{10}$ disintegrazioni per secondo. Questa unità è assai elevata, ed in pratica si usano milli (10^{-3}) e micro (10^{-6}) Curie $(mC, \mu C)$.

cioè ([13])

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (5)$$

$t_{1/2}$ prende il nome di *tempo di dimezzamento* ed esso (come ovviamente anche λ) è un valore caratteristico di ciascuna specie radioattiva; in tab. 1 sono riportati valori di $t_{1/2}$ di alcune specie radioattive, e da essi risulta quanto ampio sia il campo dei valori di $t_{1/2}$ per i vari isotopi radioattivi.

Tabella 1 — Dati sul decadimento di alcuni isotopi radioattivi.

Isotopo radioattivo	Tipo di decadimento	Tempo di dimezzamento
${}^{212}_{84}Po$	α	$9 \cdot 10^{-7}$ *sec.*
${}^{211}_{84}Po$	α	*0,5 sec.*
${}^{210}_{81}Tl$	β	*1,3 minuti*
${}^{231}_{90}Th$	β	*25 ore*
${}^{210}_{83}Bi$	β	*5 giorni*
${}^{210}_{84}Po$	α	*138 giorni*
${}^{228}_{84}Ra$	β	*6,7 anni*
${}^{226}_{88}Ra$	α	$1{,}62 \cdot 10^{3}$ *anni*
${}^{231}_{91}Pa$	α	$3{,}4 \cdot 10^{4}$ *anni*
${}^{238}_{92}U$	α	$4{,}5 \cdot 10^{9}$ *anni*

Allorché un nucleo radioattivo subisce una disintegrazione esso può emettere, come si è già accennato, radiazioni α (${}^{4}_{2}\alpha$ è un nucleo di elio ${}^{4}_{2}He$), elettroni (negativi ${}^{0}_{-1}\beta$ o positivi ${}^{0}_{1}\beta$) e/o raggi γ (di natura elettromagnetica).

Decadimento α.

Nel decadimento α il nucleo radioattivo si trasforma in un altro nucleo che differisce per i valori del numero atomico e del numero di massa; ad es.

$${}^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + \alpha + \text{energia}$$

([13]) Dalla (4) si ha: $\log 0{,}5 = \dfrac{-\lambda t_{1/2}}{2.303}$, da cui la (5).

L'energia in giuoco nelle reazioni nucleari viene emessa come energia cinetica delle particelle espulse dal nucleo e come energia radiante (radiazioni γ).

Decadimento β^-.

In questo tipo di decadimento si ha emissione di elettroni con conseguente variazione del numero atomico, ma non del numero di massa del nucleo che decade ([14]); il nuovo nucleo è isobaro del primo, con numero atomico maggiore di una unità: ad es.

$$^{116}_{49}In \rightarrow {}^{116}_{50}Sn + {}^{0}_{-1}\beta + \text{energia} \quad . \qquad (6)$$

Decadimento β^+.

Il nucleo emette un elettrone positivo (positrone) e dà luogo ad un nucleo isobaro con numero atomico minore ([15]): ad es.

$$^{120}_{51}Sb \rightarrow {}^{120}_{50}Sn + \beta^+ + \text{energia}$$

Gli esempi di decadimenti nucleari fin ora visti erano relativi a casi comprendenti un'unica trasformazione; però, come si è detto in precedenza, possono aversi anche più trasformazioni successive, e, a titolo di esempio, riportiamo il decadimento dell'isotopo 223 del radio ad isotopo 207 del Pb stabile (g=giorni; s=secondi; m=minuti):

$$^{223}_{88}Ra \xrightarrow[t_{1/2}=11\,g]{(\alpha)} {}^{219}_{86}Rn \xrightarrow[t_{1/2}=3{,}8\,g]{(\alpha)}$$

$$^{215}_{84}Po \xrightarrow[t_{1/2}=1{,}8\cdot 10^{-3}\,s]{(\alpha)} {}^{211}_{82}Pb \xrightarrow[t_{1/2}=36\,m]{(\beta^-)} {}^{211}_{83}Bi \xrightarrow[t_{1/2}=2{,}2\,m]{(\alpha)} {}^{207}_{81}Tl \xrightarrow[t_{1/2}=1{,}8\,m]{(\beta^-)} {}^{207}_{82}Pb$$

([14]) Il fatto che non vari il numero di massa, cioè il numero complessivo dei nucleoni (protoni + neutroni) non significa che non possa variare la massa del nucleo; così nella (6) $m_{In116} = 115{,}941$ ed $m_{Sn116} = 115{,}934$, e a questa variazione di massa corrisponde (nota 10) una differenza di energia di $\sim 6{,}5\ MeV$.

([15]) In alcuni decadimenti nucleari c'è *cattura* di uno degli elettroni dell'atomo da parte del nucleo; anche in questo caso si ha formazione di un isobaro, con numero atomico minore, come nel decadimento β^+: ad es.

$$^{195}_{79}Au + \beta^- \rightarrow {}^{195}_{78}Pt$$

29-6 Leggi dello spostamento radioattivo

Come conclusione dei pochissimi cenni dati sui decadimenti α e β, enunciamo le *leggi dello spostamento radioattivo.*

L'emissione di una particella α da parte di un elemento radioattivo A dà luogo alla formazione di un nuovo elemento, più leggero di 4 unità di massa e con il valore del numero atomico diminuito di due unità: il nuovo elemento si trova, nella tabella periodica, due posti a sinistra dell'elemento A.

L'emissione di un elettrone da parte di un elemento radioattivo B dà luogo alla formazione di un nuovo elemento con ugual numero di massa e con numero atomico maggiore di una unità cioè *isobaro*: il nuovo elemento si trova, nella tabella periodica, un posto a destra dell'elemento B (si troverebbe un posto a sinistra se invece che β^- fosse stato emesso β^+).

29-7 Metodi sperimentali per mettere in evidenza le emissioni nucleari

Esiste un gran numero di apparecchiature per mettere in evidenza e studiare particelle e radiazioni emesse durante trasformazioni nucleari, basate sulla cessione di energia da parte della particella o della radiazione ad opportune specie chimiche.

Se ad es. una particella α urta contro un atomo isolato o che faccia parte di una molecola, a seconda dell'entità dell'energia dell'urto può aversi: a) il distacco di un elettrone dall'atomo con formazione di una coppia ionica elettrone $(-)$/ione $(+)$ ([16]) che tende a ricombinarsi, b) rottura della molecola in parti neutre (radicali; v. nota 23 di [16-8]) ([17]), c) *eccitazione* di un elettrone dell'atomo colpito ad un livello energetico superiore e successiva emissione di una radiazione allorché l'elettrone eccitato torna nello stato iniziale.

Su questi meccanismi di trasferimento di energia da una particella o radiazione proveniente da una disintegrazione radioattiva alla molecola di una specie chimica è fondato, come si è detto, il funzionamento dei rivelatori di particelle e di radiazioni, ai più noti dei quali ora accenneremo.

([16]) Se l'urto è di elevata energia gli ioni formati possono a loro volta possedere energia sufficiente per ionizzare altri atomi, e così via finché l'energia degli ioni formati è sufficiente a ionizzare ulteriori atomi.

([17]) Questi radicali danno poi luogo ad ulteriori reazioni con meccanismi per lo più assai complessi; la *chimica delle radiazioni* studia le interazioni fra radiazioni di origine radioattiva e materia, ed ha grande importanza pratica per la prevenzione dei danni biologici delle radiazioni.

Camera a nebbia e camera a bolle.

Nella camera a nebbia (camera di Wilson) un gas saturo di vapore d'acqua viene reso sovrasaturo mediante una rapidissima decompressione che provoca un improvviso raffreddamento; in queste condizioni una particella o una radiazione di sufficiente energia che attraversa il gas produce lungo il suo cammino coppie ioniche che funzionano da centri di condensazione del vapore sovrasaturo; la traiettoria della particella è così rivelata da una sottile traccia di nebbia, visibile e fotografabile. La camera di Wilson, basata sulla ionizzazione di materia poco densa (vapore) e necessariamente di dimensioni limitate ([18]), non consente di seguire fino a scomparsa le particelle di alta energia ([19]), che la attraversano velocemente e impattano poi contro le pareti.

Questo inconveniente è in gran parte ovviato nella *camera a bolle* ove le particelle attraversano un liquido, che essendo un mezzo assai più denso del gas rallenta maggiormente le particelle radioattive facendo così aumentare la probabilità di poter seguire fino alla fine la traiettoria della particella osservata. Nella camera a bolle è contenuto un liquido alla sua temperatura di ebollizione (per lo più idrogeno); mediante una piccola riduzione della pressione sovrastante il liquido viene visualizzato il percorso delle particelle, perché sugli ioni prodotti lungo tale percorso si formano minuscole bollicine di vapore che nel loro insieme costituiscono una traccia visibile e fotografabile ([20]).

Contatori a ionizzazione

Sono essenzialmente costituiti da due elettrodi fra i quali è posta una opportuna specie gassosa, e fra i quali esiste una d.d.p. (per lo più di qualche centinaio di volt); gli ioni che si formano nel gas per il passaggio della parti-

([18]) La camera di Wilson è costituita schematicamente da un cilindro, chiuso da una parte da una lastra di vetro su cui affaccia la macchina fotografica, dall'altra dal pistone necessario per la decompressione, e illuminato trasversalmente. Il diametro delle più grosse camere di Wilson è di circa un metro.

([19]) La forma della fine della traccia di una particella (liena retta, o variamente deviata) ha grande importanza nello studio delle interazioni fra particelle e materia.

([20]) La camera a bolle, come è comprensibile considerando il suo principio di funzionamento, è strutturata in modo analogo alla camera di Wilson; sono state costruite camere a bolle con diametro di quasi due metri.

cella vanno a scaricarsi su detti elettrodi ed il conseguente passaggio di corrente, amplificato ([21]), comanda un adatto numeratore meccanico.

Altri contatori

Esistono altri tipi di contatori, ad es. basati sulla emissione di radiazioni secondarie da parte di certi cristalli (organici ed inorganici) colpiti da radiazioni α, β, γ *(contatori a scintillazione)* o sulla variazione di conducibilità di semiconduttori provocata dalle radiazioni *(contatori solidi)* etc.

29 - 8 Radioattività artificiale

Abbiamo già accennato alla possibilità di creare sostanze radioattive *(radioisotopi)* artificiali: così il ${}^{59}_{27}Co$, isotopo non radioattivo del cobalto, si trasforma nell'isotopo radioattivo ${}^{60}_{27}Co$ per bombardamento con neutroni:

$$ {}^{59}_{27}Co + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{60}_{27}Co + \gamma $$

La costruzione di acceleratori di particelle (ciclotrone, sincrotrone, etc.) consente oggi di preparare isotopi radioattivi bombardando isotopi non radioattivi, ad es. con protoni, deuteroni (nuclei di idrogeno pesante ${}^{2}_{1}D$) etc.; così, ad es., bombardando ${}^{31}_{15}P$ con deuteroni provenienti da un ciclotrone (accelerati a $\sim 10^7\ V$) si ottiene l'isotopo radioattivo ${}^{32}_{15}P$:

$$ {}^{31}_{15}P + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{32}_{15}P + {}^{1}_{1}H $$

Il bombardamento dell'isotopo ${}^{238}_{92}U$ dell'uranio (ultimo elemento della tavola periodica presente in natura) mediante deuteroni accelerati, portò a creare il primo elemento artificiale, con numero atomico *93*, al quale fu dato il nome di nettunio:

$$ {}^{238}_{92}U + {}^{2}_{1}D \rightarrow {}^{239}_{92}U + {}^{1}_{1}H $$
$$ {}^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + \beta^- $$

Il nettunio aprì la serie degli *elementi transuranici* detti *attinidi* (fig. 1 di [18-2]), non esistenti in natura e instabili (radioattivi).

([21]) Ad es.: una particella α di $\sim 4\ MeV$ produce $\sim 10^5$ coppie ioniche, pari a $\sim 10^{-14}$ *coulomb*. L'esiguità di questo valore rende conto della necessità dell'amplificazione.

Non è ovviamente possibile in questa sede dare un quadro, sia pure approssimativo, del complesso argomento della radioattività artificiale: ci limiteremo a dare un cenno soltanto della fissione indotta dell' ${}^{235}_{92}U$, che ha aperto all'uomo favolose possibilità di progresso ([22]).

29 - 9 Processi di fissione nucleare

Fissione indotta dell'isotopo ${}^{235}_{92}U$.

Un nucleo ${}^{235}_{92}U$, bombardato con *neutroni lenti* ([23]) (energia $\sim 0{,}025$ eV) può catturare un neutrone dando l'isotopo ${}^{236}_{92}U$

$$ {}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \qquad (7) $$

Il nucleo ${}^{236}_{92}U$ è però instabile ([24]) e tende a spezzarsi *(fissione)* dando due nuovi nuclei, che possono essere uguali (fissione simmetrica) o diversi (fissione asimmetrica); in questo processo si libera un'enorme quantità di energia, dell'ordine di *200MeV,* della quale circa l'85% è sotto forma di energia cinetica dei prodotti di fissione ([25]). Nella fissione (simmetrica o asimmetrica) vengono anche prodotti neutroni (in media $\sim 2{,}5$ per ogni atto di fissione), che, rallentati, provocano a loro volta altre fissioni e così via.

Se dei 2,5 neutroni prodotti in media da ciascun atto di fissione 1,5 vanno perduti ed 1 provoca la fissione di un altro nucleo, la reazione nucleare a catena si mantiene (condizione critica); se il numero di fissioni conseguente alla singola fissione è in media minore di 1 la reazione si arresta, se è maggiore di 1 tende ad accelerarsi progressivamente e rapidamente.

([22]) Il primo reattore nucleare, principalmente dovuto ad E. Fermi, iniziò a funzionare il 2 dicembre 1942 nella Università di Chicago.

([23]) La bassa velocità del neutrone aumenta la probabilità di cattura da parte del nucleo.

([24]) L'instabilità è dovuta al fatto che il nucleo ${}^{236}_{92}U$ è *eccitato* per il maggior contenuto di energia rispetto ad ${}^{235}_{92}U$; infatti la massa di ${}^{235}_{92}U$ è 235,1170, e quella di ${}^{236}_{92}U$ è 236,1191 e pertanto in base alla (7) con calcolo analogo a quello della nota 10 si ha:

$$ \Delta m = 235{,}117 + 1{,}009 - 236{,}119 = 0{,}007 \ u.m.a. $$

cui corrisponde un'energia di *6,5 MeV*, che rappresenta l'eccesso di energia del nucleo ${}^{236}_{92}U$ rispetto a quello ${}^{235}_{92}U$.

([25]) Il restante 15% è distribuito essenzialmente fra emissione β ed emissione γ.

E' chiaro che, per quanto ora detto, hanno grande importanza le dimensioni del blocco di uranio considerato; infatti aumentando queste aumenta la probabilità che i neutroni diano luogo a successive fissioni prima di abbandonare il blocco stesso, e raggiunta una certa dimensione *(dimensione critica)* la reazione a catena diventa esplosiva ([26]).

La massa di $^{235}_{92}U$ al di sopra della quale si ha esplosione *(massa critica)* corrisponde ad una sfera di uranio del peso di $\sim$ *16 Kg,* ed è circa delle dimensioni di una grossa arancia.

La reazione a catena di cui si è parlato viene *controllata,* cioè fatta avvenire lentamente, nei *reattori nucleari* (pile atomiche) ([27]).

I costituenti essenziali di un reattore nucleare (schematizzato in fig. 3) sono i seguenti:

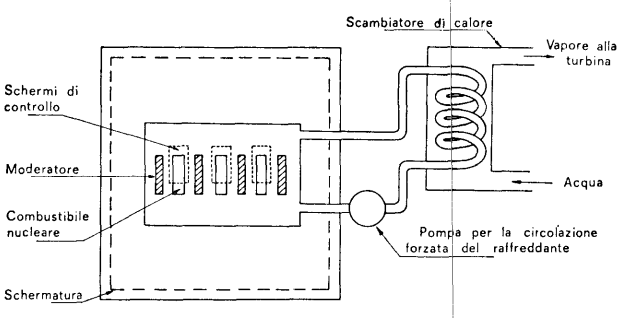


Fig. 3 — Schema di reattore nucleare.

a) *barre contenenti il combustibile nucleare* $^{235}_{92}U$ per lo più come uranio naturale arricchito in $^{235}_{92}U$ ([28]);

([26]) Su questi meccanismi è basata la bomba atomica all'uranio; in essa sono contenuti due (o più) pezzi di uranio (arricchiti opportunamente in $^{235}_{92}U$) di dimensioni opportune, inferiori alla dimensione critica; l'esplosione viene provocata ad esempio *sparandoli* l'uno contro l'altro (mediante esplosivi convenzionali) e formando così un blocco unico, di dimensione superiore alla critica, che dà luogo alla reazione a catena esplosiva; questa avviene nel giro di pochi milionesimi di secondo, e produce, nel centro della deflagrazione, temperature dell'ordine di 10 milioni di gradi centigradi.

([27]) In alcuni reattori nucleari viene utilizzata la fissione del plutonio $^{239}_{94}Pu$ anziché quella dell' $^{235}_{92}U$. Il $^{239}_{94}Pu$ è ottenuto mediante reazioni nucleari dell'isotopo $^{238}_{92}U$.

([28]) Nell'uranio naturale l'isotopo $^{235}_{92}U$ è contenuto per lo 0,71% circa. Il restante è uranio $^{238}_{92}U$; i processi di arricchimento sono assai delicati; ad es. uno di essi è basato sulla diversa velocità di diffusione di $^{238}_{92}UF_6$ e $^{235}_{92}UF_6$ gassosi.

b) *meccanismo di controllo,* consistente in schermi mobili posti fra le barre di uranio e costituiti di materiale che assorbe con facilità neutroni (per lo più *B, Cd*). Alzando ed abbassando tali schermi aumenta o diminuisce il flusso di neutroni che passano da un barra di uranio all'altra e che danno luogo a fissione; in tal modo viene controllato l'andamento della reazione, che può anche essere arrestata;

c) *moderatore,* che può essere solido (ad es. grafite), liquido (ad es. H_2O, D_2O) oppure gassoso (ad es. CO_2), ed ha il compito di rallentare i neutroni veloci emessi nella fissione, fino a renderli sufficientemente lenti da essere catturabili dai nuclei ${}^{235}_{92}U$.

d) *schermatura,* per la protezione dalle radiazioni del personale addetto al reattore.

Durante la reazione nucleare di fissione si sviluppa una grande quantità di calore (si è precedentemente detto che l'85% della energia liberata è sotto forma di energia cinetica) che viene asportato ed utilizzato mediante circolazione di un raffreddante liquido (ad es. H_2O, sodio fuso etc.) o gassoso (ad es. CO_2) ([29]) che trasporta il calore sviluppato nel reattore in uno scambiatore di calore esterno, ove viene prodotto vapore, che, inviato ad es. ai turboalternatori, genera energia elettrica.

29 - 10 Processi di fusione nucleare

E' stato accennato all'esistenza di processi di *fusione nucleare* nei quali nuclei di elementi (leggeri) si uniscono per dare nuclei di elementi più pesanti; in questo tipo di reazioni nucleari si liberano enormi quantità di energia, ma non si è ancora riuscito a *controllare* queste reazioni che sino ad oggi presentano soltanto interesse bellico.

Una reazione di fusione nucleare è, ad es., quella in cui deuterio e tritio [19-2] si uniscono per dare elio:

$$ {}^{2}_{1}D + {}^{3}_{1}T \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17{,}6\ MeV \qquad (8)$$

([29]) Il raffreddante può anche fungere da *moderatore* se esso stesso ha proprietà *moderatrici*; così H_2O, CO_2 hanno la doppia funzione di moderare la velocità dei neutroni, e di asportare calore dal reattore.

Questa reazione, che richiede una enorme energia di attivazione, viene *innescata* mediante esplosione di una bomba atomica all'uranio, che funge da detonatore *(bomba all'idrogeno)*.

Se si volesse fornire la necessaria energia di attivazione mediante calore, occorrerebbe raggiungere temperature dell'ordine di 200 milioni di gradi centigradi, ed è su questa via *(reazioni termonucleari)* che oggi sono indirizzate un gran numero di ricerche ([30]) tendenti a *controllare* la (8).

Reazioni *controllate* del tipo (8) darebbero all'uomo la possibilità di disporre di quantità praticamente illimitate di energia. Si ritiene che le enormi quantità di energia irradiate dal sole e dalle stelle abbiano la loro origine in processi di fusione nucleare.

29 - 11 Impieghi di radioisotopi

E' stato precedentemente accennato al fatto che oggi è possibile produrre un gran numero di isotopi radioattivi, essenzialmente servendosi degli acceleratori di particelle.

I radioisotopi, chimicamente identici, con le limitazioni di nota 11, agli isotopi non radioattivi (naturalmente fino all'istante in cui il nucleo si disintegra), svelabili e dosabili anche in quantità straordinariamente piccole per mezzo delle radiazioni da essi emesse, hanno acquistato enorme importanza nel campo scientifico e in quello tecnico.

([30]) Una specie chimica, a temperatura dell'ordine dei milioni di gradi centigradi, è costituita da un gas di atomi ionizzati e di elettroni, e rappresenta un particolare stato della materia, indicato col nome di *plasma*; a tali temperature, infatti, la velocità dei moti termici supera quella degli elettroni attorno al nucleo, e nucleo ed elettroni si separano. Alle temperature del plasma non resiste alcun materiale noto, e pertanto esso può esistere solo entro recipienti non materiali, realizzati mediante potenti campi magnetici che costringono il plasma, costituito da ioni gassosi e da elettroni, entro limitate porzioni di spazio *(bottiglia magnetica)*. Il plasma viene generato mediante scariche di condensatori di elevatissima capacità, che consentono di raggiungere temperature dell'ordine di alcuni milioni di gradi centigradi per tempi dell'ordine dei millisecondi. Le rapide variazioni di struttura e di temperatura del plasma, che provocano variazioni delle sue proprietà magnetiche, potrebbero consentire di generare direttamente correnti indotte; in tal caso la resa della reazione nucleare sarebbe assai superiore a quella ottenibile nei reattori a fissione, nei quali la produzione di corrente elettrica, ottenuta, come si è visto, mediante i convenzionali turboalternatori azionati dal vapore prodotto dal reattore, è soggetta alle basse rese dei processi termici.

Qualche esempio rende conto di ciò:

Primo esempio

Si è avuto più volte occasione, in precedenza, di affermare: a) che allorché in una soluzione si hanno ioni uguali provenienti da sali diversi (ad es. ioni Cl^- provenienti da $NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ etc.) essi sono identici a tutti gli effetti [11-1]; b) che l'equilibrio chimico è un equilibrio dinamico [9-1], e che quindi, ad es., nella soluzione satura di un sale in presenza di corpo di fondo continuamente sale che costituisce il corpo di fondo passa in soluzione, e sale in soluzione precipita a costituire corpo di fondo [13-18].

L'uso di radioisotopi consente, con una sola esperienza, di provare ambedue le affermazioni.

Ad una soluzione satura di $PbCl_2$ (nella quale affermiamo l'esistenza dell'equilibrio $PbCl_{2\,(\text{solido})} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$) viene aggiunta una soluzione di cloruro di sodio *marcato,* nel quale cioè sono presenti ioni radioattivi ${}^{36}_{17}Cl^-$ $(Na^+\,{}^{36}Cl^-)$; il corpo di fondo $(PbCl_2)$ diventa subito radioattivo, e la sua radioattività aumenta col tempo fino a raggiungere un valore che poi si mantiene costante. Ciò prova:

a) che gli ioni Cl^-, siano essi gli ioni ${}^{36}Cl^-$ provenienti dal cloruro di sodio marcato che quelli provenienti dalla dissociazione di $PbCl_2$, sono equivalenti e contribuiscono ambedue alla precipitazione di $PbCl_2$;

b) che nella soluzione esiste l'equilibrio $PbCl_{2\,(\text{solido})} \rightleftarrows Pb^{2+} + 2Cl^-$; infatti il valore costante della radioattività che si raggiunge nel solido dopo un certo tempo è maggiore di quello calcolabile in base alla sola precipitazione del $PbCl_2$ dovuta all'effetto dello ione a comune ${}^{36}Cl^-$ aggiunto, ed è pari a quello teoricamente prevedibile in base ad una distribuzione statistica dello ione ${}^{36}Cl^-$ fra il $PbCl_2$ solido e gli ioni cloro in soluzione; ciò conferma l'assoluta equivalenza degli ioni cloro radioattivi e non radioattivi.

Secondo esempio

L'isotopo radioattivo del carbonio ${}^{14}C$ (emette particelle β^-), ha una vita media di 5568 anni, e la sua concentrazione nell'atmosfera (come ${}^{14}CO_2$) è costante perché esiste un equilibrio fra ${}^{14}C$ che decade e ${}^{14}C$ che si forma continuamente con la reazione nucleare

$$ {}^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H \qquad (9) $$

operata dai neutroni liberati dall'interazione dei raggi cosmici ([31]) con le molecole dei gas nell'atmosfera.

La sintesi clorofilliana delle piante, che utilizza la CO_2 dell'atmosfera per costruire sostanza organica, fa sì che il carbonio presente in questa contenga una percentuale di ^{14}C uguale a quella della anidride carbonica dell'atmosfera; la sostanza organica vegetale è alla base, direttamente o indirettamente, della vita di tutti gli esseri viventi, ed anche nella sostanza organica da questi costruita è presente ^{14}C nelle stesse proporzioni con cui è presente nell'atmosfera.

Nel momento della morte dell'essere vivente cessa il rifornimento di ^{14}C, e quello che era presente tende a scomparire per decadimento radioattivo. Pertanto misurando al contatore la percentuale di ^{14}C contenuta in residui fossili, questi possono essere datati abbastanza esattamente (errore presunto: $\sim 5\%$). E' chiara la enorme importanza di questo metodo di datazione (dovuto a W. L. Libby (1949)) nei campi geologico, biologico, storico, etc. ([32]).

Terzo esempio

L'aggiunta di isotopi radioattivi al liquido che percorre condutture interrate (ad es. oleodotti) permette di localizzare rapidamente eventuali perdite esplorando col contatore il terreno adiacente alle tubazioni, senza dover portare allo scoperto le tubazioni stesse. In questi casi si usano isotopi con tempi di dimezzamento di pochi giorni, in modo che in breve tempo l'isotopo usato si trasformi in un altro isotopo non radioattivo, evitando così contaminazioni.

Aggiungiamo ancora che isotopi radioattivi vengono usati nell'analisi chimica, campo ove hanno dato luogo a nuove tecniche di analisi di grande rapidità e precisione, in biologia ed in medicina come mezzi di ricerca, diagnosti

INDICAZIONI BIBLIOGRAFICHE

In questa seconda parte del corso, dedicata alla chimica inorganica, sono stati trattati anche alcuni argomenti di carattere generale: colloidi, complessi, nucleo atomico. Relativamente a questi indichiamo alcuni testi elementari sui quali è possibile trovare ulteriori informazioni:

Introduction to colloid chemistry (K. J. Mysels)
Editore: Interscience Pub. Inc. (1959)

Introduction to co-ordination chemistry (D. P. Graddon)
Editore: Pergamon-Press (1961)

Nuclei and radioactivity (G. R. Choppin)
Editore: Benjamin Inc. (1964)

Per quanto riguarda il campo della chimica inorganica ci limitiamo ad indicare alcuni trattati, di cui uno assai vasto, nel caso che si desiderino informazioni più ampie, o addirittura molto approfondite e con indicazioni bibliografiche, su un certo composto.

Treatise on inorganic chemistry (H. Remy)
Editore: Elsevier Pub. Comp. (1956)

Chemical elements and their compounds (N. Y. Sidgwick)
Oxford University Press (1962)

Inorganic chemistry (C. S. G. Phillips - R. J. P. Williams)
Oxford University Press (1965)

Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry - 21 vol.
Editore: Longmans (aggiornamenti fino al 1966)

Dettagliati metodi per la preparazione in laboratorio di un gran numero di composti inorganici si trovano riportati in una *collana* edita a cura di vari Autori ed aggiornata quasi annualmente:

Inorganic Syntheses
Mc Graw - Hill Book Company (Vol. 1-10; il decimo volume è stato pubblicato nel 1967).

30 - Appendice alla chimica del carbonio

30 - 1 Premessa

Col nome convenzionale di *chimica organica* si indica quella parte della chimica che studia i composti che contengono l'elemento C (1), e costituisce materia vastissima e complessa.

Come è stato già detto [24-4], l'esistenza dei numerosissimi composti organici è dovuta alla proprietà che hanno gli atomi di carbonio di formare legami fra loro (legami semplici, doppi, tripli, aromatici) dando luogo a catene di atomi C, stabili, delle più diverse forme e lunghezze.

Nei composti organici l'atomo C (configurazione elettronica esterna s^2p^2) manifesta costantemente tetravalenza (2), e le valenze non impegnate con altri atomi C nella formazione delle catene, sono saturate da atomi o gruppi atomici diversi; il numero e la natura di questi, ed i tipi di legami esistenti fra gli atomi C della catena,impartiscono alle molecole organiche determinate proprietà che ne consentono la classificazione in gruppi.

Nella nostra *appendice alla chimica del carbonio* esporremo essenzialmente concetti generali, limitando la parte descrittiva ad un ridottissimo numero di sostanze organiche di grande interesse pratico.

30 - 2 Legame semplice, doppio, triplo, aromatico

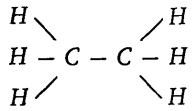
Legame semplice

E' un legame σ [2-4] formato dalla ricopertura di due orbitali del carbonio,

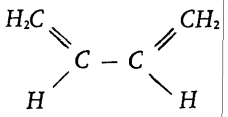
(1) Soltanto l'elemento C, i suoi ossidi CO e CO_2 ed i composti di questi vengono usualmente trattati nella chimica inorganica.

(2) Ricordiamo che oggi la parola *valenza* viene usata per indicare la generica capacità di un atomo di legarsi con altri atomi, indipendentemente dal tipo di legame formato.

diversamente ibridizzati [2-8], a seconda dei composti: sp^3 (tetraedrici), sp^2 (triangolari piani), sp (lineari); ad es.



etano (sp^3)



butadiene (sp^2)

$$H - C \equiv C - C \equiv C - H$$

diacetilene (sp)

L'energia del legame semplice $C-C$ varia di poco nei tre casi, e, in media, si assume per essa il valore di $\sim 83\ Kcal/M$; il legame σ consente ai due atomi di carbonio che lega di ruotare liberamente uno rispetto all'altro.

Legame doppio

Questo legame è costituito da un legame σ e da un legame π [2-4] fra due atomi C ibridizzati sp^2 (fig. 2 di [2-8]); nella ibridizzazione sp^2 i tre orbitali ibridizzati, complanari, sono diretti verso i vertici di un triangolo, ed il quarto orbitale p, non ibridizzato, è perpendicolare al piano del triangolo; il *doppio legame* si forma (fig. 1) per ricopertura di due orbitali ibridizzati (legame σ) e dei due orbitali p (legame π); la ricopertura di questi ultimi (legame π) è minore della ricopertura dei primi (legame σ), e nel suo complesso il legame $>C=C<$ ha una energia di legame di $\sim 150\ Kcal/M$, minore cioè del doppio della energia del singolo legame σ (che si è visto essere $\sim 83\ Kcal/M$).

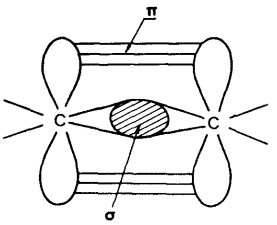
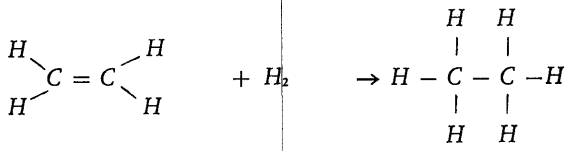


Fig. 1 — Legami σ e π del doppio legame. (Sono riportati soltanto gli orbitali interessati ai predetti legami).

L'esistenza nel doppio legame di un legame più forte (σ) e di uno più debole (π) rende conto del fatto che i doppi legami ([3]) possono *aprirsi,* addi-

([3]) Ricordiamo che nonostante i due legami fra i due atomi C siano diversi (σ, π), nella scrittura delle formule non compare questa diversità, ed essi vengono indicati con due trattini uguali ($>C = C<$).

zionando due radicali e lasciando il solo legame σ fra i due atomi di carbonio; ad es. l'etilene addiziona idrogeno in presenza di catalizzatori *(Pt, Pd)* formando etano:

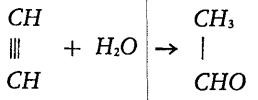


Una importante conseguenza dell'esistenza del legame π fra due atomi C è che risulta impedita la libera rotazione di questi, uno rispetto all'altro, al contrario di quanto visto nel legame (σ) $\geqq C-C \leqq$.

Legame triplo

E' costituito [2-4] da un legame σ e da due legami π fra due atomi di carbonio ibridizzati *sp*; l'ibridizzazione *sp* è lineare (fig. 2 di [2-8]), ed i restanti due elettroni *p* non ibridizzati sono ortogonali fra loro e all'asse di ibridizzazione; nel triplo legame, con un meccanismo analogo a quello visto nel caso del doppio legame, i due atomi C formano un legame σ per ricopertura dei due orbitali ibridizzati, e due legami π per ricopertura degli orbitali *p* non ibridizzati. L'energia del legame triplo *(~ 200 Kcal/M)* è soltanto di *~ 50 Kcal/M* maggiore di quella del legame doppio, e con considerazioni analoghe a quelle fatte a proposito dell'apertura di questo può prevedersi che il legame triplo potrà *aprirsi* con facilità anche maggiore.

Così l'acetilene può addizionare H_2O, in presenza di adatti catalizzatori, dando aldeide acetica:



Si è visto che nel doppio legame la presenza di un legame π fra due atomi C impedisce la libera rotazione di questi uno rispetto all'altro; nel triplo legame la presenza di due orbitali π rende ovviamente anche più netta l'impossibilità di rotazione dei due atomi $-C \equiv C-$.

Legame aromatico

I sei atomi C legati nella molecola del benzene, ibridizzati sp^2, si trovano su uno stesso piano e sono uniti con legami σ che formano fra loro angoli di

120° (fig. 3 di [2-10]); tale geometria impartisce alla molecola del benzene forma esagonale piana. Ogni atomo *C* ha un elettrone *p* non ibridizzato che si trova su un orbitale perpendicolare al piano della molecola, e ciascuno di questi sei orbitali *p* si *ricopre* con gli adiacenti formando due nubi di carica negativa una al di sopra e una al di sotto del piano della molecola (fig. 4 di [2-10]). La *delocalizzazione* degli elettroni *p* nelle due nubi di carica rafforza i legami fra gli atomi *C*, legami che risultano isoenergetici e quindi chimicamente equivalenti.

30-3 Caratteristiche chimiche e fisiche dei composti organici

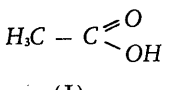
a) *Stabilità della catena di atomi di carbonio.* La ragione essenziale di questa stabilità risiede [24-4] nell'elevato valore della energia dei legami che tengono uniti gli atomi *C* che costituiscono la catena; va ancora notato che la presenza dei vari radicali legati agli atomi *C* può creare ostacoli sterici che proteggono dall'attacco di reattivi i legami fra gli atomi *C* che costituiscono la catena, rendendo questa ancora più stabile.

b) *Covalenza dei legami.* Il valore della elettronegatività del carbonio (2,5 nella scala Pauling) ed il fatto che gli elementi che più frequentemente si incontrano nei composti organici siano *H, O, N, P, S,* la cui elettronegatività (fig. 3 di [18-3]) è compresa fra 2,1 e 3,5, rende conto del fatto che nei composti organici i legami siano essenzialmente covalenti.

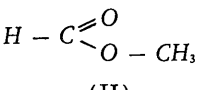
c) *Reattività ridotta rispetto ai composti inorganici.* Tale comportamento è dovuto al fatto che i valori delle energie di attivazione nelle reazioni organiche sono nella gran parte dei casi maggiori che nelle reazioni inorganiche, perché queste per lo più avvengono fra ioni in soluzione e quindi con energie di attivazione trascurabili (nota 12 di [16-6]).

d) *Basso punto di fusione e facilità a decomporsi col calore e a bruciare.* I solidi organici sono per lo più cristalli molecolari, e come tali [5-4] sono facilmente fusibili; i valori delle energie dei legami covalenti presenti nei composti organici, in media minori di quelli che si riscontrano nei composti inorganici, rendono conto del fatto che i composti organici tendono a decomporsi più facilmente dei composti inorganici con l'aumentare della temperatura. Infine l'elevata entalpia di formazione di CO_2 e di H_2O (tab. 1 di [3-4]) ed il fatto che i composti organici contengano in ogni caso atomi *C*, e quasi in ogni caso atomi *H*, spiegano perché essi brucino facilmente in presenza di aria.

e) *Isomeria.* Spesso in chimica organica si possono incontrare due o più composti con stessa formula bruta, ma con struttura e proprietà differenti: si dice in tal caso che questi sono *forme isomere.* Così, ad es. alla formula $C_2H_4O_2$ corrispondono i due *isomeri,* con proprietà chimiche e fisiche diverse, acido acetico (I) e formiato di metile (II):



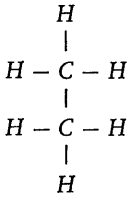
(I)



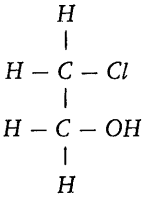
(II)

30-4 Idrocarburi; generalità

Nonostante il grandissimo numero, in continuo aumento, dei composti organici noti (oltre 1,5 milioni), questi sono costituiti da un numero relativamente piccolo di atomi diversi combinati in una varietà praticamente illimitata di modi. I composti organici più semplici sono quelli costituiti soltanto da carbonio e da idrogeno *(idrocarburi),* ed ogni composto organico può essere considerato ottenuto da un idrocarburo per sostituzione di atomi H con determinati gruppi [4]; così ad es. la cloridrina etilenica può considerarsi derivata dall'idrocarburo *etano* per sostituzione di due atomi H con un atomo Cl ed un gruppo OH:



(etano)



(cloridrina etilenica)

* * *

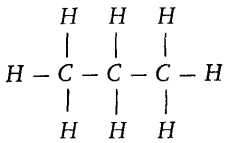
Tratteremo prima degli idrocarburi e poi dei più comuni gruppi che possono sostituire atomi H di questi *(gruppi funzionali).* Come si è già detto, le specie chimiche indicate col nome generale di idrocarburi sono costituite sol-

(4) Si tenga presente che nella quasi totalità dei casi tale derivazione è puramente ideale: ad es. è vero, da un punto di vista strutturale, che l'alcool metilico *(CH_3OH)* può considerarsi derivato dal metano *(CH_4)* per sostituzione di un atomo H con un gruppo OH, ma in realtà esso viene preparato per sintesi catalitica a partire da CO ed H_2 *($CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$).*

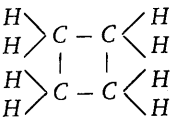
tanto di carbonio e di idrogeno. A seconda dei tipi di legame fra gli atomi *C* che costituiscono lo scheletro della molecola, si distinguono in idrocarburi saturi, non saturi, aromatici; esamineremo ora separatamente queste tre classi.

30 - 5 Idrocarburi saturi *(alcani)*

In questi gli atomi *C* (tutti ibridizzati sp^3), legati fra loro con legami semplici a formare catene aperte o chiuse, sono legati anche con atomi *H* in numero tale da impegnare tutti gli elettroni dispari: così ad es. gli idrocarburi *propano* (C_3H_8) e *ciclobutano* (C_4H_8) hanno, rispettivamente, le formule



(propano)



(ciclobutano)

La serie degli idrocarburi saturi a catena aperta ha formula generale C_nH_{2n+2} e in base ai dati della tabella 1 si possono fare alcune considerazioni

Tab. 1 — Serie omologa (5) degli idrocarburi saturi

Idrocarburo	Formula (C_nH_{2n+2})	Temperatura ebolliz. (°C)	Stato di aggregazione a 25 °C	ΔG_f^0 (Kcal/M)
Metano	CH_4	− 162	gassoso	− 12,14
Etano	C_2H_6 H_3C-CH_3	− 89	»	− 7,86
Propano	C_3H_8 $H_3C-CH_2-CH_3$	− 42	»	− 5,61
Butano	C_4H_{10} $H_3C-(CH_2)_2-CH_3$	− 0,5	»	− 3,75
Pentano	C_5H_{12} $H_3C-(CH_2)_3-CH_3$	36	liquido	− 1,96
Esano	C_6H_{14} $H_3C-(CH_2)_4-CH_3$	69	»	+ 0,05
Eptano	C_7H_{16} $H_3C-(CH_2)_5-CH_3$	98	»	+ 2,09
Ottano	C_8H_{18} $H_3C-(CH_2)_6-CH_3$	126	»	+ 4,14
Nonano	C_9H_{20} $H_3C-(CH_2)_7-CH_3$	149	»	+ 6,18
Eicosano	$C_{20}H_{42}$ $H_3C-(CH_2)_{18}-CH_3$	decomp.	solido	—
Pentacontano	$C_{50}H_{102}$ $H_3C-(CH_2)_{48}-CH_3$	decomp.	»	—

(5) Ciascun idrocarburo di questa serie, come ben visibile in tab. 1, ha stesso tipo di

(segue)

sulle proprietà degli idrocarburi di questa serie: all'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'idrocarburo, cioè del peso molecolare e delle interazioni di tipo van der Waals, aumenta la temperatura di ebollizione e si passa dallo stato gassoso (fino a C_4) a quello liquido ($C_5 \div C_{15}$), a quello solido (oltre C_{15}); parallelamente l'andamento dei valori di ΔG_f^0 indica che le molecole diminuiscono di stabilità all'aumentare delle dimensioni.

Poiché le energie di legame $C-C$ (~ 83 *Kcal/M*) e $C-H$ (~ 99 *Kcal/M*) sono fra le più elevate nel campo dei legami covalenti che si riscontrano nei composti organici (tab. 2 di [24-4]), gli idrocarburi saturi sono tra i più stabili composti organici (6).

Va ancora notato che alla formula di un idrocarburo con più di tre atomi C corrispondono più forme molecolari, con catena lineare o ramificata: così ad es., alla formula C_4H_{10} corrispondono due isomeri, uno a catena lineare, butano normale o *n-butano* (7), ed uno a catena ramificata, *isobutano* o *metilpropano*:

$$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$$

(n-butano)

$$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(isobutano)

Naturalmente con l'aumentare del numero di atomi di carbonio nella molecola aumenta il numero di isomeri possibili.

30 - 6 Idrocarburi insaturi (alcheni $C_n H_{2n}$ e alchini $C_n H_{2n-2}$)

Nelle molecole di questi idrocarburi esistono uno o più legami doppi o/e tripli a causa dei quali diminuisce il numero di atomi H contenuti nelle molecole

---

struttura molecolare e differisce da quello che lo precede e da quello che lo segue per un gruppo CH_2, rispettivamente in più e in meno. Un insieme di composti di questo tipo, che abbiano cioè analoga struttura e che possano essere ordinati in una serie in cui ciascuno differisca dagli adiacenti per uno stesso aggruppamento di atomi, prende il nome di *serie omologa* ed i membri si dicono fra loro omologhi.

In chimica organica esistono molti casi di serie omologhe.

(6) Ad indicare la loro bassa reattività, gli idrocarburi saturi vengono anche indicati col nome di *idrocarburi paraffinici* o *paraffine* (parum affinis); *cicloparaffine* se a catena chiusa (ad es. il ciclobutano).

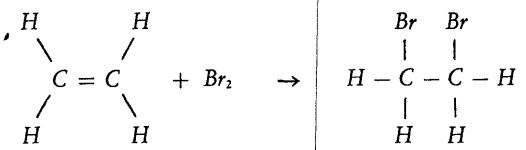
(7) L'isomero a catena lineare prende la denominazione di *normale,* e al nome di esso viene premessa la lettera *n* minuscola.

stesse; perciò tale numero non è più, come negli idrocarburi saturi, il massimo possibile in relazione alla tetravalenza del carbonio.

Accenneremo, fra gli idrocarburi insaturi, alle serie etilenica (alcheni) ed acetilenica (alchini), ambedue serie omologhe, di cui la prima ha formula generale C_nH_{2n} (il primo termine è l'etilene $H_2C{=}CH_2$) e la seconda C_nH_{2n-2} (il primo termine è l'acetilene $H{-}C{\equiv}C{-}H$); i termini iniziali delle due serie sono:

	C_nH_{2n}			C_nH_{2n-2}	
etilene	$H_2C{=}CH_2$	(C_2H_4)	acetilene	$H{-}C{\equiv}C{-}H$	(C_2H_2)
propilene	$H_2C{=}CH{-}CH_3$	(C_3H_6)	metilacetilene	$H{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	(C_3H_4)
butilene	$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	(C_4H_8)	etilacetilene	$H{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$	(C_4H_6)

La presenza di legami π negli idrocarburi insaturi [30-2] li rende più reattivi dei corrispondenti idrocarburi saturi: ad es. facendo gorgogliare etilene in acqua di bromo, già a condizione ambiente si forma dibromoetano



e facendo passare, sempre a condizioni ambiente, una miscela di C_2H_4 ed H_2 su catalizzatore di platino, si forma etano. L'apertura del doppio legame può anche dar luogo alla formazione di polimeri: così ad es. per polimerizzazione catalitica dell'etilene si ottiene il polietilene (indicato col nome di Politene [30-35]:

$$n\,(CH_2 = CH_2) \rightarrow \quad -CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2-$$

30-7 Idrocarburi aromatici

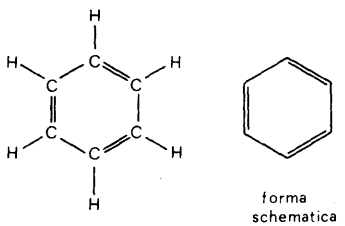
Il carattere aromatico (9) di un idrocarburo ciclico si manifesta con una notevolissima resistenza agli agenti ossidanti e riducenti e con la maggior facilità

(9) L'aggettivo *aromatico* fu attribuito a questi idrocarburi dai primi ricercatori che li isolarono da sostanze naturali di odore aromatico. Oggi sono noti, in gran numero, composti aromatici inodori.

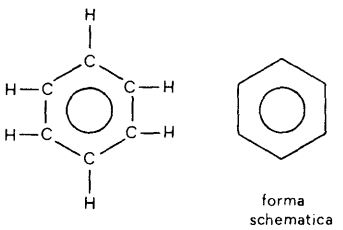
di dar luogo a reazioni di sostituzione piuttosto che di addizione.

La causa di queste proprietà particolari risiede nel fatto che, come si è detto in [30-2], non tutti gli elettroni partecipanti ai legami fra gli atomi di carbonio sono stabilmente impegnati in posizioni definite nella molecola, e che alcuni di questi elettroni sono comuni a tutti gli atomi *C* che costituiscono la catena ciclica dell'idrocarburo (*elettroni delocalizzati*: [2-10]).

Il più noto idrocarburo aromatico è il benzene (C_6H_6) a cui F. A. Kekulè von Stradonitz attribuì (1865) la formula di struttura (I) contenente una serie di legami semplici e doppi alternati,



(I)

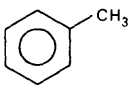


(II)

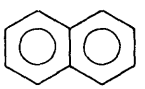
e a cui oggi [2-10] si attribuisce la formula (II), nella quale la circonferenza all'interno dell'esagono sta a rappresentare i sei elettroni delocalizzati.

Una prova che le proprietà aromatiche di una sostanza risiedono essenzialmente nella possibilità di disporre di elettroni delocalizzati, è che esse si manifostano anche nel borazolo [23-5] nel quale $B^{(-)}$ ed $N^{(+)}$, isoelettronici con l'atomo *C*, danno luogo ad una delocalizzazione analoga a quella del benzene.

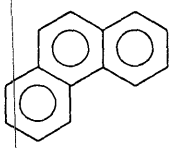
Esempi di idrocarburi aromatici sono, oltre il benzene, il toluene (I), il naftalene (II), il fenantrene (III), il pirene (IV) etc.



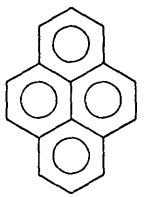
(I)



(II)



(III)



(IV)

I composti aromatici policiclici sono, a meno di forti impedimenti sterici, planari; la complanarità dei diversi anelli benzenici è determinata dalla interazione dei loro elettroni delocalizzati, la cui delocalizzazione si estende così a tutta la molecola.

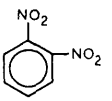
Negli idrocarburi aromatici policiclici, gli atomi *C* non sono tutti alla stessa distanza tra loro come nel benzene; ciò indica che la densità elettronica, e perciò la reattività, è diversa per i diversi atomi *C*, e quindi che essi non sono equivalenti, come lo sono nel benzene.

E' importante notare che se nella molecola C_6H_6 si sostituisce un atomo *H* con un altro atomo o gruppo atomico (ad es. $C_6H_5-NO_2$, nitrobenzene) viene a cessare l'equivalenza degli altri 5 atomi *C*, perché la distribuzione della carica elettrica delocalizzata non è più simmetrica; pertanto sostituendo ad uno o più atomi *H* di un anello aromatico opportuni gruppi, è possibile rendere più o meno reattivi determinati altri atomi *C* dell'anello e ciò ha enorme importanza in quelle sintesi organiche nelle quali si vuole legare un certo radicale ad un atomo *C* di ben definita posizione nell'anello aromatico ([10]).

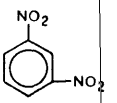
30 - 8 Gruppi funzionali; generalità

Dopo questi cenni sugli idrocarburi diamo ora una rapida scorsa ai principali gruppi funzionali, a quei gruppi cioè che, inseriti su un opportuno scheletro idrocarburico, consentono la costruzione ideale della molecola di ogni composto organico. Alla presenza di uno o più di tali gruppi nella molecola corrispondono determinate proprietà fisiche e chimiche, in base alle quali i numerosissimi composti organici vengono raggruppati in classi.

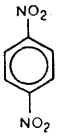
([10]) Se in un anello benzenico due atomi *H* sono stati sostituiti da due gruppi (o atomi) uguali o diversi, la posizione reciproca di questi viene indicata con i prefissi *orto* (posizione adiacente; abbreviata o.), *para* (posizione opposta; abbreviata p.), *meta* (posizione intermedia tra le due precedenti; abbreviata m.) ad es.



(o. dinitrobenzene)



(m. dinitrobenzene)



(p. dinitrobenzene)

30 - 9 Gruppo alogenuro

E' possibile, con reazioni più o meno complesse, ottenere *prodotti di sostituzione* degli idrocarburi nei quali uno o più atomi H sono stati sostituiti con atomi di alogeno; così ad es. irradiando con luce ultravioletta una miscela di CH_4 e Cl_2 è possibile isolare CH_3Cl ($CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$); il composto CH_3Cl prende il nome di cloruro di metile, ove *metile* è il gruppo $-CH_3$.

Si dà il nome generico di *alchile* ad un qualsiasi radicale ottenuto da un idrocarburo non aromatico per eliminazione di un atomo di idrogeno: così in corrispondenza dell'etano C_2H_6 si ha il gruppo *etile* $-C_2H_5$, del propano C_3H_8 il gruppo *propile* $-C_3H_7$, dell'etilene C_2H_4 ($H_2C=CH_2$) il gruppo *vinile* ($H_2C=CH-$) etc.; i radicali aromatici vengono indicati col nome generico di *arili*: ricordiamo fra questi il radicale corrispondente al benzene C_6H_6 chiamato *fenile* (C_6H_5-), che avremo occasione di incontrare più volte nel seguito.

Gli *alogenuri alchilici* (ad es. C_2H_5I ioduro di etile; C_3H_7Br, bromuro di propile etc.), facilmente preparabili, costituiscono il prodotto di partenza di molte sintesi organiche, per la facilità con cui l'atomo di alogeno può essere sostituito dai più svariati gruppi atomici.

L'atomo di alogeno presente nella molecola organica impartisce a questa certe proprietà caratteristiche che risultano comuni a tutti i composti organici alogenici dello stesso tipo: così ad es. i cloruri di metile, di etile, di propile, di butile, etc. danno tutti luogo alla reazione

$$R - Cl + AgOH \rightarrow ROH + AgCl\downarrow \qquad (1)$$

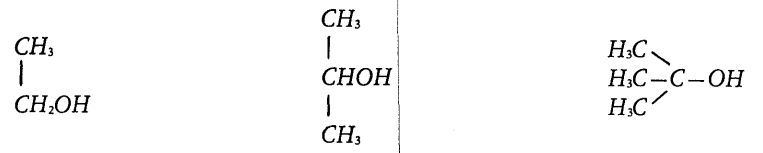
ove con R è indicato uno qualsiasi dei predetti radicali alchilici o arilici.

30 - 10 Gruppo alcoolico

Allorché in un idrocarburo viene sostituito un atomo H con un gruppo OH (introdotto nella molecola ad es. mediante la reazione (1)), il composto prende il nome di *alcool* ([11]); se il gruppo OH è presente in un gruppo

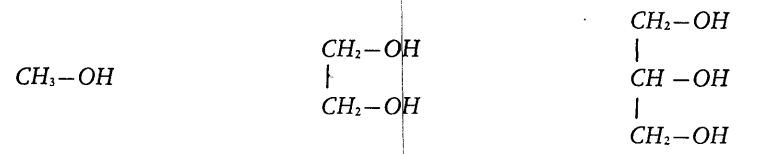
([11]) I nomi degli alcoli si indicano correttamente dando la desinenza *olo* al nome dell'idrocarburo corrispondente; alcool metilico (CH_3OH) = metanolo; alcool propilico ($CH_3-CH_2-CH_2OH$) = propanolo etc.

$-CH_2OH$ l'alcool è detto *primario,* se in un gruppo $>CHOH$ *secondario,* se in un gruppo $\geqq C-OH$, *terziario*: ad es.



alcool etilico (primario)	*alcool isopropilico* (secondario)	*trimetilcarbinolo* (terziario)

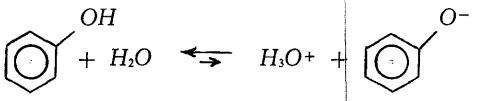
Gli alcoli possono essere *mono* o *polivalenti* a seconda che nella molecola siano presenti uno o più gruppi OH: ad es.



alcool metilico (monovalente)	*glicol etilenico* (bivalente)	*glicerina* (trivalente)

La presenza di uno o più gruppi OH nella molecola di un alcool dà luogo alla formazione del legame di idrogeno [2-13] fra le molecole dell'alcool stesso.

Va notato che gli alcoli aromatici hanno deboli proprietà acide: così l'alcool corrispondente al benzene *(C_6H_5OH, fenolo)* in soluzione acquosa si dissocia (assai poco) secondo la



$$(K^{(25°C)} = 1{,}7 \cdot 10^{-10})$$

e per questa proprietà viene anche indicato col nome di *acido fenico.*

Gli alcoli non aromatici, invece, non mostrano apprezzabili proprietà acide: la costante di dissociazione acida dell'alcool etilico, ad es., vale $K^{(25°C)} \cong 10^{-18}$.

L'acidità degli alcoli aromatici, ad es. del fenolo, è dovuta al fatto che l'anione $C_6H_5O^-$ viene stabilizzato dalla delocalizzazione della carica negativa su tutto l'anione *(carattere aromatico).* Lo spostamento di elettroni dall'atomo O sul nucleo aromatico implica un aumento della protonizzazione dell'atomo H e quindi del carattere acido (v. anche [12-7]).

30 - 11 Gruppo etereo

Eliminando una molecola d'acqua da due molecole di alcool si ottiene un composto nel quale è contenuto il *gruppo etereo* $O\!<$, e che prende il nome di *etere*: ad es. disidratando alcool etilico (CH_3-CH_2OH) con H_2SO_4 concentrato si ottiene etere dietilico ([12]):

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2OH \\ CH_3-CH_2OH \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow \begin{matrix} CH_3-CH_2 \diagdown \\ CH_3-CH_2 \diagup \end{matrix} O + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

(alcool etilico) *(etere dietilico)*

La presenza di due *lone pairs* sull'atomo O impartisce agli eteri proprietà basiche ([13]).

30 - 12 Gruppo aldeidico

Ossidando opportunamente un alcool primario (ad es. con O_2 in presenza di catalizzatore) si ottiene un composto contenente il *gruppo aldeidico* $-C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagdown O \\ \diagdown H \end{matrix}$ che prende il nome di *aldeide*:

$$R-C \begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown OH \end{matrix} + 1/2\, O_2 \rightarrow R-C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagup O \end{matrix} + H_2O$$

(R è un generico radicale alchilico o arilico, ad es.: $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_6H_5$ etc.).

Il gruppo aldeidico, che è sempre un gruppo terminale della molecola, è uno dei più reattivi della chimica organica: viene assai facilmente ossidato (for-

---

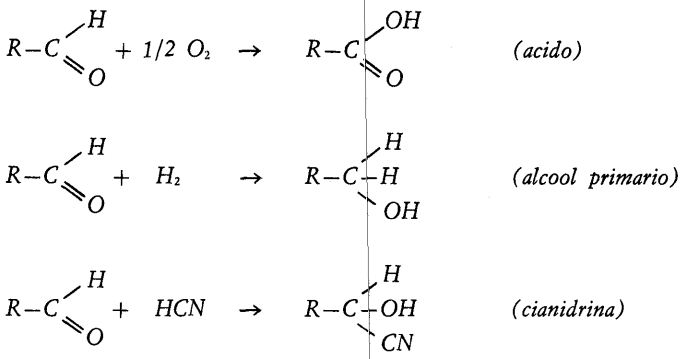
([12]) L'etere dietilico viene usualmente indicato col nome di *etere etilico* o semplicemente di *etere*; talvolta ad esso si dà anche il nome di *etere solforico*, perché preparato mediante H_2SO_4.

([13]) Così ad es. l'etere dietilico (base di Lewis) reagisce col fluoruro di boro (acido di Lewis) per dare un composto stabile etere-fluoruro di boro, che bolle a *126 °C:*

$$\begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} O + BF_3 \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ C_2H_5 \diagup \end{matrix} O \rightarrow BF_3$$

Le proprietà basiche degli eteri sono deboli.

mando un acido), meno facilmente ridotto (formando un alcool primario), e può addizionare molecole:

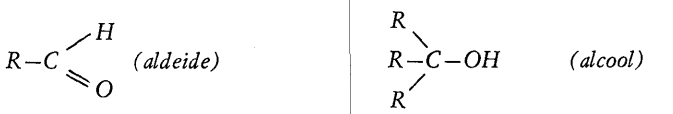


I primi termini della serie omologa delle aldeidi sono l'aldeide formica (formaldeide) $H-CHO$ ([14]), l'aldeide acetica (acetaldeide) CH_3-CHO, l'aldeide propionica CH_3CH_2-CHO etc.

30 - 13 Gruppo chetonico

Si è visto che l'ossidazione di un alcool primario $(R-CH_2OH)$ porta alla formazione di un'aldeide; l'ossidazione di un alcool secondario $(>CHOH)$ porta invece alla formazione di un *chetone,* specie chimica caratterizzata dalla presenza nella molecola del *gruppo chetonico* $>C=O$.

([14]) Nello scrivere la formula di un'aldeide il gruppo aldeidico si scrive HO per consentire di distinguerlo immediatamente dal gruppo alcoolico OH



Per quanto riguarda il potere ossidoriduttivo delle aldeidi, diamo i valori calcolati per la riduzione dell'aldeide formica ad alcool e per la sua ossidazione ad acido:

$$HCHO + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows CH_3OH + 2H_2O \; ; \quad E_0 = 0{,}19\ V$$

$$HCOOH + 2H_3O^+ + 2e \rightleftarrows HCHO + 3H_2O \; ; \quad E_0 = 0{,}06\ V$$

Così, ossidando ad es. l'alcool isopropilico si ottiene il dimetilchetone *(acetone)*:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_3 \end{array} + 1/2\ O_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = O \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

I chetoni hanno proprietà simili a quelle delle aldeidi (hanno il gruppo $>C=O$ comune), ma sono meno reattivi; vengono ossidati meno facilmente delle aldeidi, ed in pratica non hanno proprietà riducenti: con opportuni ossidanti *(I_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$)* la molecola del chetone si spezza dando acidi con minor numero di atomi di carbonio: ad es.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2O_2 \rightarrow CH_3-C\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{array} + H_2CO_3 \qquad (2)$$

$$\begin{array}{r} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2 \diagdown \\ CH_3-CH_2 \diagup \end{array} C = O + 3/2\ O_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-COOH \\ CH_3-CH_2-COOH \end{array}$$

(n-butil-etil-chetone) — *(acido butirrico)* *(acido propionico)*

Per riduzione i chetoni danno l'alcool secondario corrispondente: ad es.

$$\begin{array}{r} R \diagdown \\ R \diagup \end{array} C=O + H_2 \xrightarrow{(15)\ (Pt)} \begin{array}{r} R \diagdown \\ R \diagup \end{array} C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown H \end{array}$$

Anche i chetoni, come le aldeidi, addizionano facilmente molecole al gruppo $>C=O$:

$$\begin{array}{r} R \diagdown \\ R \diagup \end{array} C=O + HCN \rightarrow \begin{array}{r} R \diagdown \\ R \diagup \end{array} C \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown CN \end{array}$$

(chetone) — *(ossinitrile)*

(15) I due radicali alchilici rappresentati con R possono essere uguali o diversi; questa osservazione è valida anche per tutti i casi successivi, in cui in una formula compaiano due o più radicali R.

30 - 14 Gruppo acido

I composti organici che contengono il *gruppo acido* $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ (indicato usualmente col nome di *carbossile*), prendono il nome di acidi, e in soluzione acquosa si dissociano secondo la reazione

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown OH\end{matrix} + H_2O \rightleftarrows R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown O^-\end{matrix} + H_3O^+ \qquad (16)$$

Gli acidi organici, indicati anche col nome di acidi carbossilici, sono acidi deboli (tab. 2) ed i loro sali, in soluzione acquosa, subiscono perciò idrolisi. Molti acidi organici sono indicati con nomi che ne ricordano la provenienza naturale: $H-COOH$ acido formico, CH_3-COOH acido acetico, CH_3-CH_2- $-CH_2-COOH$ acido butirrico, C_6H_5COOH acido benzoico etc.

Tab. 2 — Costanti di dissociazione di acidi organici.

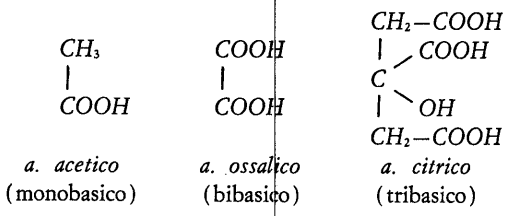
Acido	$K^{(25°C)}$ (dissociazione)
formico	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$
acetico	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
propionico	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
n. butirrico	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
benzoico	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
ossalico	(K_1) $5{,}9 \cdot 10^{-2}$
	(K_2) $6{,}4 \cdot 10^{-5}$
citrico	(K_1) $8{,}4 \cdot 10^{-4}$
	(K_2) $1{,}8 \cdot 10^{-5}$
	(K_3) $4 \cdot 10^{-6}$

(Le formule degli acidi indicati ricorrono nel corso del paragrafo).

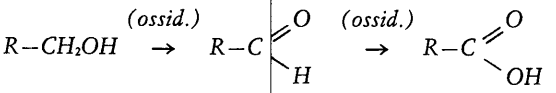
(16) In realtà la carica non risiede soltanto su uno dei due atomi O, ma è distribuita su ambedue, secondo la risonanza

$$R-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown O^-\end{matrix} \leftrightarrow R-C\begin{matrix}\diagup O^- \\ \diagdown\!\!\!\!= O\end{matrix}$$

Gli acidi organici possono essere mono o poli carbossilici (cioè mono o polibasici):



Per ossidazione di alcoli primari e di aldeidi si ottengono i corrispondenti acidi carbossilici, con stesso numero di atomi di carbonio:



per ossidazione dei chetoni invece si ottengono, come si è visto (2), acidi carbossilici con catene più corte perché la molecola del chetone, per ossidazione, spezza la catena di atomi di carbonio in corrispondenza del gruppo chetonico $>C = O$.

Parallelamente alla serie omologa degli idrocarburi saturi (tab. 1) esiste la serie omologa degli acidi saturi, di cui indichiamo i primi termini:

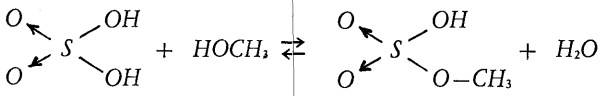
$H-COOH$	a. formico
CH_3-COOH	a. acetico
CH_3-CH_2-COOH	a. propionico
$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	a. butirrico

Esistono anche acidi insaturi mono e policarbossilici, alcuni dei quali saranno incontrati nel seguito.

30 - 15 Gruppo estere

Una importante reazione cui danno luogo gli acidi organici (ed inorganici) è la *esterificazione* [9-9], cioè la reazione con alcoli:

$$\underset{(acido)}{R-COOH} + \underset{(alcool)}{HO-R'} \rightleftarrows \underset{(estere)}{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R'} + H_2O$$



(Estere metilico dell'acido solforico)

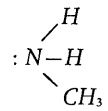
La reazione di esterificazione è reversibile, e la reazione inversa, che è una reazione di idrolisi, prende il nome di *saponificazione* se ha luogo in ambiente alcalino [30-27]:

$$\textit{acido} + \textit{alcool} \underset{\textit{idrolisi}}{\overset{\textit{esterificazione}}{\rightleftarrows}} \textit{estere} + \textit{acqua}$$

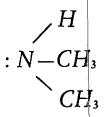
Il gruppo $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-C-$, caratteristico degli esteri organici, è anch'esso un *gruppo funzionale.*

30 - 16 Gruppo amminico

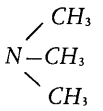
Per sostituzione di uno o più idrogeni della molecola NH_3 con radicali organici, uguali o diversi, si ottengono le ammine [25-6]. Se è sostituito un solo atomo di idrogeno le ammine sono dette *primarie*, se due *secondarie*, se tre *terziarie*: ad es.



Metilammina
(a. primaria)

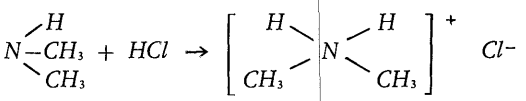


Dimetilammina
(a. secondaria)



Trimetilammina
(a. terziaria)

Nelle ammine, come nell'ammoniaca, l'atomo N possiede un *lone pair* e le ammine hanno perciò proprietà basiche, e reagiscono con gli acidi dando sali corrispondenti ai sali di ammonio:



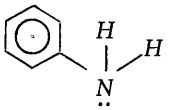
(dimetilammina) *(Cloruro di dimetilammonio)*

Si può preparare una ammina trattando prima un alogenuro alchilico con ammoniaca e facendo poi reagire il prodotto ottenuto con una base forte:

$$CH_3I + NH_3 \rightarrow CH_3 - NH_2 \cdot HI \xrightarrow{(+KOH)} CH_3 - NH_2 + H_2O + KI$$

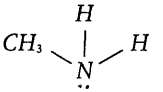
La reazione è però meno semplice di quella scritta, e da essa si ottiene una miscela di ammine primarie, secondarie e terziarie, che vanno poi separate.

Va notato che le ammine aromatiche sono basi più deboli di quelle non aromatiche, perché in esse il *lone pair* dell'atomo *N* viene parzialmente impegnato nella delocalizzazione degli elettroni dell'anello aromatico; così, ad es., l'anilina (o fenil-ammina) è una base più debole della metilammina:



Anilina

$K_{\text{basico}}^{(25\ °C)} = 3{,}8 \cdot 10^{-10}$



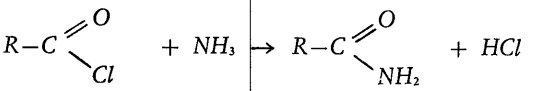
Metilammina

$K_{\text{basico}}^{(25\ °C)} = 4{,}4 \cdot 10^{-4}$

La minore basicità delle ammine aromatiche rispetto a quelle non aromatiche, fa riscontro alla maggiore acidità degli alcoli aromatici rispetto a quelli non aromatici [30-10].

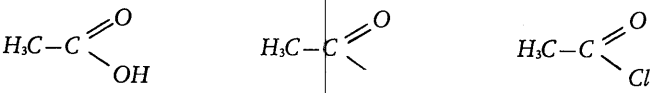
30 - 17 Gruppo ammidico

Per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno dell'ammoniaca con radicali acidi si ottengono le *ammidi,* delle quali le più importanti sono le ammidi primarie. Le ammidi possono prepararsi facendo reagire ammoniaca con alogenuro di acile ([17]): ad es.



(Cloruro di acile) *(ammide)*

([17]) Col nome di *acile* si indica il generico radicale acido (ottenuto da un acido per eliminazione dell'ossidrile): ad es.



(acido acetico) *(acetile)* *(cloruro di acetile)*

Il gruppo $-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ è il *gruppo funzionale ammidico,* caratteristico di questi composti; i primi termini della serie omologa delle ammidi sono:

$H-CONH_2$	formammide
CH_3-CONH_2	acetammide
$CH_3-CH_2-CONH_2$	propionammide etc.

Tab. 3 — Principali gruppi funzionali

gruppo funzionale		*esempio*	
nome	formula		
alcoolico	$R-OH$	CH_3-OH	(alcool metilico)
etereo	$\begin{matrix}R\diagdown\\ \\ R\diagup\end{matrix}O$	$\begin{matrix}C_2H_5\diagdown\\ \\ C_2H_5\diagup\end{matrix}O$	(etere etilico)
aldeidico	$R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$	$H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$	(aldeide formica)
chetonico	$\begin{matrix}R\diagdown\\ \\ R\diagup\end{matrix}C=O$	$\begin{matrix}H_3C\diagdown\\ \\ H_3C\diagup\end{matrix}C=O$	(dimetilchetone)
acido	$R-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$	$H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown OH\end{matrix}$	(acido formico)
estere	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R$	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$	(formiato di metile)
amminico	$R-NH_2$	$N\begin{matrix}\diagup H\\ -H\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	(metilammina)
ammidico	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	(formammide)

Le ammidi, a differenza di quanto visto per le ammine, non hanno carattere basico apprezzabile, per la presenza dell'atomo *O* (fortemente elettronegativo) nel gruppo funzionale.

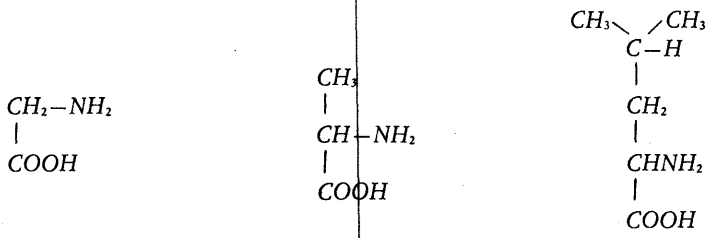
Se due atomi *H* dell'NH_3 vengono sostituiti da due radicali acidi, si ottengono le *immidi,* del tipo $R-CO-NH-CO-R$, che presentano debole carattere acido per una modesta protonizzazione dell'atomo *H immidico* causata dalla presenza dei due gruppi carbonilici.

Nella tab. 3 sono riuniti i principali gruppi funzionali illustrati nel paragrafo.

30 - 18 Molecole contenenti più gruppi funzionali diversi

Finora abbiamo considerato essenzialmente solo composti contenenti un unico tipo di gruppo funzionale nella molecola; unica eccezione l'acido citrico [30-14] che contiene il gruppo carbossilico ed il gruppo alcoolico.

Numerosissimi sono però i composti nei quali sono presenti gruppi funzionali diversi; ricordiamo fra essi gli *amminoacidi,* nella cui molecola esistono, come dice il nome, gruppi amminici $(-NH_2)$ e gruppi acidi $(-COOH)$ ([18]); ad es.



acido ammino - acetico (glicina o glicocolla)

acido α ammino - propionico (alanina)

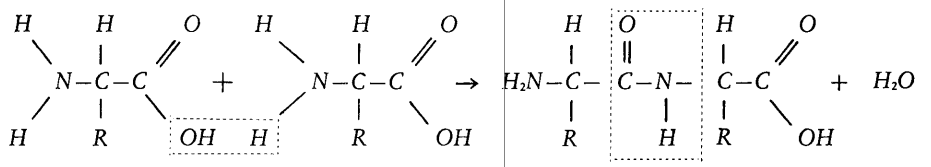
acido α ammino - isovalerianico (valina)

([18]) Nella molecola degli amminoacidi possono essere contenuti anche altri gruppi funzionali: così la *serina* oltre al gruppo amminico e a quello acido contiene anche un gruppo alcoolico: essa è l'acido α ammino β ossi propionico. L'uso dei prefissi α, β, γ ... è generale: essi indicano che i gruppi cui si riferiscono sono nella 1ª o nella 2ª o nella 3ª ... posizione rispetto al gruppo in base al quale si caratterizza la molecola.

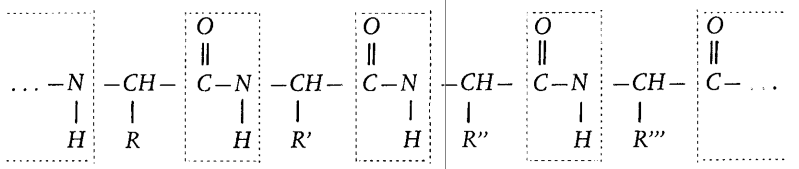
(serina)

La contemporanea presenza nella molecola degli amminoacidi di gruppi basici $(-NH_2)$ e di gruppi acidi $(-COOH)$ conferisce alle soluzioni acquose di questi composti proprietà tamponanti [13-12].

Gli amminoacidi sono estremamente importanti perché rappresentano le maglie di quelle particolari catene polimeriche dette *proteine* che costituiscono gran parte dei tessuti animali; le molecole di amminoacidi (uguali o diverse) reagiscono fra loro eliminando H_2O e condensandosi in catene polimeriche (polipeptidi) nelle quali gli amminoacidi sono legati attraverso il *legame peptidico* $-CO-NH-$:



legame peptidico



catena polipeptidica

Fra atomi O ed H di legami peptidici di catene polipeptidiche adiacenti si formano legami idrogeno che le tengono unite. Le proteine sono costituite da catene polipeptidiche avvolte a spirale ([19]), e tale struttura è stabilizzata dalla formazione di legami di idrogeno fra atomi H ed O di legami peptidici della stessa catena.

30 - 19 Isomeria : generalità

Abbiamo già accennato [30-3] al fatto che frequentemente sostanze organiche diverse per proprietà fisiche e per comportamento chimico possono avere

([19]) Le proteine hanno pesi molecolari che arrivano a vari milioni, e ciascuna di esse è costituita da catene *polipeptiche* di determinati amminoacidi, legati in un determinato ordine.

stessa formula bruta, ed abbiamo detto che tale fenomeno va sotto il nome di *isomeria.* L'isomeria è ovviamente dovuta alla diversa disposizione degli atomi nelle molecole isomere, e tale diversa disposizione può essere realizzata in un gran numero di modi classificabili in un certo numero di *tipi di isomeria,* di cui i principali sono i seguenti ([20]):

Isomeria di catena: gli isomeri differiscono soltanto perché gli atomi di carbonio sono legati fra loro in modo diverso; ad esempio:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

(n - butano)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-CH_3 \end{array}$$

(isobutano)

Isomeria di posizione: gli isomeri hanno uguale catena, ma diversa posizione dei gruppi funzionali:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2 \end{array}$$

alcool n-butilico (primario)

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_3-CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$

alcool isobutilico (secondario)

Stereoisomeria: si ha allorché i due isomeri differiscono per la reciproca posizione degli atomi nello spazio; tale tipo di isomeria può essere *geometrica* ed *ottica,* e su questi due tipi di isomeria daremo qualche notizia più dettagliata.

([20]) Si chiamano *isomere* senza alcuna delle specificazioni date subito appresso, sostanze che hanno, casualmente, stessa formula bruta ma costituzione completamente diversa; ad es. alla formula C_5H_8O corrispondono le seguenti specie chimiche, completamente diverse fra loro:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & / \quad \backslash & \\ O=C & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & - & CH_2 \end{array}$$

(ciclopentanone)

$$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$$

(etilidenacetone)

$$CH\equiv C-CH_2-O-C_2H_5$$

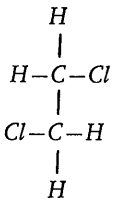
(etere etilpropargilico)

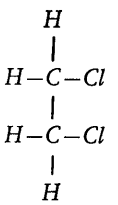
$$\begin{array}{c} H-C-CH_3 \\ \| \\ H_3C-C-CHO \end{array}$$

(aldeide tiglica)

30 - 20 Isomeria geometrica

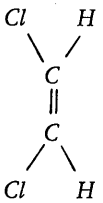
Il dicloroetano può essere scritto, ad es., nelle due forme



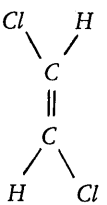


ma queste non rappresentano un caso di stereoisomeria (cioè di diversa posizione nello spazio degli atomi *H* e *Cl*) perché i due atomi di carbonio, legati fra loro con legame semplice, possono ruotare liberamente uno rispetto all'altro [30-2], e le due forme sono quindi statisticamente equivalenti.

Sono invece stereoisomere le due molecole



forma *cis*
(a)

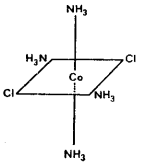


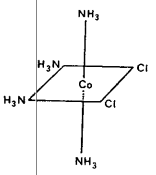
forma trans
(b)

perché i due atomi di carbonio, uniti con legame doppio, non possono liberamente ruotare uno rispetto all'altro [30-2] e le due molecole (a) e (b) differiscono permanentemente per la posizione relativa dei gruppi atomici che le costituiscono. Un tale tipo di isomeria prende il nome di *isomeria geometrica* o *isomeria cis-trans* ([21]), e delle due forme quella nella quale i gruppi uguali sono

([21]) Esistono casi di isomeria geometrica anche nella chimica inorganica; ad es. lo ione complesso $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, ottaedrico, può esistere nelle strutture

(trans)



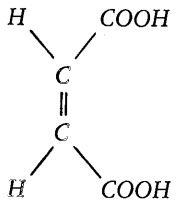


(cis)

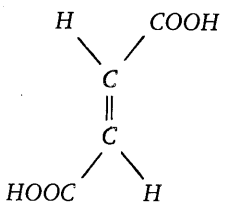
di cui la forma trans è verde, e quella cis violetta.

dalla stessa parte è indicata come *forma cis,* e l'altra come *forma trans*. Le forme cis e trans hanno proprietà fisiche diverse, e nel caso del *cis* dicloroetilene (a) e del *trans* dicloroetilene (b), le temperature di ebollizione ad es. valgono, rispettivamente, *60,1* e *48,8 °C*.

Un altro esempio di isomeria cis-trans è rappresentata dalle due specie

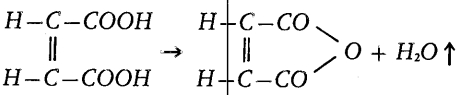


forma *cis*



forma *trans*

che prendono i nomi di *acido maleico* la forma *cis* e di *acido fumarico* la forma *trans*; se si riscalda a *100 °C*, sotto vuoto, ciascuno dei due acidi, l'acido cis (maleico) perde acqua e forma l'anidride (maleica)



mentre l'acido trans (fumarico), in cui i gruppi *COOH* sono più lontani fra loro, non dà formazione di anidride.

In tab. 4 sono riportate alcune caratteristiche chimico-fisiche dei due acidi:

Tab. 4

caratteristiche	*a. maleico (cis)*	*a. fumarico (trans)*
temperatura fusione *(°C)*	*130*	*287*
solubilità *(g in 100 g H_2O, a 20 °C)*	*78,8*	*0,63*
densità *(a 20 °C, g/cc)*	*1,590*	*1,635*
pK_1 dissociazione	*1,9*	*3*
pK_2 »	*6,5*	*4,5*

30 - 21 Isomeria ottica

L'argomento è assai complesso, e noi lo tratteremo brevemente, solo nei suoi aspetti più elementari.

L'ibridizzazione tetraedrica sp^3, che esiste negli atomi di carbonio che formano legami semplici, può condurre ad un particolare caso di isomeria, indicata col nome di *isomeria ottica,* perché messa in evidenza con mezzi ottici.

Presentano isomeria ottica le molecole prive di simmetria geometrica. Consideriamo un semplicissimo esempio: le molecole metano *(CH_4)*, cloro-metano *(CH_3Cl),* cloro-bromo-metano *(CH_2ClBr)* hanno tutte un piano di simmetria che le divide in due parti specularmente uguali, ma tale piano manca nella molecola fluoro-bromo-cloro-metano *($CHFClBr$)*; ciò è visibile in figura 4 nella quale sono indicati con linee sottili le sezioni dei piani di simmetria delle molecole, tetraedriche, proiettate sul piano ([22]):

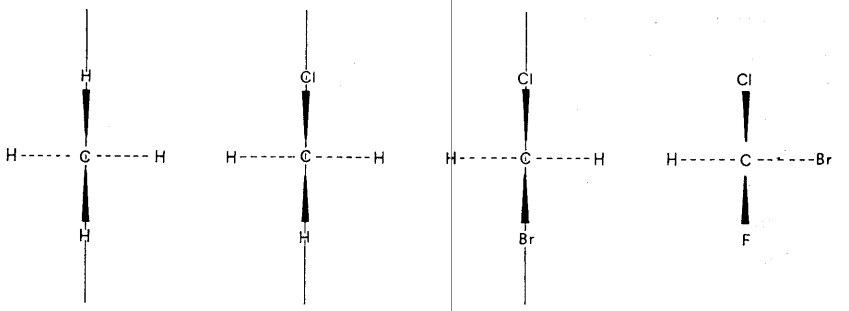


Fig. 4
Molecole con e senza piano di simmetria

L'atomo *C* del fluoro-bromo-cloro-metano è detto *asimmetrico,* e si dirà, in generale, che un atomo di carbonio di una molecola è asimmetrico se esso lega quattro atomi o gruppi atomici diversi.

I quattro gruppi diversi legati ad un atomo di carbonio asimmetrico possono essere arrangiati spazialmente in due soli modi, cui corrispondono due

([22]) La difficoltà di visualizzare la disposizione sterica dei legami attorno agli atomi di carbonio viene ridotta simbolizzando con tratto continuo i legami che si trovano sul piano del foglio, con tratto punteggiato quelli diretti al di sotto di questo, e con tratti triangolari pieni quelli diretti verso il lettore (nella fig. 4 non compaiono tratti continui simbolizzanti legami sul piano del foglio: i sottili tratti continui di tale figura rappresentano, come è detto nel testo, le sezioni dei piani di simmetria).

forme, delle quali l'una è l'immagine speculare dell'altra; pertanto se in una molecola è contenuto un atomo di carbonio asimmetrico, essa esisterà in due forme speculari, che si chiamano, per ragioni cui accenneremo fra breve, *antipodi ottici* ([23]).

Due molecole che siano antipodi ottici sono identiche sotto quasi tutti gli aspetti, in quanto pur differendo nell'orientamento dei gruppi legati al generico atomo asimmetrico, esse sono costituite dagli stessi atomi che, nelle due molecole, hanno distanze corrispondentemente uguali. Due antipodi ottici hanno quindi praticamente le stesse proprietà chimiche e fisiche (stessa reattività, stessa temperatura di fusione, stessa solubilità...), e differiscono soltanto per quelle proprietà che vengono influenzate dall'orientamento spaziale dei gruppi legati all'atomo di carbonio asimmetrico.

Una di queste proprietà è la capacità di modificare l'orientamento del piano di polarizzazione della luce polarizzata: una specie chimica che contiene un atomo di carbonio asimmetrico, attraversata da un fascio di luce polarizzata ruota di un certo numero di gradi il piano di polarizzazione, ad es. verso destra (isomero destrogiro), mentre l'*antipodo ottico* (nelle identiche condizioni sperimentali) lo ruota, di uno stesso numero di gradi, verso sinistra (isomero levogiro) ([24]). Per questo comportamento il descritto tipo di isomeria prende il nome di isomeria ottica, ed *otticamente attive* vengono chiamate le specie chimiche che la presentano.

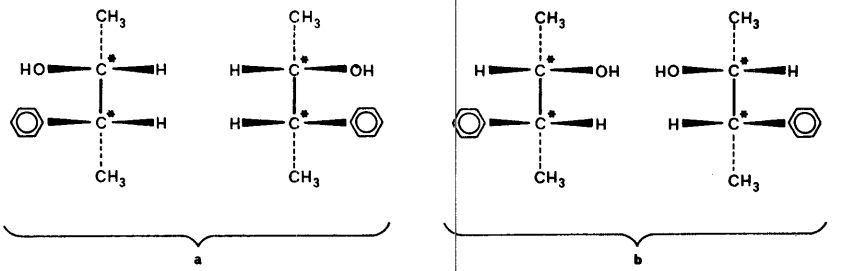
Se in una molecola è contenuto più di un atomo di carbonio asimmetrico, il numero degli isomeri ottici aumenta ([25]): ad es. il fenilbutanolo appresso

([23]) Da una trattazione più approfondita risulterebbe che anche in assenza di atomi di carbonio asimmetrici una specie chimica solida può presentare isomeria ottica; possono infatti esistere, nei solidi, asimmetrie derivate da particolari strutture del reticolo cristallino.

([24]) In un fascio di luce polarizzata, il vettore elettrico, che vibra ortogonalmente alla direzione di propagazione, si trova su un piano orientato in una certa direzione *(piano di polarizzazione)*. Se un fascio di luce polarizzata attraversa, ad es., una soluzione di una sostanza otticamente attiva, il piano di polarizzazione subisce una rotazione causata dalla particolare asimmetria molecolare, cui corrisponde una particolare asimmetria del campo elettrico della molecola che influenza appunto la trasmissione dell'onda luminosa. Gli apparecchi destinati a misure di *potere rotatorio* si chiamano *polarimetri*.

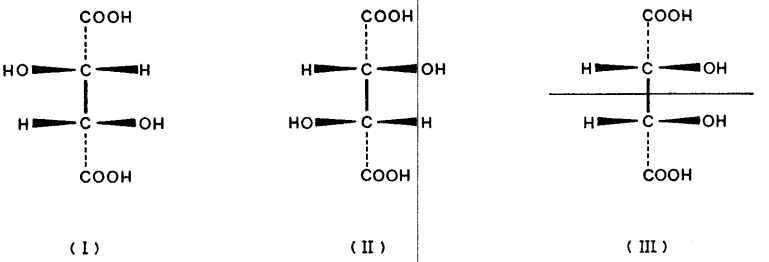
([25]) Se in una molecola sono contenuti n atomi di carbonio asimmetrici, il numero massimo possibile di stereoisomeri è 2^n.

riportato contiene due atomi di carbonio asimmetrici (segnati con asterischi) e dà luogo a due coppie (a) e (b), di antipodi ottici:



Mentre la presenza di un solo atomo di carbonio asimmetrico in una molecola rende questa sempre otticamente attiva, esistono molecole che pur contenendo più di un atomo di carbonio asimmetrico non sono otticamente attive (*meso* composti).

Un esempio è offerto dall'acido tartarico *(COOH–*CHOH –*CHOH–COOH)*:



Le formule (I) (II) rappresentano i due antipodi ottici (acido destrotartarico e levotartarico), e la formula (III) rappresenta l'acido *mesotartarico* otticamente inattivo per la presenza nella molecola di un piano di simmetria ([26]) segnato in (III) con linea sottile. Data l'identità delle proprietà termodinamiche degli antipodi ottici, e dato il fatto che la probabilità di reazione di un certo atomo o gruppo è statisticamente uguale in tutte le direzioni dello spazio, nelle reazioni di preparazione di specie chimiche che possono presentare antipodi ottici, ciascuno di questi si forma con uguale probabilità, e quindi in uguale quantità; non prevale pertanto il potere rotatorio di nessuno di detti antipodi, e il

([26]) Le mesoforme si dicono anche *otticamente inattive per compensazione interna.*

prodotto della reazione di preparazione non presenta attività ottica *(miscele racemiche)*. Così nella preparazione dell'acido tartarico si formano quantità uguali di ciascuna delle forme (I) (II), e tale miscela non devia il piano della luce polarizzata *(acido tartarico racemico)* ([27]).

Nei processi biologici, in cui esiste una meravigliosa selettività di preparazione, in cui, per così dire, le molecole vengono costruite su stampi molecolari, allorché viene a prodursi una specie chimica suscettibile di attività ottica, di essa viene sintetizzato di norma soltanto un antipodo ottico, e non la miscela racemica.

La separazione di una miscela racemica nei suoi antipodi ottici è operazione assai complessa per la già ricordata identità delle proprietà chimiche di questi. I metodi che possono impiegarsi a questo scopo sono di natura differente e vanno dalla separazione a mano, sotto microscopio, dei cristallini di una forma da quelli dell'altra (Pasteur, prima separazione di antipodi ottici, 1848), all'utilizzazione del fatto che certi microorganismi distruggono soltanto un antipodo ottico lasciando l'altro inalterato, a delicatissimi metodi chimico-fisici basati su separazioni per diffusione attraverso membrane costituite da particolari sostanze, anche esse asimmetriche, etc.

* * *

I nostri brevissimi cenni di chimica organica non consentono ovviamente una trattazione sistematica della materia, sia pure per sommi capi; ci limiteremo perciò ad accennare ad un ristrettissimo numero di composti naturali ed artificiali scelti fra quelli più importanti e più noti.

30-22 Alcool metilico *(metanolo)*

Per quanto detto nella nota 11, il suo corretto nome chimico è *metanolo*; ha formula CH_3OH ed è un liquido incolore che bolle a *64,7 °C*, solubile in acqua in tutte le proporzioni e tossico. Si può ottenere CH_3OH per *distillazione secca* del legno fuori del contatto dell'aria a *250-300 °C*; industrialmente

([27]) Si noti che benché due soluzioni, una di acido *mesotartarico* e l'altra di acido *tartarico racemico* siano ambedue otticamente inattive, la situazione è diversa nei due casi: nella soluzione di acido *mesotartarico* ciascuna molecola è otticamente inattiva, per compensazione interna, mentre in quella di acido *tartarico racemico* ciascuna molecola è otticamente attiva, e le attività dei due antipodi ottici si annullano statisticamente.

viene preparato per sintesi catalitica da CO ed H_2, operata fra $250 \div 400\ ^{\circ}C$ e fra $100 \div 600\ atm$ a seconda del tipo di procedimento usato; l'ossido di carbonio e l'idrogeno necessari alla sintesi vengono ottenuti col processo Bosch, ed il catalizzatore è costituito da $ZnO \cdot Cr_2O_3$

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Durante la reazione di sintesi si formano anche non trascurabili quantità di alcoli superiori (etilico, propilici, butilici).

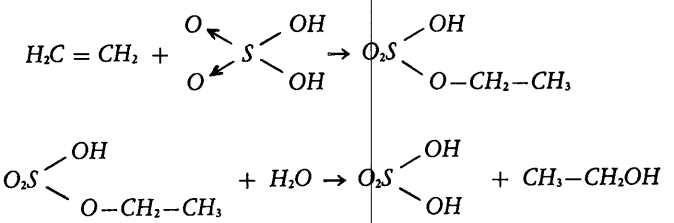
L'industria produce grandi quantità di alcool metilico (dell'ordine del milione di tonnellate per anno) che viene usato come solvente, nella preparazione di un gran numero di prodotti organici, nella preparazione di carburanti speciali etc.

30 - 23 Alcool etilico *(etanolo)*

Ha formula CH_3-CH_2OH; è un liquido incolore che bolle a $78{,}4\ ^{\circ}C$, solubile in acqua in tutte le proporzioni. Si può ottenere alcool etilico mediante la fermentazione del glucosio ([28]) che può essere schematizzata (prescindendo da complessi prodotti intermedi) con la reazione

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{(zimasi)} 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

L'alcool etilico viene prodotto industrialmente per idrolisi dei solfati di etile, preparati a partire da *etilene* ed H_2SO_4:



(28) Anche amido e cellulosa, di cui si parlerà in seguito e che sono polimeri di formula $(C_6H_{10}O_5)_n$ possono essere usati per la fermentazione alcoolica, ma richiedono la preventiva scissione in molecole di glucosio: $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$. Queste fermentazioni avvengono in presenza di enzimi, che sono catalizzatori biologici [16-11].

L'alcool etilico viene prodotto in quantità dell'ordine di molti milioni di tonnellate annue, ed i suoi usi principali, oltre quelli alimentari, si hanno nella fabbricazione dell'etere etilico, dell'acido acetico, etc.

Poiché l'alcool etilico è fortemente tassato per uso alimentare ma non per uso industriale, l'alcool destinato a questo ultimo uso viene opportunamente *denaturato* per aggiunta di sostanze di sapore sgradevole o tossiche (ad es. metanolo, toluene, benzine etc.) non agevolmente separabili per distillazione frazionata.

30-24 Glicerina *(glicerolo)*

Ha formula $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ ed è quindi un alcool trivalente [30-10]; è un liquido viscoso, dolciastro, che bolle a *290 °C* e che è solubile in acqua in tutte le proporzioni; si ottiene durante il processo di fabbricazione dei saponi (v. appresso) per idrolisi dei grassi naturali, che sono appunto esteri della glicerina. La glicerina viene preparata industrialmente a partire dal propilene $CH_3-CH=CH_2$ con un processo di sintesi piuttosto laborioso che può schematizzarsi come segue:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{(Cl_2)} \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{(OH^-)} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{(HOCl)} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \xrightarrow{(OH^-)} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

propilene — *cloruro di allile* (29) — *alcool allilico* — *clorindrina* (30) — *glicerina*

Gli usi della glicerina, prodotta nell'ordine delle centinaia di migliaia di tonnellate annue sono svariatissimi: è usata come plastificante, nella fabbricazione di vernici, nell'industria dei cosmetici, per la preparazione di esplosivi (31) e propellenti, etc.

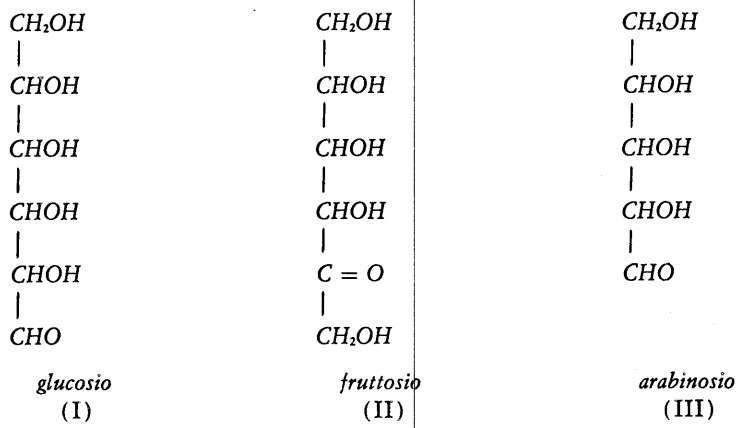
(29) Il radicale $CH_2=CH-CH_2-$ prende il nome di *allile*.

(30) Composti contenenti il gruppo $\begin{array}{c} >C - C< \\ | \quad\; | \\ OH \;\; Cl \end{array}$ prendono il nome generico di *clorindrine*; queste sono di norma prodotti intermedi di sintesi, e sono assai reattive per la pre-

30 - 25 Glucosio, fruttosio, saccarosio

Queste specie chimiche fanno parte di una numerosa ed importante classe di composti, gli *zuccheri,* diffusissimi negli organismi animali e vegetali; gli zuccheri sono alcoli polivalenti nella cui molecola è presente anche un gruppo aldeidico oppure chetonico; la loro formula bruta può scriversi $C_x(H_2O)_y$ (ove x, y sono numeri interi che possono anche essere uguali), ed essi vengono indicati anche con i nomi di *carboidrati*, o di *idrati di carbonio* (questi nomi, di uso ancor oggi comune, sono chimicamente errati, perché non si tratta affatto di idrati del carbonio, ma di composti del carbonio che contengono H ed O nelle proporzioni dell'acqua; il loro nome chimico corretto è *glucidi*).

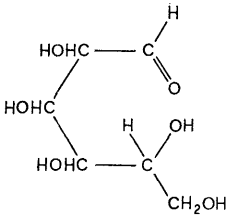
Gli zuccheri più comuni presentano catene di 5 o 6 atomi di carbonio: ad es. il glucosio (I) è un *aldoesoso* (6 atomi C, 1 gruppo aldeidico), il fruttosio (II) è un *chetoesoso* (6 atomi C, un gruppo chetonico), ed ambedue hanno formula $C_6H_{12}O_6$: l'arabinosio $C_5H_{10}O_5$ (III) è un *aldopentoso* etc.



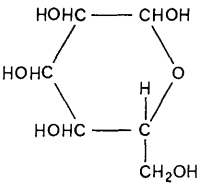
Questa scrittura a catena aperta delle formule degli zuccheri non rispecchia però la loro reale struttura; a questa conclusione si è giunti per il disaccordo fra proprietà prevedibili in base a formule *aperte* e proprietà sperimentalmente accertate: ad es. gli aldosi hanno potere riducente inferiore a quello che ci sarebbe da attendersi in base alla presenza di gruppi aldeidici $-CHO$.

Si ritiene oggi che le molecole degli zuccheri esistano in forma ciclica, in

cui il gruppo aldeidico è impegnato a formare un *legame emiacetalico* con il gruppo alcoolico:



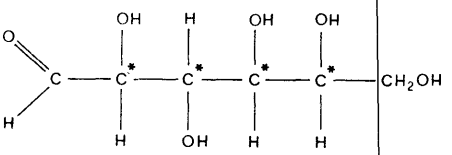
(*glucosio*: forma aperta)



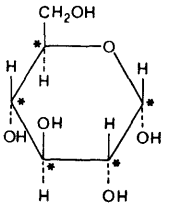
(*glucosio*: forma chiusa, emiacetalica)

In un cristallo di zucchero le molecole sono tutte sotto forma ciclica, e solo in soluzione si stabilisce un equilibrio fra forma aperta e forma chiusa, in cui quest'ultima è però largamente predominante *(~ 99,9%)*.

Gli zuccheri contengono nella molecola atomi di carbonio asimmetrici, ed il numero di questi risulta diverso, per uno stesso zucchero, a seconda che se ne consideri la forma chiusa od aperta; così nella forma chiusa della molecola del glucosio (V) esistono 5 atomi di carbonio asimmetrici (asteriscati), mentre nella forma aperta (IV) ne esistono soltanto 4 e alle due forme corrispondono rispettivamente 32 ($=2^5$) e 16 ($=2^4$) isomeri possibili; sperimentalmente ne sono stati identificati più di 20, ed essendo questo numero maggiore del numero



(IV)

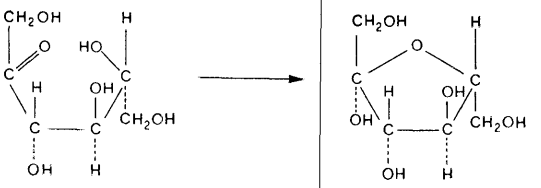


(V) (32)

massimo di isomeri possibili corrispondenti all'esistenza di 4 atomi *C* asimmetrici in una molecola, questo dato sperimentale è una valida conferma della esistenza della forma emiacetalica chiusa (V) del glucosio.

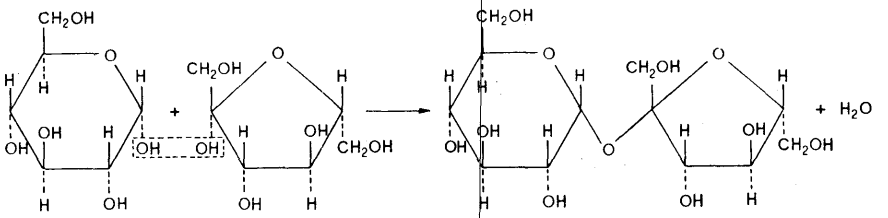
(32) Nella formula (V) e in altre formule riportate appresso non sono segnati gli atomi di carbonio, che si uniscono a dare la catena chiusa: essi si debbono però immaginare presenti su ogni vertice.

Il *glucosio* ($C_6H_{12}O_6$, $t_{fus} = 146\ ^oC$), che costituisce lo zucchero d'uva ([33]), viene indicato col nome di destrosio perché ruota verso destra il piano della luce polarizzata; il *fruttosio*, anch'esso di formula $C_6H_{12}O_6$ ($t_{fus} = 104\ ^oC$), è indicato col nome di levulosio per la sua proprietà di ruotare verso sinistra il piano della luce polarizzata; anche il fruttosio esiste in forma ciclica, ma con anello a 5 atomi anziché a 6 come il glucosio. La forma ciclica del fruttosio corrisponde alla *chiusura* della forma aperta (II):



Agli zuccheri costituiti da una sola unità ciclica, come ad es. i sopra ricordati glucosio e fruttosio, viene dato il nome di *monosaccaridi,* a quelli costituiti da più unità viene dato il nome di *bi, tri... polisaccaridi.* Fra i polisaccaridi a basso numero di unità ricorderemo il *saccarosio,* e fra quelli ad elevato numero di unità accenneremo, nel successivo paragrafo sui polimeri naturali, all'amido ed alla cellulosa.

Il saccarosio (zucchero di canna e di barbabietola) è un solido, che fonde decomponendosi a $\sim 186\ ^oC$ ed è costituito dall'unione di una molecola di glucosio e di una di fruttosio, con eliminazione di una molecola d'acqua:



(glucosio) *(fruttosio)* *(saccarosio)* (3)

([33]) Il glucosio, che si forma nella sintesi clorofilliana, è forse il composto organico prodotto in maggiore quantità in natura; il suo nome deriva dalla parola greca γλυκύς = dolce.

Esso è l'usuale zucchero alimentare, e la sua produzione è dell'ordine delle centinaia di milioni di tonnellate annue.

Per idrolisi del saccarosio (in ambiente acido o per particolari fermentazioni) si ha la reazione

$$\underset{(saccarosio)}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{(glucosio)}{C_6H_{12}O_6} + \underset{(fruttosio)}{C_6H_{12}O_6} \qquad (4)$$

che può considerarsi la reazione inversa della (3) e alla quale si dà il nome di reazione di *inversione dello zucchero*, perché il saccarosio come tale devia il piano della luce polarizzata verso destra (è destrogiro), mentre dopo la scissione prevale il potere rotatorio del fruttosio e la soluzione di *zucchero invertito* è levogira.

30 - 26 Urea

E' la diammide dell'acido carbonico $\begin{matrix} H_2N \diagdown \\ H_2N \diagdown \end{matrix} C = O$; è un solido bianco, cristallino ($t_{fus.} = 132{,}7\ ^oC$), solubile in acqua, ed è un prodotto del metabolismo animale.

L'urea viene prepara industrialmente con vari procedimenti, di cui ricordiamo quello della decomposizione del carbammato di ammonio ([34]), preparato per sintesi da CO_2 ed NH_3 sotto pressione ($\sim 300\ atm$ e $\sim 200\ ^oC$):

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow \underset{\substack{(carbammato\ di \\ ammonio)}}{H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-NH_4} \rightarrow H_2O + \underset{(urea)}{H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2}$$

L'urea, prodotta in quantità dell'ordine dei milioni di tonnellate annue, è impiegata nell'industria farmaceutica (ad es. fabbricazione dei barbiturici), come

Essa reagisce, in ambiente alcalino, con formaldeide, condensandosi e dando dimetilolurea:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C = O \\ | \\ NH_2 \end{array} + 2H-CHO \rightarrow \begin{array}{l} NH-CH_2OH \\ | \\ C = O \\ | \\ NH-CH_2OH \end{array}$$

che a sua volta può polimerizzare a caldo e/o in presenza di catalizzatori e/o di plastificanti, dando catene che costituiscono le resine urea-formaldeide:

$$n\left(\begin{array}{ccc} H-N-CH_2 & \boxed{OH \quad H} & -N-CH_2OH \\ | & & | \\ C = O & + & C = O \\ | & & | \\ H-N-CH_2 & \boxed{OH \quad H} & -N-CH_2OH \end{array}\right) \rightarrow \left[\begin{array}{cc} -N-CH_2- & N-CH_2- \\ | & | \\ C=O & C=O \\ | & | \\ -N-CH_2- & N-CH_2- \end{array}\right]_n + 2nH_2O$$

Queste resine, che a seconda della preparazione godono di proprietà diversissime, vengono usate ad es. come colle industriali (fabbricazione dei *compensati* di legno), nella preparazione di laminati plastici etc.

Il ben noto materiale che va sotto il nome di *Formica* è a base di resine urea-fenolo-formaldeide.

30 - 27 Grassi e saponi

I grassi sono sostanze assai diffuse negli organismi vegetali ed animali; sono esteri, ed in generale esteri della glicerina $(CH_2OH-CHOH-CH_2OH)$ con acidi organici a catena lunga *(acidi grassi)*: la formula generale di un grasso può perciò scriversi:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH\ -O-CO-R \\ | \\ CH_2-O-CO-R \end{array}$$

Va notato che i tre radicali indicati con R possono essere diversi, sono praticamente sempre a catena lineare e corrispondono ad acidi con numero pari

di atomi di carbonio (C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, C_{20}); gli acidi che più frequentemente si incontrano nei grassi sono i seguenti:

a. laurico $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$
a. miristico $CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$
a. palmitico $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
a. stearico $CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
a. oleico $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
a. ricinoleico $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
a. linoleico $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

Di questi, i primi quattro sono acidi saturi, gli altri due insaturi; i grassi contenenti questi ultimi, per la maggiore reattività del doppio legame, sono meno stabili di quelli saturi (all'aria subiscono processi di ossidazione che costituiscono l'*irrancidimento*) e sono per lo più liquidi. I grassi insaturi vengono stabilizzati e portati alla consistenza desiderata mediante idrogenazione catalitica (in presenza di *Ni* suddiviso), ottenendo prodotti che vanno sotto il nome di *margarine*.

Per idrolisi i grassi si scindono in glicerina ed acido grasso:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH\ -O-CO-R \\ | \\ CH_2-O-CO-R \end{array} \begin{array}{c} H_2O \\ \\ + H_2O \\ \\ H_2O \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \begin{array}{c} R-COOH \\ \\ + R-COOH \\ \\ R-COOH \end{array}$$

Se l'idrolisi viene condotta in ambiente alcalino, ad es. per *NaOH* (*saponificazione*: [30-15]), si forma il sale sodico dell'acido grasso, che costituisce il *sapone* (35).

La produzione dei saponi è lo scopo principale della lavorazione dei grassi, di cui la glicerina costituisce però un importante sottoprodotto.

In una soluzione acquosa di sapone esistono ioni $R-COO^-$, nei quali il gruppo funzionale $(-COO^-)$ è idrofilo, mentre la lunga catena idrocarburica $(R-)$ è idrofoba (36); alla superficie della soluzione di sapone gli ioni $R-COO^-$

(35) Gli usuali saponi da toletta sono sali sodici o potassici.

(36) Lo ione $-COO^-$ può orientare molecole d'acqua, e dare con esse anche legami idrogeno: la catena $CH_3-(CH_2)_n-$, invece, non possiede queste possibilità dato che l'idrogeno dei legami $C-H$ è assai debolmente protonizzato (la differenza di elettronegatività fra C ed H è assai modesta).

si orientano perciò con la parte carbossilica nella fase acquosa e la parte idrocarburica nella fase gassosa sovrastante, attenuando la discontinuità del campo di forza che esiste ad ogni interfase e provocando così l'abbassamento della tensione superficiale dell'acqua; da ciò deriva la facilità di formare schiuma ed il potere detergente ([37]) delle soluzioni di sapone.

I saponi subiscono idrolisi, formando l'acido grasso

$$R-COO^- + H_2O \rightarrow R-COOH\downarrow + OH^- \qquad (5)$$

che è insolubile; pertanto le proprietà detergenti del sapone si manifestano in soluzioni quasi neutre o alcaline, ma scompaiono in soluzioni acide ([38]) (nelle quali la (5) è spostata verso destra).

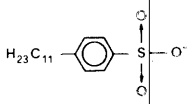
Acque molto *dure,* che contengono cioè sensibili quantità di ioni Ca^{2+}, Mg^{2+}, formano con gli ioni $R-COO^-$, provenienti dai saponi sodici o potassici, saponi di calcio e di magnesio insolubili, e diminuiscono così il potere detergente della soluzione (occorre in tali casi *addolcire* le acque [19-8]).

* * *

I polimeri organici rivestono enorme importanza sia dal punto di vista scientifico che applicativo: noi daremo qualche notizia nei riguardi di alcuni soltanto fra i più diffusi polimeri, naturali ed artificiali.

([37]) Il potere detergente di una soluzione acquosa si esplica con meccanismi diversi a seconda del tipo di detergente e del tipo di sporcizia (grassi liquidi o solidi, particelle solide di varia natura); schematicamente esso può attribuirsi alla possibilità da parte del liquido di insinuarsi in lamine sottilissime fra substrato e particelle di sporcizia, e di favorirne così il distacco; alla base di un tale meccanismo sta il fatto che l'abbassamento della tensione superficiale dell'acqua da parte del sapone diminuisce l'energia necessaria per formare le sopraddette sottili lamine di liquido.

([38]) Esiste un gran numero di detergenti sintetici, validi anche in ambiente acido, che, come il sapone, hanno la molecola costituita da un gruppo idrofilo (per lo più un gruppo solfonico) e da una lunga catena idrocarburica idrofoba: ad es. il p. lauril-benzen-solfonato sodico in soluzione dà gli ioni



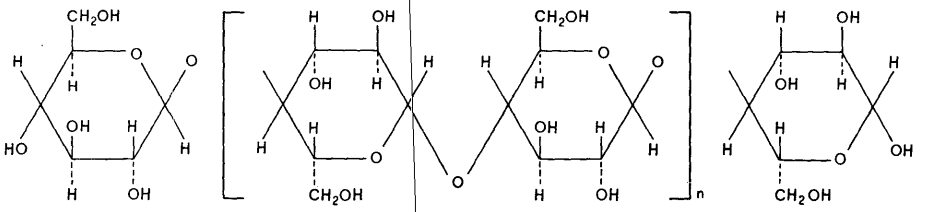
Altri detergenti sintetici non ionici vengono preparati sostituendo con catene idrocarburiche $(C_{12} \div C_{16})$, uno dei gruppi OH di alcoli polivalenti o anche di zuccheri.

Polimeri naturali

30 - 28 Cellulosa

E' un polimero costituito da unità $C_6H_{10}O_5$ (è quindi un idrato di carbonio), e si trova in natura allo stato quasi puro (~ 99%) nel cotone; è inoltre il costituente base delle pareti cellulari nel regno vegetale, e si ritrova in elevata percentuale (fino al 60%) nei legnami.

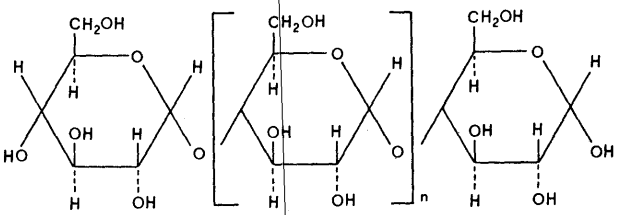
La formula della cellulosa può scriversi:



ed in essa n ha un valore variabile fra 1000 e 2000. Gli usi più importanti della cellulosa sono la fabbricazione della carta e del rayon ([39]), usato come tale o insieme ad altre fibre tessili; numerosissimi sono poi i derivati della cellulosa di largo uso, che vanno dal cellofan e dalle pellicole per film (acetato di cellulosa) a particolari additivi per cemento (idrossietilcellulosa) agli esplosivi (nitrocellulosa) etc.

30 - 29 Amido

Un altro polimero, chimicamente simile alla cellulosa (anch'esso idrato di carbonio), è l'amido



([39]) Con questo nome vengono indicati i fili ottenuti facendo coagulare in forma filamentosa sottili *bave* di soluzione di cellulosa in adatti solventi, ottenute forzando la soluzione attraverso filiere con fori sottilissimi. Il rayon, oltre che in filo, viene preparato anche in fiocco.

nel quale però i gruppi monomeri $C_6H_{10}O_5$ sono legati in modo diverso ([40]) che nella cellulosa.

L'amido è un polisaccaride di riserva alimentare delle piante, costituito da una parte idrosolubile (~20%: *amilosio*) e da una insolubile in acqua (~80%: *amilopectina*). La molecola di *amilosio* è costituita da catene di ~ *200* unità glucosio, quella di amilopectina dà più di *1000* unità glucosio distribuite su catene ramificate, ciascuna di 20-25 unità.

L'amido si trova in un gran numero di vegetali, in piccoli granuli di forma e dimensioni diverse a seconda del tipo di pianta.

Per azione di certi enzimi l'amido e la cellulosa vengono trasformati in glucosio:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{(enzimi)} nC_6H_{12}O_6$$

e per fermentazione di questo è possibile ottenere alcool etilico (v. nota 28).

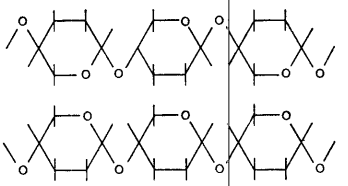
30 - 30 Caucciù

La gomma naturale è costituita da lunghe catene polimeriche contenenti alcune migliaia di molecole dell'idrocarburo insaturo isoprene ([41]) per ciascuna catena:

$$\underset{(isoprene)}{CH_2=\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{C}}=CH_2} \qquad \underset{(caucciù)}{\ldots CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=\overset{H}{\overset{|}{C}}-CH_2-\ldots}$$

Per la quali totalità dei suoi usi il caucciù viene *vulcanizzato* (nota 38 di [26-17])

([40]) Nella cellulosa i vari gruppi $C_6H_{10}O_5$ sono legati secondo (I), nell'amido secondo (II):



(I)

(II)

([41]) L'idrocarburo $CH_2=CH-CH=CH_2$ prende il nome di *butadiene*; l'isoprene, pertanto, è un *metilbutadiene*.

Polimeri artificiali

30 - 31 Caucciù sintetici

Fra i più importanti prodotti sintetici che sostituiscono il caucciù naturale, ricordiamo il *Neoprene* e la *Buna S*, ambedue preparati a partire dall'acetilene.

La reazione che è alla base della fabbricazione del *Neoprene* è la preparazione del cloroprene (clorobutadiene)

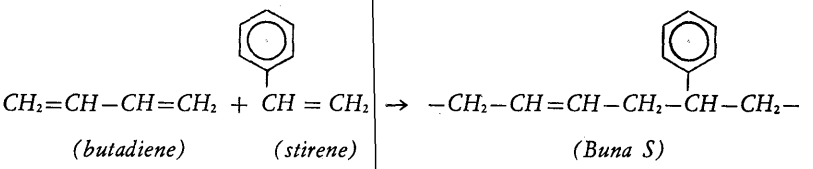
$$\underset{(acetilene)}{CH{\equiv}CH + CH{\equiv}CH} \xrightarrow{(catalisi)} \underset{(vinil\ acetilene)}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH} \xrightarrow{(HCl)} \underset{(clorobutadiene)}{CH_2{=}CH{-}\overset{\overset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2}$$

Per opportuna polimerizzazione del cloroprene si ottiene poi il *Neoprene* (che è un policlorobutadiene) analogo strutturalmente al caucciù naturale (che è un polimetilbutadiene)

$$-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{=}C-CH_2-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{=}C-CH_2-CH_2-\overset{\overset{Cl}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}{=}C-CH_2-$$

La resistenza e la elasticità del *neoprene* sono paragonabili a quelle del caucciù naturale; la resistenza agli agenti chimici e l'impermeabilità del *neoprene*, maggiori di quelle del caucciù naturale, lo rendono preferibile a quest'ultimo per molti impieghi.

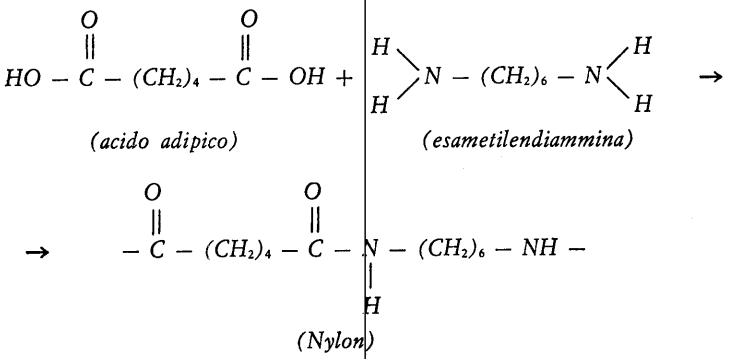
Altro caucciù sintetico di larghissimo uso è la *Buna S* preparato per copolimerizzazione del butadiene (~ 78%) con lo stirene (vinilbenzene, ~ 22%)



La *Buna S* viene usata in grandissima quantità per la fabbricazione degli pneumatici.

30 - 32 Nylon

E' un composto polipeptidico [30-18] del tipo della seta naturale, anche se usualmente viene indicato come resina poliamidica; è preparato per condensazione di esametilendiammina con acido adipico (o con acido sebacico) in autoclave:

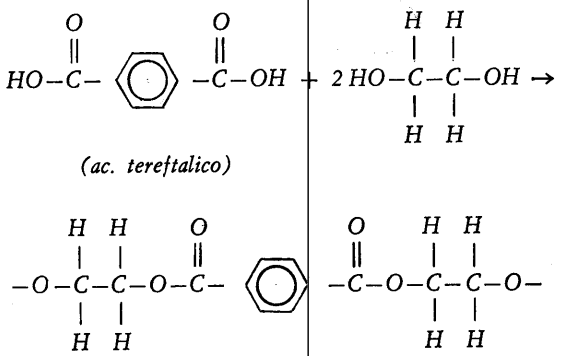


La reazione viene controllata mediante aggiunte di adatte quantità di acidi e di basi che bloccano i gruppi terminali (basici ed acidi) della catena, e arrestano, al momento stabilito, la polimerizzazione; in tal modo si ottengono catene della lunghezza e quindi delle proprietà volute.

I tipi di Nylon più usati hanno pesi molecolari compresi fra 10.000 e 25.000 e fondono a circa *250 °C*.

30 - 33 Terilene

E' una resina poliestere, ottenuta per condensazione dell'acido tereftalico con glicol etilenico:



Il polimero polietilentereftalico fonde a $\sim 250\,°C$, ed è usato nella fabbricazione di tessuti (specialmente misto con fibre naturali) e di cordami; la sua particolare insensibilità all'umidità lo rende assai adatto per speciali imballaggi, e gli impartisce la proprietà di essere *antipiega.*

30 - 34 Orlon

E' una resina poliacrilonitrilica, ottenuta per polimerizzazione del nitrile acrilico:

$$2n(CH_2 = CH - CN) \rightarrow (- CH_2 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} -)_n$$

(nitrile acrilico) *(poliacrilonitrile)*

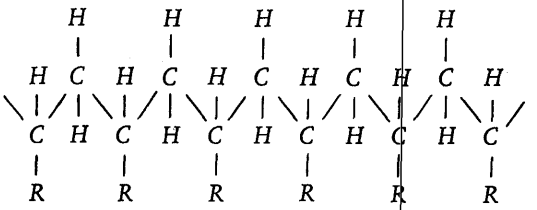
E' assai pregiata per la elevata resistenza meccanica, per la sua resistenza chimica a solventi ed agenti atmosferici, e per la sua morbidezza. Anche questa è una fibra *antipiega.*

30 - 35 Politene

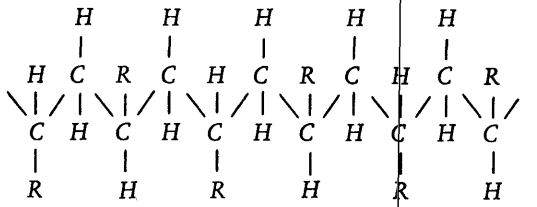
E' un polimero dell'etilene $(CH_2{=}CH_2)$, prodotto questo ottenuto in grandi quantità nei processi di cracking [24-14] degli idrocarburi (benzine). Il Politene è un materiale biancastro, translucido e parzialmente cristallino le cui proprietà variano con la percentuale di cristallinità.

L'ottenimento di polimeri artificiali cristallini costituisce il più importante progresso degli ultimi venti anni nel campo delle materie plastiche. Questa realizzazione, dovuta a K. Ziegler e G. Natta si basa sull'uso di particolari catalizzatori ([42]), detti stereospecifici, sui quali la polimerizzazione porta ad una ordinata disposizione delle successive molecole del monomero con ottenimento di polimeri *isotattici* o *sindiotattici,* nei quali tali molecole sono unite, rispettivamente, tutte con uno stesso orientamento (fig. a) oppure con orientamenti diversi che si ripetono regolarmente (fig. b).

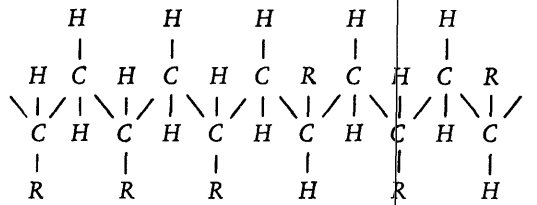
([42]) Tali catalizzatori sono specie metallorganiche contenenti *Ti, V, Cr, Zr, Al*; ad es. il precipitato ottenuto dalla reazione di $TiCl_4$ con $Al(C_2H_5)_3$, in soluzione di eptano, presenta proprietà di catalizzatore stereospecifico. Il meccanismo di tale catalisi è assai complesso ed è ancor oggi oggetto di numerose ricerche.



(a) *isotattico*



(b) *sindiotattico*



(c) *atattico*

Il polimero cristallino isotattico o sindiotattico ha densità e rigidità più elevata di quello atattico, nel quale le molecole di monomero sono unite a caso (fig. c), è più resistente al rigonfiamento dovuto al contatto con solventi organici, ed ha temperatura di fusione più elevata. Così ad esempio un politene con circa il 50% di cristallinità ha densità $d \cong 0{,}92$ e rammollisce a $\sim 135\,°C$ mentre con $\sim 90\%$ di cristallinità ha densità $d \cong 0{,}95$ e fonde a $\sim 150\,°C$.

Il politene è utilizzato nella fabbricazione di pezzi stampati, di tubazioni, di materiale da imballaggio, come ricopertura isolante di conduttori elettrici, etc.

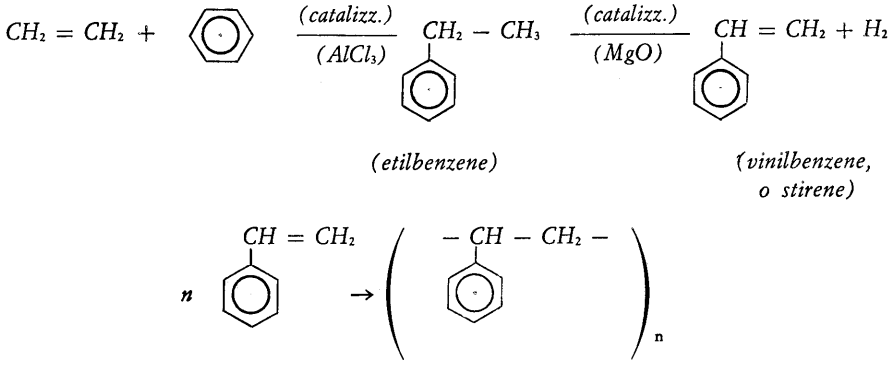
30 - 36 Moplen

E' analogo al politene nell'aspetto e negli usi ed è ottenuto per polimerizzazione del propilene $(CH_3-CH=CH_2)$, prodotto anche questo, come l'etilene, nei processi di cracking degli idrocarburi. Anche questo polimero, come il politene, può essere atattico, isotattico, sindiotattico [30-35], e con 90% di cristallinità fonde a $160\,°C$. Con l'aumentare della cristallinità si passa da materiali morbidi e flessibili, usati nell'industria tessile, a materiali sempre più duri e

rigidi, impiegati nella fabbricazione dei più diversi pezzi stampati o lavorati alle macchine utensili, e nelle costruzioni elettriche per le ottime proprietà isolanti.

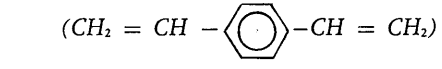
30 - 37 Polistirene

Si prepara per polimerizzazione catalizzata dello stirene, preparato a sua volta a partire da etilene e benzene:



E' una resina dura, trasparente, simile al vetro, termoplastica. Ha ottime proprietà isolanti, un elevato indice di rifrazione e una elevata resistenza all'acqua; si presta ottimamente ad ogni tipo di lavorazione.

Opportune aggiunte (0,002 ÷ 0,004%) di divinilbenzene



eliminano la termoplasticità del polistirene; l'azione del divinilbenzene sul polistirene è analoga a quella dello zolfo nella vulcanizzazione del caucciù (nota 38 di [26-17]), ed il divinilbenzene, che può legarsi con due gruppi vinilici, unisce fra loro le diverse catene polimeriche.

INDICAZIONI BIBLIOGRAFICHE

Le prime tre indicazioni si riferiscono a testi di chimica organica di tipo universitario, la quarta ad un trattato di consultazione.

Chimica organica (D. J. Cram - G. S. Hammond)
Editore: Piccin (1962)

Chimica organica (L. F. Fieser - M. Fieser)
Editore: Carlo Manfredi (1964)

Chimica organica (R. T. Morrison - R. N. Boyd)
Editore: Ambrosiana (1965)

Chemistry of carbon compounds (E. H. Rodd)
Editore: Elsevier Publ. Co. (10 volumi, pubblicati fra il 1951 e il 1962)

AVVERTENZE PER LA CONSULTAZIONE

DELL'INDICE ALFABETICO DEGLI ARGOMENTI

Leggi, equazioni, costanti etc. che vengono abitualmente indicate assieme al nome di chi le ha stabilite, vengono riportate sotto il nome proprio(ad es.: **Clapeyron, equazione di; Faraday, costante di; Joule-Thomson, effetto**; etc.).

Nell'indice sono riportati singolarmente i nomi degli acidi, dei composti organici e di quei composti inorganici per i quali vengono fatte particolari considerazioni (ad es. è riportato **Anidride carbonica**, perché di essa si considera il diagramma di stato, il diagramma di liquefazione etc.); i singoli sali e i singoli ossidi, invece, vengono indicati cumulativamente in corrispondenza del nome, rispettivamente, del metallo o dell'elemento combinato con l'ossigeno (ad es. bromuro di argento si trova sotto **Argento**, alogenuri; ossido di azoto si trova sotto **Azoto**, ossidi, etc.).

Per quanto riguarda composti che vengono anche indicati con nomenclatura non chimica, tali nomi sono sempre riportati (ad es. **Minio, Ipoazotide, Blu di Prussia**, etc.).

Talvolta i numeri che indicano le pagine sono seguiti dalle abbreviazioni (fig.), (n), (tab.), (s) che, nell'ordine, significano che il richiamo si riferisce ad una figura, ad una nota, ad una tabella, o che la trattazione dell'argomento prosegue nelle pagine successive a quella indicata.

INDICE ALFABETICO DEGLI ARGOMENTI

A

Abbassamento
— crioscopico, 252(n); 255; 329
— — di elettroliti, 329
— della pressione di vapore di soluzioni di non elettroliti, 243-250
— — di elettroliti, 329
Absorbimento, 520(n)
Accettore,
— di elettroni, 58
— di protoni, 355
Acciai speciali, 798; 804; 807
Acciaio, 798(s)
Accumulatori
— al cadmio-nichel, 489
— alcalini, 487
— al ferro-nichel, 487(s)
— al piombo, 485(s)
— a zinco-argento, 489
— generalità, 484(s)
— leggeri, 489
— solfatazione degli, 487
Acetilene, 603; 849
Acetone, 856
Acidi
— deboli, forti, 359(s); 361(tab.)
— forza degli, 356(n); 359(s); 361(tab.); 363(s)
— — e costituzione chimica, 365(s); 853
— grassi, 877(s)
— mono e polibasici, 354
— mono e poliprotici, 354
— nomenclatura di, 366(n); 616 (n)
— organici, 857(s)
— polibasici, poliprotici, 354
— politionici, 731(n)
— primari, 358
— secondari, 358
— solfonici, 576(n); 723
Acidi e basi
— — coniugati, 356(s)
— — definizione di Arrhenius, 354(s)
— — definizione di Brönsted, 355(s)
— — definizione di Franklin, 368(n)
— — definizione di Lewis, 357(s)
— — generalità, 353(s)
Acidità di soluzioni acquose e non acquose, 373(n); 380(n)
Acido
— acetico, 278(s); 857
— adenosintrifosforico, 668(n)
— adipico, 883
— alluminico, 619(n)
— antimonico, 673; 697
— arsenico, 673, 697
— arsenioso, 697
— azotidrico, 674(s)
— benzoico, 857
— borico, 616
— bromico, 758(s)
— bromidrico, 756(s)
— butirrico, 856(s)
— carbammico, 876(n)
— carbonico, 635(s)
— citrico, 857(s)
— clorico, 753(s)
— cloridrico, 517(s); 749(s)
— cloroaurico, 781
— cloroplatinico, 820; 821
— cloroso, 755
— cromico, 811
— diperiodico, 762

Acido
— fenico, 853
— fluoborico, 614; 617(n)
— fluoridrico, 747(s)
— fluosilicico, 638; 748
— formico, 857
— fosforico, 673; 694(s)
— fosforoso, 694
— fumarico, 866
— idrosolforoso, 730(n)
— iodico, 761
— iodidrico, 759(s)
— ipobromoso, 758
— ipocloroso, 753(s)
— ipofosforoso, 693(s)
— ipoiodoso, 760
— iposolforoso, 730(n)
— laurico, 878
— ligninsolfonico, 604
— linoleico, 878
— maleico, 866
— manganico, 816
— manganoso, 815
— mesotartarico, 869
— metafosforico, 695
— metaperiodico, 762
— miristico, 878
— nitrico, 688(s)
— nitroso, 687
— oleico, 878
— ortosilicico, 638
— ossalico, 857(s)
— ossibenzoico, 78(n)
— palmitico, 878
— paraperiodico, 761
— perclorico, 755(s)
— periodico, 761
— perossidicarbonico, 540
— perossi-mono, di-solforico, 729(s)
— pirofosforico, 695
— pirosolforico, 723
— propionico, 856
— ricinoleico, 878
— selenico, 732
— selenioso, 732
— silicico, 638
— solfidrico, 717(s)
— solforico, 722(s); 724(s)
— solforoso, 719
— stannico, 643
— stannoso, 643
— stearico, 878
— tartarico, 869
— tereftalico, 883
— tetraborico, 617(n)
— tetrationico, 731
— tiosolforico, 730(s)
Acido-base
— coppie coniugate, 356(s); 389(n)
— reazioni, 539(s); 854(n)
Acile, 860(n)
Acqua
— addolcimento della, 575; 640; 879
— come catalizzatore, 525
— convenzione della concentrazione unitaria negli equilibri di dissociazione, 327; 359(n)
— diagramma di stato della, 202(s)
— di cloro, 741; 753
— di mare, 574
— — dissalazione della, 575(n)
— distillata, 574
— durezza della, 574
— elettrolisi della, 476(s)
— in natura, 573(s)
— legame idrogeno nella, 76; 572(n)
— minerale, 573(n)
— nell'industria, 574(s)
— oligominerale, 573(n)
— ossigenata, 712(s); 733(s)
— — titolo della, 712(n)
— pesante, 577
— polarità della, 74(n)
— potabile, 573(n)
— potere solvente della, 211(s)
— pressione di vapore della, 202(tab.)
— prodotto ionico della, 367(s)
— — e temperatura, 369(s); 370(tab.)
— regia, 785(s); 821

Acqua
— sterilizzazione della, 734
— struttura della, 572(s)
Acquamarina, 594(n)
Acquazione, 210(n)
Acrilonitrile, 884
Addolcimento delle acque, 575; 640
Adiabatico processo, 114(n)
Adsorbimento, 520(s)
Aerazione differenziale, 493(s)
Affinità per l'elettrone, 45; 70(tab.)
Alabastro, 601(n)
Alanina, 862
Albite, 624(n)
Alcani, 847(s)
Alcheni, 848(s)
Alchili, 852
Alchini, 849
Alcoli
— gruppo funzionale, 852(s)
— mono-poli-valenti, 853
— nomenclatura, 852(n)
— primari, secondari, terziari, 853
Alcool
— butilico, 864
— denaturato, 872
— etilico, 871(s)
— isopropilico, 853
— metilico, 870(s)
Alcoolica fermentazione, 871
Aldeide
— acetica, 855
— formica, 855
— gruppo funzionale, 854(s)
Aldoesosi, 873
Aldopentosi, 873
Allile, 872(n)
Allotropia, 623(n); 690; 714
Allumi, 620
Allumina, 608(s)
Alluminio
— composti: idrossido, 619; alluminati, 619; alluminoalchili, 622; allumi, 620; cloruro, 620; leghe, 621
— preparazione, 608(s)
— presenza in natura, 606(s)
— proprietà generali, 606(tab.); 614(s); 619
— raffinazione elettrolitica, 611
— usi, 621(s)
Alogeno, 737(n)
Alogenuri di alchile, 852
Altoforno, 795(s)
— gas di, 796(n)
Amalgame, 213; 791(s)
— elettrodi ad, 449; 459; 481
Ambra, 624(n)
Ametista, 607(n)
Amianto platinato, 821
Amido, 880(s)
— solubile, 760(n); 881
Amilopectina, 881
Amilosio, 881
Ammidi, 679; 860(s)
Ammine, 679; 859(s)
Amminoacidi, 862(s)
— potere tamponante degli, 405
Ammoniaca, 675(s); 678(s); 698
— proprietà basiche della, 362(n); 677
— solubilità di metalli alcalini in, 587; 678(s)
Ammoniacati, 679
Ammonio, 672; 677; 859
Anatasio, 805
Anfoteri, elettroliti, 364(s); 619; 760; 790(s); 809
Anglesite, 625
Anidride carbonica, 635(s); 649
— diagramma di stato, 208
— liquefazione, 200(s)
— solida (ghiaccio secco), 208(n)
Anilina, 860
Anione, 324
Anodo, 332
Anortite, 624(n)
Anticorodal, 621
Antidetonanti, 519(n); 591; 654(n); 764
Antimonio
— composti: stibina, 673; 696; antimoniti, antimoniati, 697; alogenuri, 697; ossidi, 697

Antimonio
— preparazione, 671
— presenza in natura, 668
— proprietà generali, 673
— usi, 699
Antimonite, 668(n)
Antipodi ottici, 868
Antracite, 624; 646(n)
Apatiti, 668; 737
Aprotici solventi, 357(n)
Arabinosio, 873
Argentatura galvanica, 787
Argento
— composti: alogenuri, 784; complessi, 783; leghe, 786; nitrato, 783
— elettrodo di riferimento AgCl/Ag, 448
— preparazione, 780
— presenza in natura, 779
— proprietà generali, 778(tab.); 783(s)
— usi, 786(s)
Argilla, 650
— rigonfiamento della, 650(n)
Argirodite, 625
Argon, 578(tab.); 581
— usi, 581(s)
Aria, liquefazione della, 669(s)
Arili, 852
Aromaticità del benzene, 849(s)
Arrhenius
— acido e base secondo, 354(s)
— equazione cinetica, 511(s)
Arsenico
— composti: arsina, 673; 696; arseniti, arseniati, 697; alogenuri, 697; ossidi, 697
— preparazione, 671
— presenza in natura, 668
— proprietà generali, 673
— usi, 699
Arsenolite, 668(n)
Arsenopirite, 668(n)
Arsina, 696(s)
Associazioni molecolari, 278(s)
Assoluta, scala termometrica, 139
Assorbimento, coefficiente di, di gas nei liquidi, 271; 272(tab.)
Astato, 736(tab.); 744
Atomi marcati, 839
Atomizzazione di metalli, 622(n)
Atomo, 2(s)
— asimmetrico, 867
— confronto fra le interpretazioni quantistica ed ondulatoria, 23(s)
— interpretazione ondulatoria, 15(s)
— interpretazione quantistica, 3(s)
— massa, 2(n)
— rappresentazione convenzionale, 33; 47
— struttura elettronica, 37(tab.)
ATP, 668(n)
Attinidi, 551(tab.); 834
Attivazione, energia di, 510; 514; 519; 522; 549
Attività, 345(s); 351(s)
— coefficiente di, 345(s); 348(s); 349(tab.); 350(n)
— — determinazione, 350(n)
— — di gas, 351(n)
— — maggiore dell'unità, 350(n)
— di specie chimiche pure, 414(n)
— negli equilibri, 351(s)
— ottica, 868
— prodotto di, 416(n); 421(n)
Auerite, 813
Aufbau, 31(s)
Ausmanite, 813
Autocombustione, 707
Avogadro
— legge di, 145(s)
— numero di, 146(s)
Azeotropi, 240(s); 242
Azione di schermo, 34; 554(n); 598(n); 628(n)
Azossianisolo (para), 180(s)
Azoto
— ciclo dell', 673
— composti: ammoniaca, 675(s); 678(s); 698; ammoniacati, 679; ammidi, 679; ammine, 679; azotidrati, 674(s); idrazina, 679(s); idrazonio, sali di, 680; idrossilammina, 680(s); nitrati, nitriti, 687(s); ossidi, 681(s); 682(s); 684(s)

Azoto
— preparazione, 668(s)
— presenza in natura, 667(s)
— proprietà generali, 667(tab.); 672(s)
— usi, 697(s)

B

Balmer, serie di, 10
Bande di energia nei metalli, 83(s)
Bario
— composti: idrato, 598; idruro, 598; ossido, 598; perossido, 598; solfato, 603
— preparazione, 595
— presenza in natura, 594
— proprietà generali, 593(tab.); 596(s); 598
— usi, 605
Barite, 594
Barriera
— di energia, nelle reazioni, 510(s)
— di potenziale nei metalli, 80
Basi
— generalità 353(s)
— mono, poliacide, 355
Basicità
— di soluzioni acquose, 372
— — non acquose, 373(n)
Batteria, vedi Accumulatore
Bauxite, 608(s)
Bayer, processo, 608(s)
Beckmann, apparecchio di, 252(s)
Benzene, aromaticità del, 67(s); 849(s)
— inorganico, 618
Benzine, 647; 648
Bergius, processo, 647
Berillio
— composti: berillati, 597; idruro, 598; ossido, 598
— preparazione, 594
— presenza in natura, 594
— proprietà generali, 593(tab.); 596(s); 598
— usi, 604
Berillo, 594; 640(fig.)
Berzelius, teoria dualistica, 42(n)
Bessmer, processo, 798
Biacca, 655
Bibliografia
— di chimica generale, 527(s)
— di chimica inorganica, 841
— di chimica organica, 887
Bicromati, 811(n)
Binomio di dissociazione: vedi Fattore di dissociazione
Biscotto (biscuit), 651
Bismoclite, 737(n)
Bismutina, 668(n)
Bismuto
— composti: alogenuri, 697; ossidi, 697; leghe, 700
— preparazione, 671
— presenza in natura, 668
— proprietà generali, 667(tab.); 673
— usi, 700
Blenda, 702(n); 788
Blu di Prussia, 804
Bohr
— atomo secondo, 3(s)
— tabella periodica di, 551(fig.)
Boltzmann
— costante di, 127; 152
— legge di distribuzione delle velocità molecolari, 140(s)
Bomba atomica, 836(n); 837
Borace, 607(n); 617(n); 621
Borani, 617(s)
Borazolo, 618
Born-Haber, ciclo di, 111
Boro
— composti: acidi, 616(s); alogenuri, 616; anidride, 616(s); borace, 607(n); 617(n), 621; borani, 617(s); borazolo, 618; perborato, 617; 621
— preparazione, 607(s)
— presenza in natura, 607
— proprietà generali, 606(tab.); 613(s)
— usi, 620(s)
Borocalcite, 607(n)

Boromagnesite, 607(n)
Bosch, processo, 568(s); 676; 871
Bottiglia magnetica, 838(n)
Boudouard, equilibrio di, 634; 796(n); 797
Boyle, legge di, 142(s)
Braunite, 813
Brinamento, 195; 201
Britannia, metallo, 654
Bromo
— composti: acidi ossigenati, 758(s); acido bromidrico e bromuri, 756(s); ossido, 757
— preparazione, 741
— presenza in natura, 738
— proprietà generali, 736(tab.); 744(s)
— usi, 764
Bromoargirite, 738
Bromocarnallite, 738
Brönsted, acidi e basi secondo, 355(s)
Bronzi, 653; 786; 819
Browniano, moto, 661(s)
Buna S, 882
Buretta, 218(s)
Butadiene, 881(n)
Butani, 864
Butilene, 849

C

Cadmiatura, 793
Cadmio
— preparazione, 788(s)
— presenza in natura, 788
— proprietà generali, 787(tab.); 791
— usi, 793
Caduta ohmica, 470; 474(n)
Cainite, 737(n)
Calamina, 788
Calcare, 594
Calce,
— cloruro di, 601(s)
— latte di, 599
— spenta, 599
— viva, 599
Calcestruzzo, 601
Calcinazione, 589(n)
Calcio
— composti: bisolfito, 602; calciocianammide, 602(s); carburo, 602(s); cementi, 600(s); ossido, 599; perossido, 598; solfato, 601
— preparazione, 595
— presenza in natura, 594
— proprietà generali, 593(tab.); 597
— usi, 604
Calciocianammide, 602(s); 676(n)
Calcite, 594
Calcopirite, 778
Calomelano, 792
— elettrodo a, 446(s)
Calore, 97
— di reazione, 107(n)
— di soluzione, 221(tab.)
— latente
— — di evaporazione, 198
— — di fusione, 197
— specifico molare, 152
Calori specifici dei gas, 111(s); 152(s)
Cambiamenti di stato, 195(s)
Camera
— a bolle, 833
— a nebbia, 833
Camere di piombo, processo, 724; 726(s)
Campbell, tabella di, 552(fig.)
Campo di viraggio di un indicatore, 379; 381(tab.)
Candeggianti, 733(n); 753; 763(s)
Caolinite, 600
Caolino, 607(n); 650
Capacità di accumulatori
— — al ferro-nichel, 489
— — al piombo, 487
— — a zinco-argento, 490
Carato
— nei diamanti, 624(n)
— nell'oro, 787
Carattere
— aromatico, 849(s); 853
— metallico, 46; 82; 558(n)

Carboidrati, 873(s)
Carbone
— attivo, 647
— coke, 647
— fossile, 624; 645(s)
Carbonili, 635; 799; 802
Carbonio
— ciclo del, 624
— composti: bicarbonati, carbonati, 635(s); organici, 629(s); 842(s); ossidi, 633; 635; perossicarbonati, 540
— preparazione, 625
— presenza in natura, 623(s)
— proprietà generali, 623(tab.); 628(s)
— usi, 645(s)
Carbossile, 857
Carica
— di accumulatori, 485(s)
— di materiali, 605(n)
Carnot, ciclo di, 113(s)
Cartine, per misura del pH, 382
Cassiterite, 625
Catalisi
— enzimatica, 523
— eterogenea (o di contatto), 520(s)
— e velocità di reazione, 518(s); 524(s)
— omogenea (o di trasporto), 520; 523(s)
Catalizzatori
— centri attivi nei, 521
— generalità, 518(s)
— meccanismi di funzionamento, 519(s); 523(s)
— promotori nei, 521
— specificità dei, 522
— stereospecifici, 884
— veleni dei, 523
Catione, 324
Catodo, 332
Cattura, nucleare, di elettroni, 831(n)
Caucciù
— naturale, 881(s)
— sintetico, 882
— vulcanizzazione del, 734(n); 881
Caustificazione, di Na_2CO_3, 590
Celestina, 594
Cella
— elementare, 176
— fotoelettrica al cesio, 590(n)
— — al selenio, 735
Celle secondarie, vedi Accumulatori
Cellofan, 880
Cellulosa, 604; 880
Celsius, scala termometrica di, 139
Cementite, 797
Cemento, 600(s)
— presa del, 600(n)
Centigrada, scala termometrica, 139
Centri attivi nei catalizzatori, 521
Ceramica, 650(s)
Cerussite, 624(n)
Cesio
— preparazione, 584
— presenza in natura, 583
— proprietà generali, 583(tab.); 585
— usi, 590
Charles, equazione di, 148(s)
Chemiluminescenza, 691; 709
Cherosene, 648
Chetoesosi, 873
Chetoni, 855(s)
Chimica
— delle radiazioni, 516(n); 832(n)
— nucleare, 822(s)
— organica, 842(s)
Chinidrone, 78(n)
Chinone, 78(n)
Cianidrina, 855
Ciclo
— del carbonio in natura, 624
— del fosforo in natura, 690
— dell'azoto in natura, 673
— di Born-Haber, 111
— di Carnot, 113(s)
Cicloparaffine, 848(n)
Cinabro, 788
Cinetica
— chimica, 498(s)
— teoria, dei gas, 140(s)
Cis-trans, isomeria, 865

Clapeyron, equazione di, 187(s); 191(n)
— — applicazioni, 199; 203(s); 205; 208; 247
Clatrati, 579
Clausius, enunciati di, 123
Clinker, 600
Cloridrine, 872(n)
Cloro
— composti: clorati 753(s); cloriti, 755; cloruri, 749(s); ossidi, 750(s); perclorati, 755(s)
— preparazione, 739(s)
— presenza in natura, 737
— proprietà generali, 736(tab.); 744(s)
— usi, 763(s)
Clorofilla, 594
Cloromagnesite, 737
Cloroprene, 882
Cloruro di calce, 601(s)
Co-cristalli, 255
Coefficiente
— di assorbimento di gas, 271; 272(tab.)
— di attività, 345(s); 348(s); 349(tab.); 350(n)
— — determinazione, 350(n)
— di reazione, 92
— di ripartizione, 228
— di viscosità, 185
— stechiometrico, 280(s); 533
Coefficienti di van der Waals, 169(tab.); 174(n)
Coke, 647; 796(n)
Colligative, proprietà, 269(s); 329(s)
Collodio, 666(n)
Colloidi
— carica elettrica nei, 662(s); 664
— dimensioni delle particelle, 658(s)
— — determinazione sperimentale, 660(s)
— elettroforesi nei, 662(s)
— flocculazione di, 664
— generalità, 655(s)
— liofili (o intrinseci, o molecolari, o reversibili), 658
— liofobi (o estrinseci, o micellari, o irreversibili), 657
— moto Browniano dei, 661(s)
— preparazione di dispersioni di, 666
— protettori, 665(s)
— punto isoelettrico dei, 664
— purificazione dei, 666
— salatura dei, 664
— stabilizzazione dei, 664
Colonne di distillazione, 238(n)
Colore e struttura elettronica, 586; 767
Combustizioni, 707(s)
— di gas, 708(s)
— di solidi, 708
— lente, 707
Comparatori ottici, 382
Complessi
— carica degli ioni, 774(n)
— costante di instabilità, 776; 777(tab.)
— costante di stabilità, 776(n)
— generalità, 538; 769(s)
— isomeria cis-trans, nei, 865(n)
— ligandi, 773(n)
— numero di coordinazione, 773
— principio di elettroneutralità, 773(n)
— reazioni di formazione, 770(s)
Complesso attivato, 510; 521
Componenti indipendenti, 302(s)
Composizione
— di sistemi polifasici, 317(n)
— eutettica, 256(s)
Composti
— di coordinazione: v. Complessi
— fluoruranti, 748; 762(s)
— interalogenici, 762
— ionici, 69(s); 324(s)
— organici, generalità, 845(s)
Concentrazione
— analitica, 328; 392(n)
— attiva, v. Attività
— di soluzioni, 213(s)
— eutettica, 256; 257
— ionica, 328
— percentuale, 214
— unità di, 214(s)
Concia al cromo, 813
Concimi chimici, v. Fertilizzanti
Condensazione, 195; 198(n)

Condensazione
— capillare, 186(n)
Condizioni
— normali, 146
— standard, 105
Conducibilità
— elettrica dei metalli, 82
— elettrolitica, 330(s); 332(n)
— — equivalente, 335(s); 338; 342(s); 343(tab.); 344(s)
— — — a diluizione infinita, 342(s); 344(s)
— — dello ione H_3O^+, 343(n)
— — specifica, 335; 337; 352
— — — unità di misura, 331
— termica dei metalli, 85
Conduttori elettrici di prima e di seconda specie, 330; 466(s)
Configurazione elettronica degli elementi, 31(s); 35; 37(tab.)
Coniugate
— coppie acido base, 356(s)
— soluzioni, 229
Contatori di radiazioni, 832(s)
Contatto, processo di, 724, 725(s)
Contenuto di calore, 104(n)
Continuità nella variazione di proprietà chimiche, 46(n); 91; 164; 263; 353, 658
Convenzione termodinamica dei segni, 98
Conversione, del gas d'acqua, 569
Coordinazione
— composti di, v. Complessi
— legame di, 58(n); 769(s)
— numero di, 773
Coppie
— coniugate acido-base, 356(s)
— ioniche, 326, 348
— termoelettriche, 138(n)
Corindone, 607(n)
Corrente di scambio, 425(n)
Corrosione metallica,
— generalità, 490(s)
— inibitori di, 496
— meccanismi di, 491(s); 493(s)
— protezione dalla, 496(s)
Costantana, 786
Costante
— crioscopica, 249
— dei gas, 151
— di decadimento, 829
— di dissociazione
— — di acidi e di basi, 326(s); 351(s); 360(s); 361(tab.); 362(tab.); 857(tab.)
— — di acidi poliprotici, 354(s)
— — di gas, 294(s)
— di equilibrio
— — di reazioni fra elettroliti, 287(s); 289(s)
— — di reazioni fra gas, 284(s)
— — di reazioni redox, 452(s)
— — e costanti di velocità, 506(s)
— — ed energia libera, 282(s); 285; 719(n)
— — e grado di dissociazione, 294(s)
— — e temperatura, 286(s)
— di idrolisi, 389(s)
— di instabilità, 776; 777(tab.)
— di stabilità, 776(n)
— di velocità di una reazione, 502
— — e costante di equilibrio, 506(s)
— ebullioscopica, 249
Costanti di equilibrio k_c e k_p, relazione fra, 287(s)
Costruzione ideale di atomi, 31(s); 36
Cotone, 880
Covolume, 165
Cracking, processo di, 648
Criolite, 610(n); 763
Crioscopia, 251(s)
Cristalli
— covalenti, 177(s)
— ionici, 72
— liquidi, 180(s)
— metallici, 78(s); 179
— molecolari, 179
Cristallo di Boemia, 652(tab.)
Cristobalite, 638
Critici dati, 171(tab.)
Crocoite, 807
Cromile cloruro, 812
Cromite, 807

Cromo
— composti: anidride, 812; complessi, 810; cromati e dicromati, 810(s); leghe, 812
— preparazione, 807(s)
— presenza in natura, 807
— proprietà generali, 807(s)
— usi, 812(s)
Crown, 652(tab.)
Curie, unità, 829(n)
Curve di raffreddamento, di soluzioni, 254(s)
Curve di riscaldamento, di corpi puri, 196(s)

D

Daniell, pila di, 443(s)
Datazione con ^{14}C, 839(s)
Dati critici, 171(tab.)
Dativo, legame, 58(s)
Datore
— di elettroni, 58
— di protoni, 355
Davisson, diffrazione elettronica, 17
De Broglie, teoria ondulatoria, 16(s)
Debye-Falkenhagen, effetto, 347(n)
Debye-Hückell, legge limite di, 348(s)
Decadimenti radioattivi, 829(s)
Degenerazione di orbitali, 27
Degradazione dell'energia, 127(n)
Delocalizzazione
— degli elettroni, 67(s); 850
— dell'elettrone nell'orbitale, 18
Densità
— anomala, di gas, 273(s); 278(s)
— critica, 171(tab.)
— di corrente, 476(n)
— gassosa, 162; 273(n)
Destrosio, 875
Detersivi, 621; 734; 879
Detonazione, 591(n); 649(n); 709
Deuterio, 564; 577(n)
Deuterone, 834
Devetrificazione, 176(n)
Dewar, recipiente di, 670
Diagramma di disidratazione del solfato di rame idrato, 321(s)
Diagramma di stato
— dell'acqua, 202(s); 307(s)
— dell'anidride carbonica, 208
— dello zolfo, 314(s); 714(s)
— generalità, 202
Diagrammi
— di distillazione, 237; 240; 242
— di miscibilità parziale, 230; 316(s)
— di soluzioni liquido-liquido
— — — ideali, 233
— — — reali, 234(s)
— eutettici, 256(s)
— — varianza nei, 318(s)
Dialisi, 666
Diamagnetismo, 682(n)
Diamante, 632;
Diamanti artificiali, 625; 649
Diborano, 617(s)
Difetto di massa, 827
Differenza di potenziale elettrodo/soluzione, 423(s)
Diffusione
— nei gas, 162(s)
— nei solidi, 177
Dimensioni critiche (dell' $^{235}_{92}U$), 836
Dinamite, 872(n)
Diossigenile, composti di, 580
Dipolari, legami: v. Legame dipolare
Dipolo, 53; 74(n); 675
Dirac, numero quantico di spin, 22
Disidratanti, 566(n); 596(n); 639; 693; 722(s)
Disintegrazioni radioattive, 824
Dismutazioni, 91
Disordine molecolare, 127
Dispersioni colloidali, v. Colloidi
Disproporzioni, 91; 93; 547; 752(s); 816(n)
Dissalazione, 575(n)

Dissociazione
— costante di
— — negli elettroliti
— — — deboli, 351(s); 360(s); 361(tab.); 362(tab.); 857
— — — forti, 326(s); 351(s)
— — nei gas, 294(s)
— di acidi poliprotici, 354(s)
— di elettroliti, 325(s)
— elettrolitica, generalità, 324(s)
— fattore di, 277; 329
— gassosa, 273(s)
— grado di, 276; 277(s); 325; 344(s)
— termica, 274
Distillazione
— colonna di, 239(n)
— di miscele liquide, 236(s); 239(s); 241(s)
— in corrente di vapore, 228(n)
Distribuzione dell'energia cinetica fra le molecole, 141; 514
Dolomite, 594
Donatore di protoni, 355
Doppio legame, 52
Doppio strato elettrico, 424(s)
Doratura galvanica, 787
Drude, gas di elettroni, 80
Duralluminio, 621
Durezza delle acque, 574
Duttilità dei metalli, 85

E

Earnshaw, teorema di, 3(n)
Ebanite, 734(n)
Ebollizione
— temperatura di, 193; 197
— — e pressione esterna, 192(s)
Ebullioscopia, 251(s); 329
Effetto (v. sotto nomi propri)
— sale, 421(n)
Einstein
— relazione di, 16; 827
— teoria ondulatoria-corpuscolare della luce, 16
— unità, 515(n)
Ekasilicio, 561
Electrum, 779
Elementi di transizione, (v. anche nomi dei singoli elementi)
— — generalità, 553; 765(s); 766(tab.); 767(s)
Elementi, struttura elettronica, 37(tab.)
Elementi transuranici, 834
Elettrodi, 332(n); 469(n)
— di gas, 434(n); 468
— di pile, 433(s); 435; 436
— di platino platinato, 335(n); 434(n)
— di prima e di seconda specie, 447(n); 448(n)
— di riferimento, 426(n)
— — a calomelano, 446(s)
— — di argento/cloruro di argento, 448
— — di idrogeno, 433(s)
— di vetro, 461(s)
— inerti, 459
— per elettrolisi, 332(n); 467
— polarizzazione degli, 469
— standard, 435; 437; 443, 466(s)
Elettrodialisi, 666
Elettroforesi, 662(s)
Elettrolisi
— applicazioni pratiche, 475(s); 479(s); 484
— dell'acqua, 476(s)
— di NaCl in soluzione, 480(s)
— esempi di, 475(s)
— generalità, 423; 466(s)
— in sali fusi, 475(s); 585
— in soluzione acquosa, 476(s)
— ioni che prendono parte alla, 473
— potenziale di, 467; 469(s)
— — reale, 470
— — termodinamico, 470
— raffinazione di metalli, mediante, 482(s); 611(s)
— rendimenti di corrente ed energetico nella, 473(s)
Elettroliti, 158(n); 324(s)
— anfoteri, 364(s); 619; 760; 790(s); 809
— attività degli, 345(s); 351
— costituzione di, 349(n)

Elettroliti
— deboli e forti, 325; 347(s)
— definizione, 324
— dissociazione, 324
Elettrone
— affinità per, 45; 70(tab.)
— carica e massa, 2(n); 3(n)
— delocalizzato, 18; 67(s)
— dispari, 51
— solvato, 587; 679
— s, p, d, f, 22
Elettronegatività
— e legame elettrostatico, 56
— generalità, 55(s)
— scala di, 55; 56(tab.)
— secondo Mulliken, 70(n)
— valori di, 56(tab.); 556(fig.)
Elettroneutralità, principio della, 773(n)
Elettroni
— a comune, 49
— delocalizzazione aromatica, 67(s); 849(s)
— dispari, 51; 682; 685; 705; 768
— esterni, 34
— gas di, 80
— trasporto di, da parte di ioni, 332(n)
Elettronvolt, 43
Elio, 578(tab.); 579(s)
— usi, 581
Eloxal, processo, 484
Ematite, 794
Emiacetalico, legame, 874
Emulsioni, 657
Energia
— cinetica media dei gas, 140
— — distribuzione della, 141; 514
— — e temperatura, 152
— degratazione della, 127(n)
— dell'elettrone nell'atomo H, 6(s)
— di attivazione, 510; 514; 519; 522
— — e catalizzatori, 519(s)
— di ionizzazione, 45; 70(tab.); 554
— di legame, 42; 54(tab.)
— — per nucleone, 824(s)
— di orbitali atomici, 28(s)
— di radiazioni, 8; 515(s)
— di risonanza, 67
— di rotazione, 142(n)
— di scambio, 826
— di vibrazione, 142(n)
— interna, 97
— — e entalpia, 111(s)
— libera, 128(s); 133(tab.)
— — di formazione, 132; 133(tab.)
— — di mescolamento, 224(s); 226(tab.)
— — di soluzione, 224(s); 226(tab.)
— — e costante di equilibrio, 282(s); 285; 719(n)
— — e pile chimiche, 455(n)
— — e pile di concentrazione, 458(n)
— — molare, 132; 133(tab.)
— nucleare, 824(s); 827; 835(s); 837(s)
— potenziale, 48(n)
— reticolare, 72; 110(s); 179; 197(n)
— superficiale, 182(s); 184(tab.)
Entalpia, 104(s)
— di adsorbimento di gas su solidi, 521(n)
— di evaporazione, 189; 193 (tab.)
— di formazione, 106(tab.)
— di fusione, 197; 198(tab.)
— di reazione, 105
— di soluzione (mescolamento), 220(s); 221(tab.); 225(s); 226(tab.); 235
— e energia interna, 111(s)
Entropia, 117(s)
— di evaporazione, 193(tab.)
— di fusione, 197; 198(tab.)
— di ioni, 121(n)
— di soluzione (mescolamento), 225(s); 226(tab.)
— e probabilità, 124(s)
— molare standard, 121(tab.)
— nei sistemi isolati, 121(s)
— variabile di stato, 124
Enzimi, come catalizzatori, 523; 871(n)
Equazione di (v. nomi propri)
— stato del gas ideale, 147(s); 151; 296
Equazioni chimiche, 280; 533(s)
Equilibri chimici
— eterogenei, 204(n); 281; 299(s); 300(n); 311
— multipli, in soluzione, 363(n); 383(s)

Equilibri
— omogenei, 277(n); 281; 297; 326; 351(s)
— redox, 427(s)
Equilibrio
— costante di, v. Costante di equilibrio
— dinamico, 207(n); 263(n); 277(n); 281(n); 299; 436; 839
— gassoso, influenza della pressione, 292(s)
— generalità, 277(n); 280(s)
— in soluzione di elettroliti, 326(s); 351(s)
— mobile, principio dello, 206; 290(n); 293(n)
— stato di, di una reazione, 281; 506(s); 508; 533(s)
— termodinamico, 129(s)
Equivalente meccanico della caloria, 97(n)
Equivalenza stechiometrica, 218
Esclusione, principio di, 14
Espansione di gas reali, 175
Esplosivi, 698
Esposimetri, 735
Essiccanti, v. Disidratanti
Estensive, grandezze, variabili, 124
Esteri, 858(s)
Esterificazione, 858(s)
Esterno (rispetto al sistema termodinamico), 95
Etano, 847
Etanolo, 871(s)
Etere, 854
— di petrolio, 648
Etilantrachinolo, 713
Etile radicale, 852
Etilene, 849
Etilenico glicol, 853
Etilico alcool, 871(s)
Eutettico, 255(s)
— diagramma, 256(s); 317(s)
Evaporazione, 185; 198
— calore latente di, 193(tab.)

F

Fahrenheit, scala termometrica, 139
Fanghi
— anodici, 483
— rossi, 609(n)
Faraday
— costante di, 429
— leggi di, 471(s); 476(n)
Fase
— critica, 171
— definizione, 209(n); 300(s)
— mesomorfa, 181
— omogenea, 209(n)
Fasi
— regola delle, 312(s)
— — applicazioni, 314(s)
Fattore
— di compressibilità, 164
— di dissociazione, 277; 296; 329
— preesponenziale, 515
— sterico, 509(n)
Fauser, processo, 676(s)
Feldspati, 607(n)
Fenantrene, 850
Fenile, 852
Fenolo, 853
Ferro
— composti: carbonile, 802; complessi, 801(s); ferrati, ferriti, 800; idrossidi, 801
— fosfatizzazione del, 496; 699
— preparazione, 794(s)
— presenza in natura, 794
— proprietà generali, 794(tab.); 799(s)
— usi, 803(s)
Ferrocianuro di potassio, 770(s)
Fertilizzanti, 603; 676(n); 698(s)
Fiamme, 708; 709
Fiammiferi, 698
Fischer-Tropsch, processo di, 647
Fissaggio fotografico, 784
Fissione nucleare, 826; 835(s)
Flash, tecnica del, 518
Flint, 652(tab.)
Flocculazione, di colloidi, 664
Flottazione, 778(n)
Fluoapatiti, 737
Fluoborati, 614

Fluorescenza, 516(n)
Fluoridrati, 748
Fluorite, 763(n)
Fluoro
— composti: fluoridrati, 748; fluoruri, 747(s); fluoruro di ossigeno, 747
— preparazione, 738(s)
— presenza in natura, 737
— proprietà generali, 736(tab.); 744(s)
— usi, 762(s)
Fluorocarburi, 748; 762(s)
Fluoruranti, 748; 762(s)
Formalità, 216
Formammide, 861
Formica, 877
Forno a zone, 626(s)
Forza
— controelettromotrice, 468
— di acidi e costituzione chimica, 365(s); 853
— di acidi e di basi; 356(n); 359(s); 361 (tab); 362(tab.); 363(s)
— elettromotrice, 426(n); 429(n)
— — standard, 431
— ionica, 348; 421
Forze
— a corto raggio, 75
— nucleari di scambio, 826
Fosfatizzazione del ferro, 496; 699
Fosfina, 691(s)
— proprietà basiche della, 692
Fosfonio, sali di, 539(s); 692
Fosforescenza, 516(n); 691(n)
Fosforite, 668
Fosforo,
— ciclo del, 690
— composti: alogenuri, 696; anidridi, 692 (s); fosfati, 694(s); fosfina, 691(s); fosfiti, 694; ipofosfiti, 693(s); perfosfato, 699; polimetafosfati, 695
— pentacloruro, dissociazione del, 276(n)
— preparazione, 670(s)
— presenza in natura, 667(s)
— proprietà generali, 667(tab.); 672(s)
— usi, 698(s)
Fotoalogenuri di argento, 784
Fotochimica, 515(s)
Fotoconduttori al selenio, 735
Fotoelettrica, cella
— al cesio, 590
— al selenio, 735
Fotografico processo, 784(s)
Fotone, 8; 16
Fotovoltaica, pila, 735
Francio, 559(n); 583(tab.)
Franklin, acidi e basi secondo, 368(n)
Frasch, processo, 703
Frazione molare, 154(s); 215
Freon, 763
Fruttosio, 873(s); 875
Fugacità, 351(n)
Fumarole, 563
Fumi, 657
Funzionali, gruppi organici, 851(s); 861 (tab.)
Funzioni di stato, 99
Funzioni d'onda, 20; 21
Fusione, 195(s)
— calore latente di, 197; 198(tab.)
— nucleare, processo di, 826; 837(s)
— temperatura di, 197; 198(tab.)

G

Galena, 625
Galenobismutina, 668(n)
Gallio
— proprietà generali, 606(s); 615
— usi, 622
Galvanoplastica, 484
Galvanostegia, 484
Galvanotecnica, 484
Garnierite, 794
Gas
— costante dei, 151
— d'acqua, 569, 646
— definizione di, 172
— degenere, 80

Gas
— di altoforno, 796(n)
— di città, 634; 646(s)
— di elettroni, 80
— diffusione dei, 153(s); 163(n)
— equazione di stato dei, 147(s); 151; 296
— ideale, 136(s)
— inerti, 578(n)
— liquefazione dei, 199(s)
— perfetto, 136(s)
— pressioni parziali dei, 153(s)
— reali, 164(s)
— tendenza ad espandersi dei, 126(n)
— teoria cinetica dei, 140(s)
Gas nobili, 578(s)
— composti, 579(s)
— preparazione, 581
— usi, 581(s)
Gasolina, 648
Gay-Lussac
— equazione di, 150
— torre di, 728(s)
Gel di silice, 639
Gelatina fotografica, 665; 784
Germanio
— composti, 642
— leghe, 653
— preparazione, 627
— presenza in natura, 625
— proprietà generali, 623(tab.); 628(s)
— usi, 653
Germanite, 625
Germer, diffrazione elettronica, 17
Gesso, 594; 601
Getter, 604(n)
Ghiaccio
— forme allotropiche, 205(n)
— secco, 208(n)
Ghise, 795(s); 797
Giallo
— cromo, 655
— molibdeno, 655
Gibbs
— energia libera di, 129
— legge di, 300; 312(s)
Glicerina, 536; 872(s)
Clicina, v. Glicocolla
Glicocolla, 405; 862
Glicol etilenico, 853
Glover, torre di, 727(s)
Glucidi, 873(s)
Glucosio, 873(s); 875
Gomma, v. Caucciù
Gomme al silicone, 652
Grado
— di associazione gassosa, 278
— di dissociazione
— — di elettroliti, 325; 344(s)
— — di gas, 276; 277(s); 294
— di idrolisi, 393(s)
— di libertà di sistemi chimici, 306(s)
— termometrico, 138(s)
Grafite, 632(s); 645
Grafitizzazione, 645
Graham, peso molecolare secondo, 162(s)
Grammo
— atomo, 156(s)
— equivalente, 157(s)
— formula, 156(s)
— molecola, 156(s)
Grassello, 599
Grassi, 877
Grès, 651
Grotthus, legge di, 516
Gruppi del sistema periodico, 41; 552; 553(s)
Gruppi funzionali organici, 851(s); 861(tab.)
Gruppo 0, 578(s); proprietà generali, 579(s)
Gruppo 1°, 583(s); » » 585(s)
Gruppo 2°, 593(s); » » 596(s)
Gruppo 3°, 606(s); » » 612(s)
Gruppo 4°, 623(s); » » 628(s)
Gruppo 5°, 667(s); » » 671(s)
Gruppo 6°, 701(s); » » 703(s)
Gruppo 7°, 736(s); » » 744(s)
Guldberg e Waage, legge di, 285(s); 289(s); 297(s)

H

Heisenberg
— principio di indeterminazione, 25
— risonanza, 65(s)
Henderson e Hasselbach, equazioni di, 397(s)
Henry, legge di, 271
Hess, legge di, 107(s)
Hittorf, misura del numero di trasporto, 341(n)

I

Ibridizzazione
— di orbitali, 59(s)
— — di tipo d^2sp^3, 63
— — di tipo sp, 61
— — di tipo sp^2, 61(s)
— — di tipo sp^3, 62
Ibrido di risonanza, 66
Idracidi, 366(n)
Idratazione, in soluzione, 74(fig.); 211(s); 324(n); 767
Idrati di carbonio, 873(s)
Idrazina, 679(s)
— proprietà basiche della, 680(n)
Idrazonio, sali di, 539(s)
Idrocarburi
— aromatici, 849(s)
— insaturi, 848(s)
— policiclici, 851
— saturi, 847(s)
Idrochinone, 78(n)
Idrofillite, 737
Idrogenazione
— dei grassi, 570
— del carbonio, 647
Idrogeno
— atomo e spettro di, 3(s); 9(s)
— dati chimico fisici, 563(tab.)
— elettrodo di, 433(s)
— isotopi dello, 563(s)
— legame di, 76(s)
— molecola di, 48; 51
— nascente, 571; 696(n)
— perossido di, 712(s); 733(s)
— preparazione dello, 565(s); 568(s)
— — da acido e metallo, 451(s)
— presenza in natura, 563
— proprietà chimiche, 562; 564(s); 570(s)
— solforato, 717
— usi, 570
Idrolisi
— costante di, 389(s)
— dei grassi, 536; 878
— e prodotto di solubilità, 419(s)
— generalità, 384(s); 535(s)
— grado di, 393(s)
— pH di, 391(s)
— reazioni di, 385(s)
— salina, 384(s)
Idronalio, 621
Idronio, ione, 324(n)
— — conducibilità equivalente, 343(n)
Idrossilamina, 680(s)
Idruri covalenti, metallici, salini, 565
Ilmenite, 805
Imbiancanti, 733(n)
Immidi, 862
Immiscibilità completa, 227
— parziale, 229(s)
Inchiostri, 801(n)
Indicatori di pH, 377(s)
— acidità, basicità, rispetto agli, 380(n)
— misura del pH mediante, 381(s)
— nelle titolazioni, 408(s); 413
— universali, 382
— viraggio degli, 379; 381(tab.)
Indio
— proprietà generali, 606(tab.); 615
— usi, 622
Inibitori di corrosione, 496
Innalzamento della temperatura di ebollizione, vedi Ebullioscopia
Intensive, grandezze, variabili, 124
Interazioni fra molecole, 165(s)
Invar, 804
Inversione dello zucchero, 876

Iodio
— composti: interalogenici, 762; iodati, 761; ioduri, 759(s)
— preparazione, 741(s)
— presenza in natura, 738
— proprietà generali, 736(tab.); 744(s)
— usi, 764
Iodioargirite, 738
Iodometria, 731; 819(n)
Ioni
— a comune, 417(s); 839
— complessi, 770
— — e potenziali redox, 781(n)
— generalità, 324(s)
Ionizzazione
— di elettroliti, 324
— potenziale di, 45; 70(tab.)
Ipoazotide, 684(s)
Ipocloride, 751
Iposolfiti, 730(n)
Irrancidimento dei grassi, 878
Isobari, 829
Isoelettrico, punto, 664
Isolanti, 84
Isomeria, 846
— cis-trans, 865
— di catena, 864
— di posizione, 864
— geometrica, 865(s)
— ottica, 867(s)
Isopiestiche, soluzioni, 270
Isoprene, 881
Isoteniscopio, 194
Isotermo, processo, 114(n)
Isotoniche, soluzioni, 269
Isotopi 828(s) (n)
— dell'idrogeno, 563(s)

J

Jena, vetro di, 652(tab.)
Joule Thomson
— coefficiente di, 174
— effetto, 172(s)

K

Kelvin, scala termometrica, 139(s)
Kohlrausch
— legge della migrazione indipendente, 340
— ponte di, 334
Kossel, regola di, 44
Kripton, 578(tab.); 581
— composti, 580

L

Lacuna di miscibilità, 230(s); 260(n); 316(s)
Lantanidi, 551(tab.); 553
Laterizi, 651
Latta, 653(n)
Latte di calce, 599
Lavoro, 97
— di tipo PV, reversibile, irreversibile, 100(s)
— elettrico, 429
— massimo, 103
— utile, 131; 429
Le Chatelier, principio di, 206; 290(n); 293(n)
Léclanché, pila di, 463(s)
Legame
— a banana, 618
— aromatico, 844(s)
— atomico, 48(s)
— a tre elettroni, 682(s); 685; 705; 751
— chimico, 42(s)
— covalente, 52(s)
— — semipolare, 53(n)
— dativo, 58(s)
— di coordinazione, 58(n); 768; 769(s)
— di elettroni delocalizzati, 67(s)
— di idrogeno, 76(s)
— dipolare, 73(s)
— doppio, 52; 843(s)
— doppio semipolare, 58(n)
— elettrostatico, 47

Legame
— emiacetalico, 874
— energia di, v. Energia di legame
— ibrido, 59(s)
— ionico, 69(s)
— metallico, 78(s); 769
— misto, 53
— omeopolare, 50(s)
— peptidico, 863
— perossidico, 711
— puro, 53
— semplice, 51; 842(s)
— triplo, 52; 844
— σ, π, 51; 64
Legge (v. anche sotto nomi propri)
— delle masse, 282(s); 289(s); 297(s); 326(s); 351(s)
— dell'equilibrio mobile, 206; 290(n); 293(n)
— dello spostamento radioattivo, 832
— di diluizione, 326(s); 352
— di distribuzione delle velocità molecolari, 140(s)
— limite, per il calcolo dei coefficienti di attività, 348(s)
Leghe (vedi anche singoli metalli, e nomi particolari di leghe)
— a basso punto di fusione, 700
— antifrizione, 604; 654; 655
— da conio, 786; 787; 805
— da gioielleria, 786; 787
— da stampa, 655
— eutettiche, 255(n)
— leggere, 603
— magnetiche, 700; 804
— monel, 805
— per saldature, 654; 786
Leucite, 607(n)
Levulosio, 875
Lewis, acidi e basi di, 357(s)
Ligandi, 769; 773(n)
— campo dei, teoria del, 772(n)
— mono-polidentati, 773(n)
Lignite, 624
Ligroina, 648
Limonite, 794
Lipovitz, lega di, 700(n)
Liquefazione dei gas, 199(s)
Liquidi
— cristallinità dei, 180(s)
— immiscibili, 227(s)
— — distillazione di, 227(s)
— ionici, 181
— miscibili, 232(s); 234(s); 236(s)
— — distillazione di, 236(s)
— — pressione di vapore di, 223(s)
— molecolari, 181
— parzialmente miscibili, 229(s)
— pressione di vapore di, 185(s)
— pressione interna dei, 181; 182(tab.)
— struttura dei, 180(s)
Litantrace, 624; 646(n)
Litio
— preparazione, 585
— presenza in natura, 583
— proprietà generali, 583; 585(s)
— usi, 590
Litopone, 603
Livelli energetici, 28(n)
Lone pair, 59(n); 357(s)
Luce polarizzata, 868(n)
Lucentezza dei metalli, 85
Lucidatura elettrolitica di metalli, 484

M

Macroioni, 664
Macrostati, 96
Magnalio, 621
Magnesio
— composti: idrossido, 598; idruro, 598; magnesioalchili, 598(n); leghe 603(s); sali di, 598
— preparazione, 594(s)
— presenza in natura, 594
— proprietà generali, 596(s); 598
— usi, 603
Magnesite, 594

Magnetite, 794
Maiolica, 651
Malleabilità dei metalli, 85
Manganese
— composti: biossido, 815; manganiti, 815; manganati, 815(s); permanganati, 816(s)
— preparazione, 813(s)
— presenza in natura, 813
— proprietà generali, 813; 814(s)
— usi, 819(s)
Manganina, 786
Manganometria, 819
Margarine, 570; 878
Marmo, 594; 601(n)
Martin-Siemens, processo, 798
Massa
— atomica, 2(n)
— critica, 836
— difetto di, 827
— ed energia, 827
— numero di, 825(n); 831(n)
— ridotta, 13(n)
— unità di massa atomica, 2(n); 824(n)
Materia, 94
Materie plastiche, 877; 883(s)
Maxwell-Boltzmann, legge di distribuzione delle velocità, 140(s)
Mayer, equivalente meccanico del calore, 97(n)
Meccanismo di reazione, 509(s)
Mellilite, 624(n)
Membrane
— permselettive, 575(n)
— semipermeabili, 262(s)
Mendeleeff, sistema periodico di, 34; 550(s)
Mercurio
— composti: amalgame, 791(s); sali mercurosi e mercurici, 792(s)
— preparazione, 789(s)
— presenza in natura, 788
— proprietà generali, 787(tab.); 791(s)
— usi, 793(s)
Meso composti, 869
Mesomeria, 66(n)
Mesomorfe, fasi, 181
Mesoni, 826
Meta
— prefisso in chimica inorganica, 616(n)
— — in chimica organica, 851(n)
Metabisolfiti, 720(n)
Metafosfati, 695
Metalli
— alcalini, 583(s); 593(n)
— alcalino-terrosi, 593(n)
— conducibilità elettrica dei, 82
— conducibilità termica dei, 85
— corrosione dei, 490(s)
— di transizione: vedi Elementi di transizione
— generalità, 46; 78(s); 82; 558(n)
— nobili, 483(n); 493(n)
— passivazione dei, 491
— pesanti, 767(n)
— piroforici, 708; 808
— proprietà meccaniche dei, 85
— strutture cristalline dei, 78(s)
— temperature di fusione dei, 180(tab.)
— terrosi, 593(n)
Metalliche proprietà, 46; 82
— — e numero di ossidazione, 767
Metallo britannia, 654
Metano
— reforming del, 569; 647(n)
— struttura del, 62(n)
Metanolo, 870(s)
Meteoriti, 794
Metilammine, 679
Metile, radicale, 852
MeV, 825(n)
Mho, unità, 331
Microscopio elettronico, 17(n)
Microstati, 96
Millilitro, 137
Minio, 645
Miscela
— cromica, 812(n)
— racemica, 870
— solfonitrica, 689(n)
Miscele
— frigorifere, 258(n)

Miscele
— gassose, 153(s); 210
Miscibilità
— lacuna di, 230(s); 260(n)
— parziale, 229(s)
— totale, 232(s)
Mobilità degli ioni, 331; 341(n)
Moderatori, nelle pile atomiche, 837
Molalità, 215(s)
Molarità, 215(s)
Mole, 147; 157; 515(n)
Molecolarità di reazione, 505(s)
Molecole
— attivate, 510(n)
— distribuzione dell'energia cinetica fra le, 141; 503; 514
— — delle velocità fra le, 140(s)
— formazione delle, 48(s)
— povere di elettroni, 617
Molle, leghe per, 604; 804
Mond, processo, 799
Monel, lega, 805
Monosaccaridi, 875
Moplen, 885(s)
Mordenti, 622(n)
Moto browniano, 661(s)
Mulliken, elettronegatività secondo, 70(n)
Multipletti, 10

N

Naftalene, 850
Nebbia, 657
— camere a, 833
Nefelina, 639
Neon, 578(tab.)
— usi, 581(s)
Neoprene, 882
Nernst
— equazione di, 428(s); 430(s)
— principio di ripartizione, 228(s)
— teorema di, 120
Nero
— di carbone, 649
— di platino, 433(n); 821
Nerofumo, 625; 649
Nettunio, 834
Neutralità di soluzioni
— — acquose, 372; 380(n)
— — non acquose, 373(n)
Neutralizzazione, reazioni di, 539(s)
Neutrino, 827(n)
Neutroni, 824
— lenti, 835
Neve carbonica, 208(n)
Nichel
— composti: carbonile, 635; 799; complessi, 803; nichelati, 802(s); ossidi, 802(s)
— preparazione, 799
— presenza in natura, 794
— proprietà generali, 794 (tab.); 802(s)
— usi, 804(s)
Nicrome, lega, 805
Nitrato del Cile, 589(n); 738
Nitrazione, 689(n)
Nitrocellulosa, 666(n); 880
Nitronio, composti di, 687; 689
Nitrosile, composti di, 683(s); 728(n)
Nitrossonio, composti di, 683(s); 686; 728(n)
Nodo reticolare, 176(s)
Nomenclatura
— di acidi, 366(n); 616(n); 749(n)
— di ossidi, 580(n)
Nonmetalli, 558(n)
Nonmetalliche, proprietà, 46
Normalità di soluzioni, 216
Nube ionica, 347(s)
Nucleare
— chimica, 822(s)
— energia, 824(s); 827; 835(s); 837(s)
— fissione, 826; 835(s)
— fusione, 826; 837(s)
Nucleazione, 186(n)
Nucleo atomico
— costituzione, 824(s)
— disintegrazione, 824
— energia di legame, 827

Nucleone, 824
Numeri quantici, 13(s); 22(s)
Numero
— atomico, 550
— di coordinazione, 773
— di massa, 825(n); 831(n)
— di ossidazione, 85(s)
— — e proprietà metalliche, 767
— — e sistema periodico, 560
— di ottano, 649(n); 654(n)
— di trasporto, 340(s); 341(n)
— d'onda, 9(n)
Nylon, 883

O

Ocra di bismuto, 668(n)
Ohm
— legge di, negli elettroliti, 332(s); 333(s)
— unità, 330(n)
Oleum, 726(n)
Oli leggeri, medi, pesanti, 648
Olio diesel, 648
Omogeneità di una fase, 209(n)
Omologhe, serie, 847(n)
Onda
— associata all'elettrone, 17
— di probabilità, 18
— stazionaria, 18(n)
Ondulatoria, teoria, 15(s)
Opale, 624(n)
Orbitali
— a banana, 618
— degeneri, 27
— di tipo s, p, d, f, 22(s)
— energia degli, 28(s)
— forma degli, 26(s)
— generalità, 21(s); 28; 30(n)
— ibridizzazione di, 59(s)
— K, L, M, 28(n)
— molecolari, 49(n)
— ricopertura di, 48; 51(s)
Orbite elettroniche
— circolari, 4
— ellittiche, 4(n); 11(n)
Ordine di reazione, 502(s); 504(n); 522(n)
Organici composti, generalità, 845(s)
Orlon, 884
Oro
— colorato, 787
— composti: complessi, aurosi ed aurici, 785(s)
— preparazione, 780(s)
— presenza in natura, 779
— proprietà generali, 778(tab.); 785(s)
— usi, 787
Orpimento, 668(n)
Orto
— prefisso in chimica inorganica, 616(n)
— — in chimica organica, 851(n)
Ortoclasio, 624(n)
Osmometri, 263(s); 269(n)
Osmotica, pressione, 260(s); 268(n)
— — di soluzioni elettrolitiche, 329
— — interpretazione termodinamica della, 264(s)
— — misura della 263(s); 269(n)
Ossiacidi inorganici
— — nomenclatura, 366(n), 616(n); 749(n)
Ossibenzoici, acidi, 78(n)
Ossidante, potere, 445(tab.); 450
Ossidanti, 89(s);
Ossidazione
— anodica dell'alluminio, 484
— numero di, v. Numero di ossidazione
Ossidi, nomenclatura degli, 580(n)
Ossidoriduzione, 89(s); 491; 816(s)
— interna, 91
— reazioni di, 91(s); 428; 541; 543
Ossigeno
— affinità per l'elettrone dello, 46(n)
— composti: acqua (vedi Acqua); perossidi, 711(s); superossidi, 587(s); 712
— preparazione, 702(s)
— presenza in natura, 701(s)
— proprietà generali, 701(tab.); 705(s)
— proprietà ossidanti, 706
— usi, 733

Ostwald, legge di diluizione di, 326(s); 352
Ottano, 847
— numero di, v. Numero di ottano
Ottetto, regola dello, 44, 769
— — esempi, 49; 51(s)
Ottoni, 786
Ozono, 710(s); 734

P

Palloni tarati, 217
Para, prefisso in chimica organica, 851(n)
Paraffina, 648
Paraffine, 848(n)
Paramagnetismo, 682(n)
Particelle
— α, 823; 830(s)
— β, 823; 831
Passaggi di stato, 195(s)
Passivazione, 491; 619
Pauli, principio di esclusione, 14
Pauling
— complessi secondo, 771
— legame metallico secondo, 79(n)
— scala di elettronegatività di, 55(s); 556 (tab.)
Pecblenda, 822
Peltier, effetto, 700(n)
Peltro, 654
Pentlandite, 794
Perborato, 617; 621; 734
Percento, concentrazione, 214(s)
Perfosfato, 699; 729
Periodi del sistema periodico, 551; 556(s); 766
Periodicità delle proprietà chimiche, 41; 559(s)
Permutiti, 640
Perossidi, 587(s)
Perossido di idrogeno, 712(s); 733(s)
Pesi atomici, tabella, 530
Peso
— atomico, 155(s)
— — unità di riferimento, 156(n)
— equivalente, 157(s)
— formula, 155(s)
— molecolare, 155(s)
— — determinazione per mezzo della dif fusione di gas, 162(s)
— — determinazione per mezzo della equazione di stato del gas ideale, 160(s)
— — determinazione per mezzo della legge di Avogadro, 161(s); 273
— — determinazione per mezzo della pressione di vapore, 245
— — determinazione per mezzo della pressione osmotica, 268(s)
— — determinazione per mezzo del metodo crioscopico, 251(s)
— — determinazione per mezzo del metodo ebullioscopico, 251(s); 253(s)
— — determinazione per mezzo del metodo psicrometrico, 245(n)
Petrolina, 648
Petrolio, 648(s)
pH,
— di acidi e basi deboli, 375(s)
— di acidi e basi forti, 374
— di idrolisi, 391(s)
— di soluzioni non acquose, 373(n)
— di soluzioni tampone, 397(s)
— di tamponamento, 400; 403
— generalità, 372(s)
— misura colorimetrica, 382
— misura con elettrodo di idrogeno, 459(s)
— misura con elettrodo di vetro, 461(s)
— misura con indicatori, 381(s)
— misura potenziometrica, 461(n)
Piaccametri, 373(n); 377
Pietsch, processo, 713; 730
Pila
— atomica, 836(s)
— Daniell, 443(s)
— fotovoltaica, 735
— Léclanché, 463(s)
— Ruben-Mallory, 464(s)
— Weston, 448(s)
Pile
— a bottone, 464(s)

Pile
— a combustione, 423(n)
— a corona di tazze, 489(n)
— a secco, 463(s)
— chimiche, 422; 426(s); 438(s); 439(s); 441(s); 442(s); 492(s)
— di concentrazione, 438(s); 455(s); 457 (s); 459
— — , polarità e concentrazione nelle, 456(n)
— di riferimento, 448(s)
— generalità, 438(s)
— rappresentazione convenzionale, 439(n)
Pinze termoelettriche, 138(n)
Pioggia artificiale, 186(n)
Piombo
— composti: carbonato, cromato, 643; leghe, 655; ossidi, 643(s); piombiti e piombati, 644(s)
— preparazione, 627(s)
— presenza in natura, 625
— proprietà generali, 623(tab.); 628(s)
— usi, 654(s)
Piombo tetraetile, 519(n); 654
Pione, 826
Pirargirite, 668(n)
Pirene, 850
Piridina, basicità della, 362(n)
Pirite, 701(n)
Piro, prefisso in inorganica, 616(n)
Pirolusite, 813
Pirosseni, 640(fig.)
Pirossilina, 666(n)
Pirrotiti, 794
Planck
— costante di, 4
— quanti di energia, 8
Plasma, 838(n)
Platinatura, del platino, 335(n)
— bagno di, 821
Platino
— catalizzatori di, 821
— colloidale, 821
— complessi del, 820
— nero di, 433(n), 821
— proprietà generali, 820(s)
— usi, 821
Plutonio, 836(n)
Poggendorf, metodo di, 440(n)
Poise, unità, 185
Poiseuille, equazione di, 185
Polarimetro, 868(n)
Polarizzazione di elettrodi, 469
Poliacidi, 617(n)
Policiclici idrocarburi, 851
Poliioduri, 760
Polimeri organici
— artificiali 882(s)
— atattici, 884(s)
— isotattici, 884(s)
— naturali, 880(s)
— sindiotattici, 884(s)
Polimetafosfati, 695
Polipeptidi, 863
Polisaccaridi, 875
Polisolfuri, 718
Polistirene, 886
Politene, 884(s)
Polonio, 701(tab.)
Polvere nera, 734
Polveri senza fumo, 872(n)
Ponte per misura di resistenze, 334
— salino, 440
Porcellana, 651
Portland, cemento, 600(n)
Positrone, 831
Possibilità che una reazione abbia luogo: 541(s); 546(s); 548(s); 549(n)
Postulato
— della media geometrica delle energie di legame, 43(n)
— di additività delle energie di legame, 43; 53(s)
Potassio
— composti: nitrato, 589(s); perossido, superossido, 587
— preparazione, 585
— presenza in natura, 583
— proprietà generali, 583(tab.); 585(s)
— usi, 591

Potenziale
— chimico, 309(s); 414(s)
— di decomposizione, 467; 469
— — in sali fusi, 475
— di elettrolisi, 467; 470
— di ionizzazione, 45; 70(tab.); 554
— di membrana, 462(n)
— elettrodico
— — e convenzione dei segni, 432(n)
— — e dati chimici, 450(s)
— — in sali fusi, 475(n)
— — in soluzione acquosa, 423(s); 428(s); 431(s)
— standard di semielementi, 434; 435; 437; 443; 445(tab.); 446
— termodinamico, 134
— — di elettrolisi, 470; 475
Potenziali redox, 428(s); 436(s)
— — e costante di equilibrio, 452(s)
— — e possibilità di reazione, 450(s); 542 (s); 544(s)
— — negli ioni complessi, 781(n)
Potenziometro, 440(n)
Potere
— detergente, 879(n)
— ossidoriduttivo di sistemi, 445(tab.); 450
— protettore di un colloide, 665(s)
— risolutivo del microscopio, 17(n)
— rotatorio, 868(n)
— tamponante di una soluzione, 399; 403
Precipitazione, 220(n); 417(s)
— reazioni di, 536(s); 546
Pressione, 137
— critica dei gas, 171(tab.)
— di sublimazione, 201
— e cambiamenti di stato, 199
— interna di liquidi, 181; 182(tab.)
— parziale, 153(s)
Pressione di vapore, 185(s); 187(s)
— abbassamento della: v. Abbassamento della pressione di vapore
— dell'acqua, 202(tab.)
— e curvatura della superficie liquida, 186(n)
— generalità, 185(s); 186(n)
— in presenza di gas, 191(s)
— misura della, 193(s)
Pressione osmotica, 260(s); 268(n)
— di soluzioni elettrolitiche, 329
— interpretazione termodinamica della, 264(s)
— misura della, 263(s); 269(n)
Pressioni parziali, 153(s)
Primo principio della termodinamica, 97(s); 817(n)
Principio (v. anche sotto nomi propri)
— della elettroneutralità, 773(n)
— della massima molteplicità, 30(s)
— dell'equilibrio mobile, 206; 290(n); 293(n)
— di esclusione, 14
— di indeterminazione, 25
— di ripartizione, 228(s)
Probabilità
— ed entropia, 124(s)
— onda di, 18
— radiale, 24(s)
— termodinamica, 126(s)
Processo
— adiabatico, 114(n)
— carbotermico, 595
— delle camere di piombo, 724; 726(s)
— di autocombustione, 707
— di contatto, 724; 725(s)
— di cracking, 648
— di fissione nucleare, 826; 835(s)
— di fusione nucleare, 826; 837(s)
— Eloxal, 484
— fotografico, 784(s)
— ideale, 102(n)
— irreversibile, 100(s)
— isotermo, 114(n)
— reversibile, 100(s)
— silicotermico, 595
Prodotto
— di attività, 416(n); 421(n)
— di solubilità, 414; 415(s); 417(tab.)(s)
— — e ioni a comune, 417(s); 839
— — e solubilità, 419
— — , limitazioni di validità, 419(s)

Prodotto
— ionico dell'acqua, 367(s)
— — e variazione con la temperatura, 369 (s); 370(tab.)
Promotori, nei catalizzatori, 521
Promozione di elettroni, 60
Propellenti, 622; 698; 733; 763
Propilene, 849; 885
Proprietà
— aromatiche, 849(s)
— chimiche: variazione continua delle, 46(n); 91; 164; 263; 353; 658
— colligative, 269(s)
— metalliche, 46; 82
— — e numero di ossidazione, 767
— nonmetalliche, 46
Proteine, 863
Protezione catodica, 496(s)
Protonazione, 76
Protone
— in soluzione, 324(n)
— nel nucleo, 824
Protossido di azoto, 681(s)
Psicrometrico, metodo, 245(n)
Punto
— critico, dei gas, 171
— di viraggio, 379; 381(tab.)
— isoelettrico, 664
— triplo dell'acqua, 207
Purificazione
— di dispersioni colloidali, 666
— elettrolitica di metalli, 482(s); 611(s)
Pyrex, 652(tab.)

Q

Quantizzazione, 4(n)
Quanto di energia, 8
Quarzo, 638

R

R, costante dei gas, 151
Racemica miscela, 870
Radiazioni
— energia delle, 8; 515(n); 823
— rivelatori di, 832(s)
— α, β, γ, 830(s)
Radicali, 683;
— liberi, 516(n)
— organici, 852
Radio, 822(n)
Radioattività, 822(s); 829(s)
— artificiale, 834(s)
Radioattivo spostamento, leggi dello, 832
Radiochimica, 822(s)
Radioisotopi, 834
— usi dei, 838(s)
Radon, 578(tab.)
Raffinal, 621
Raffinazione a zone, 626(s)
Raffinazione elettrolitica
— — dell'alluminio, 611(s)
— — del rame, 482(s)
Raffreddamento di soluzioni, 254(s)
Raggi atomici e ionici, 552(tab.)
Raggi cosmici, 840(n)
Rame
— composti: complessi, 782; leghe, 786; rameosi e rameici, 781(s); solfato, 783
— preparazione, 779
— presenza in natura, 778
— proprietà generali, 778(tab.); 781(s)
— usi, 786
Raoult, legge di, 222(s)
— — deviazioni dalla, 234(s)
— — utilizzazioni della, 232; 243(s); 246 (s); 270
Rayon, 880(n)
Realgar, 668(n)
Reattori nucleari, 835(s)
Reazione
— acida, basica, neutra, di una soluzione, 372; 380(n); 386(n)
— diretta ed inversa, 281
— discussione di una, 541(s); 544(s)
— meccanismo di, 509(s)
— molecolarità di, 505(s)
— ordine di, 502(s); 504(n)

Reazione
— possibilità di una, 541; 546(s); 548(s); 549(n)
— termodinamica e cinetica di, 498; 511(n); 549(n); 677
— velocità di, 498(s); 499(n); 511(s); 515(n)
Reazioni
— a catena 517; 836
— — controllate, 836
— acido base, 539(s)
— complete, 533; 537; 542
— di complessazione, 538(s)
— di disproporzione, 91; 93; 547(s)
— di equilibrio, 281; 506(s); 508; 533(s)
— di idrolisi, 535(s)
— di ordine zero, 522(n)
— di ossidoriduzione, 89(s); 91(s); 491; 541; 543
— — interna, 91
— di precipitazione, 536(s); 546
— di sviluppo di gas, 537(s)
— elettrodiche, 471
— elettrolitiche, 540
— endo-eso-termiche, e temperatura, 287
— fotochimiche, 515(s); 689; 784
— interpretazione di, 541(s); 544(s)
— meccanismo di, 509(s)
— nucleari, 830(s); 835(s); 837(s)
— quantitative, 406; 455; 533; 537; 542; 545
— reversibili, 281
— termonucleari, 838
Reforming
— delle benzine, 649
— del metano, 569; 647(n)
Regola
— delle fasi, 312(s)
— — applicazioni della, 314(s)
— dell'ottetto, 44; 769
Rendimento
— di corrente, nell'accumulatore al Pb, 487
— — nelle elettrolisi, 473(s)
— energetico nell'accumulatore al Fe/Ni, 489; al Pb, 487
— quantico, 516
— termico, 116
Resine scambiatrici, 575; 576(s)
— — rigenerazione delle, 577(n)
Resine sintetiche, v. Materie plastiche
Resistenza elettrica, vedi Conducibilità
Resistenza specifica di un conduttore, 331
Reticolo cristallino, 176
— difettivo, 84
Reversibilità
— di una reazione, 281
— — con la temperatura, 274
— termodinamica di un processo, 100(s)
Ricopertura di orbitali, 48; 51(s)
Riducenti, 90(s)
Riduzione, 90(s)
Rigenerazione di scambiatori ionici, 577(n)
Risonanza, 65(s)
— energia di, 67
Rodocrosite, 813
Rose, lega di, 700(n)
Ruben-Mallory, pila di, 464(s)
Rubidio, 583(tab.); 585
Rubino, 607(n)
Ruggine, 493(n)
Rutherford
— modello atomico, 2(s)
— radioattività, 824
Rutilo, 805
Rydberg, costante di, 9

S

Saccarosio, 875(s)
Salatura dei colloidi, 664
Salda d'amido, 760(n)
Sale inglese, 605
Salgemma, 737
Sali doppi, 770
Saponi, 878
Saponificazione, 859; 878
Sbiancanti, 733(n); 753; 763(s)
Scale termometriche, 138(s)

Scambiatori ionici, 575; 576(s); 639
— — rigenerazione degli, 577(n)
Scambio, energia di, 826
Scandio, Aufbau dell'atomo di, 36
Schermo, azione di, 554(n); 598(n); 628(n) 628(n)
Schiuma, formazione della, 879
Schrödinger, equazione di, 19(s)
Secondo principio della termodinamica, 112 (s); 118(n); 127
Seebeck, effetto, 138(n)
Selenio
— composti: idruro, 732; ossidi, 732; seleniti, seleniati, 732
— preparazione, 703
— presenza in natura, 702
— proprietà generali, 701(tab.); 703; 732
— usi, 735
Semiconduttori, 84
Semielemento, 431(s); 433; 435
Semimetalli, 558(n)
Semireazione, nelle ossidoriduzioni, 90; 428
Serie omologa, 847(n)
Serina, 862(n)
Setaccio molecolare, 263; 566(n)
Setto poroso, 426; 440
Siderite, 624(n); 794
Siderurgia, 795
Siemens, unità, 331
Silani, 641(s)
Silice
— struttura cristallina della, 178(fig.); 637(s)
— vetrosa, 638
Silicio
— composti: fluosilicati, 638; 748; silani, 641(s); silicati, silice, 637(s); silicoalluminati, 639; siliconi, 641; 652
— preparazione, 625(s)
— presenza in natura, 624
— proprietà generali, 623(tab.); 628(s)
— usi, 650(s)
Silicolo, 641
Siliconi, 641; 652
Silumin, 621
Sinterizzazione, 484(n)
Sistema periodico
— generalità, 34(s); 550(s)
— gruppi del, v. Gruppi del ...
— periodi del, v. Periodi del ...
— previsioni di proprietà in base al, 41; 559(s)
— rappresentazione del, 39(tab.); 551(fig.); 552(fig.)
Sistema termodinamico, 95(s)
— — aperto, 95
— — chiuso, 95
— — isolato, 95
Sistemi
— acido-base, 355(s); 359
— ossidoriduttivi, 89(s); 445
Smeraldo, 594(n); 607(n)
Smithsonite, 788
Soda
— caustica, 589(n)
— Solvay, 589(n)
Sodio
— cloruro, elettrolisi, 480(s); 585
— composti: carbonato, 588(s); idrato, 590; perossido, 587(s)
— preparazione, 585
— presenza in natura, 583
— proprietà generali, 583(tab.); 585(s)
— usi, 591
Soffioni boraciferi, 607
Sol, 657
Solfatazione dell'accumulatore al Pb, 487
Solfidrati, 717(n)
Solfonazione, 726(n)
Solfonici acidi, 576(n); 723
Solforile, composti di, 723
Solidi
— amorfi, 176
— covalenti, 177(s)
— ionici, 178(s)
— metallici, 78(s); 179
— molecolari, 179
— nonmetallici, temperature di fusione, 177 (s) (tab.)

Solidificazione, 195(s); 198(n)
— calore latente di, 197(n)
Solubilità, 219(s)
— di gas in liquidi, 270(s); 272(tab.)
— di solidi in liquidi, 211(s); 220(tab.)
— parziale liquido-liquido: v. Lacuna di miscibilità
— prodotto di: V. Prodotto di solubilità
— selettiva, 263
Soluto, 210
Soluzione
— definizione, 209
— energia libera, entalpia, entropia di, 224 (s); 226(tab.)
— meccanismo di, 211(s)
— satura, 219
— sovrasatura, 220(n)
Soluzioni, 209(s)
— azeotropiche, 240(s); 242
— composizione percentuale di, 214(s)
— concentrazioni di, 213(s)
— coniugate, 229
— di gas nei liquidi, 210; 270(s); 272 (tab.)
— diluite, 243; 244(n)
— di soluti non volatili, 243(s)
— elettrolitiche, 324(s)
— formalità delle, 216
— frazioni molari delle, 215
— gassose, 210
— ideali, 221(s); 232(s); 236(s); 345
— isopiestiche, 270
— isotoniche, 269
— molalità delle, 215; 250(n)
— molarità delle, 216; 250(n)
— normalità delle, 216
— omogeneità delle, 209(n); 301
— pseudoideali, 236
— raffreddamento delle, 254(s)
— reali, 210; 222(n); 227(s); 234(s); 236
— tampone: v. Tamponi di pH
— tipi di, 210
— titolate, 214
— — preparazione delle, 217(s)
Solvatazione, 210(n)
Solvay, processo, 589(n)
Solvente, 209(s)
Solventi aprotici, 357(n)
Solvolisi, 384(n)
Sommerfeld, quantizzazione di, 10(s)
Sospensioni, 658
Sovratensione, 469(s); 471(n) (tab.); 487(n)
Spatofluore, 737
Specificità di catalizzatori, 522
Spettri atomici, 9(s); 16
Spettroscopia, 9(n); 10
Spin
— antiparallelo, 51
— dell'elettrone, 13; 22
Spinello, 594
Spontaneità di una reazione, 130(n); 134; 451(s); 549(n)
Spostamento radioattivo, legge dello, 832
Spugna di platino, 821
Stagno
— composti: cloruri, 642; leghe, 653(s); ossidi, 643; stannati, stanniti, 643
— forme allotropiche, 642
— preparazione, 627
— presenza in natura, 625
— proprietà generali, 623(tab); 628(s); 643
— usi, 653(s)
Standard
— condizioni, 105
— elettrodi, 435; 437; 443; 446(s)
— potenziali, 434; 435; 437; 443; 445 (tab); 446
— stato, 105
Stati condensati, 176(s)
Stato
— critico dei gas, 170(s)
— diagrammi di, v. Diagrammi di stato
— di equilibrio, 280(s); 507
— di ossidazione, v. Numero di ossidazione
— equazione di, per i gas ideali, 147(s); 151
— funzioni di, 99
— gassoso, 136(s)
— liquido, 180(s)

Stato
— passaggi di, 195(s)
— solido, 176(s)
— standard, 105
— stazionario, 4
— termodinamico, 95(s)
— variabili di 95(s)
— vetroso, 176
Steatite, 640(fig.)
Stechiometriche, quantità, 218
Stelliti, 812
Stereosomeria, 867(s)
Sterico, fattore, 509(n)
Stern, onda associata, 17
Stibina, 696(s)
Stirene, 882
Stronzio, 593(tab.); 598
Struttura elettronica degli elementi, 37(tab.)
Sublimato corrosivo, 794
Sublimazione, 195; 201
Superossidi, 587(s)
Sviluppo fotografico, 784

T

Tabella periodica
— di Bohr, 551(fig.)
— di Campbell, 552(fig.)
Talco, 624(n)
Tallio
— proprietà generali, 606(tab.); 613; 615
— usi, 622
Tampone di pressione, 200(n)
Tamponi di pH
— generalità, 394(s); 398(s); 401(s); 403(s)
— pH di, 397(s)
— pH di tamponamento di, 400; 403(s)
— capacità tamponante di, 399; 403
— universale, 403(s)
Tautomeria, 694(n)
Teflon, 763
Tellurio, 701(tab.)
Tempera, 798
Temperatura, 137(s)
— critica di gas, 170; 171(tab.)
— — di soluzione di liquidi, 230; 232
— di Boyle, 167
— di ebollizione, 192(s); 197
— di fusione, 197
— — del ghiaccio, e pressione, 203(tab.); 205
— di ignizione, 707(s)
— di inversione, nei gas, 175
— di solidificazione, 198(n)
— ed energia cinetica, 152
— eutettica, 256
— scale di, 138(s)
— standard, 105
Tempo di dimezzamento, 830(tab.)
Tensione
— di vapore (vedi Pressione di vapore)
— elettrica (vedi Potenziale elettrodico)
— interfacciale, 184
— superficiale, 183; 184(tab.)
Teoria
— cinetica dei gas, 140(s)
— corpuscolare-ondulatoria della luce, 16
— del campo cristallino, 771(n)
— del campo dei ligandi, 772(n)
— del legame di valenza, 771(s)
— dualistica di Berzelius, 42(n)
— ondulatoria, nell'atomo, 15(s)
— quantistica, nell'atomo, 3(s)
Terilene, 883(s)
Termistori, 138(n)
Termite, 621
Termodinamica, 94(s)
— convenzione dei segni, 98
— primo principio, 97(s); 817(n)
— secondo principio, 112(s); 118(n); 127
— terzo principio, 97(n); 120
— zeresimo principio, 97(n)
Termodinamico
— sistema, 95(s)
— stato, 95(s)
Termoelettrica, coppia, 138(n)
Termometri, 138
— a gas, 581
— a resistenza, 138(n)

Termopila, 516(n)
Termos, 670
Terracotta, 651
Terzo principio della termodinamica, 97(n); 120
Thomsen-Berthelot, principio di, 227(n)
Tiosolfato, 730(s)
— nel fissaggio fotografico, 784
Tipleite, 737(n)
Titanile, sali di, 806
Titanio
— acciai al, 807
— composti, 805(s)
— preparazione, 805(s)
— usi, 807
Titanite, 805
Titolazioni
— acido debole - base debole, 413(s)
— acido debole - base forte, e viceversa, 409(s)
— acido forte - base forte, 407(s)
— generalità, 405(s)
— potenziometriche, 462(n)
Titolo, di soluzioni, 213; 214
Toluene, 850
Tonalità termica di reazione, 107(n)
Topazio, 607(n)
Tor, 137(n)
Torba, 624
Transistor, 84; 650; 653
Transizione, elementi di, v. Elementi di transizione
Transuranici, elementi, 834
Trasporto, numero di, 340(s); 341(n)
Tridimite, 638
Triplo legame, 52
Tritio, 564
Tyndall, effetto, 660(n)

U

Ullmanite, 668(n)
Ultracentrifuga, 660(n)
Ultrafiltri, 659(n)
Ultramicroscopio, 659(n)
Unità di massa atomica (u.m.a.), 2(n)
Uranio, fissione dello, 835(s)
Urea, 876(s)
Urti molecolari, 506
Urto efficace, 509, 514

V

Valentinite, 668(n)
Valenza, 85(n)
Valina, 862
Van der Waals
— coefficienti di, 169(tab.); 174(n)
— equazione di, 165(s); 168
— forze di, 74; 165(s)
Van't Hoff
— e Arrhenius, equazione di, 511(s)
— enunciato di, 268
— equazione di, 248; 286(s)
Vapor d'acqua, valori della pressione e temperatura, 202(tab.)
Vapore, definizione di, 172
Variabili,
— di stato, 95(s)
— estensive, 124
— fisiche e chimiche negli equilibri chimici, 302(s)
— intensive, 124
Varianza, 306(s)
Vaselina, 648
Velocità
— costante di, 502; 506
— — , dimensioni della, 502(n); 512(n)
— di reazione, 498(s); 499(n)
— — e temperatura, 511(s); 515(n)
— media molecolare, 141
— più probabile, molecolare, 141
— quadratica media, 144
— specifica di reazione, 505
Vermiglione, 794
Vetri, 176; 651(s) (v. anche nomi commerciali)
— colorazione dei, 651(s); 787

Vetrina, 651
Vetro
— al bismuto, 700
— al borosilicio, 621
— al germanio, 653
— all'antimonio, 699
— al piombo, 655
— latteo, 654
Vinilacetilene, 882
Vinile, radicale, 852
Viraggio di indicatori, 379
— — campo di, 381(tab.)
Viscosità, 185
— coefficiente di, 185
Volt, definizione, 429(n)
Voltmetro elettronico, 440(n)
Volume, 137
— di una mole di gase a c.n., 146
Vulcanizzazione, 734(n)
Vycor, 652(tab.)

W

Waage-Guldberg, legge di, 282(s); 289(s); 297(s); 326(s); 351(s)
Weldon, processo, 740(n)
Weston, pila di, 448(s)
Wilson, camera di, 833
Wood, lega di, 700(n)

X

Xenon, 578(tab.); 581
— composti, 580
— usi, 581

Z

Zaffiro, 607(n)
Zeeman, effetto, 13
Zeoliti, 640
Zeresimo principio della termodinamica, 97(n)
Zero
— assoluto, 95(n); 148
— della scala centigrada, 207
Zimasi, 871
Zincatura, 793
Zinco,
— composti: complessi, 790(s)
— preparazione, 479(s); 788(s)
— presenza in natura, 788
— proprietà generali, 787(tab.), 790(s)
— usi, 793
Zolfo,
— allotropia dello, 714
— composti: acidi solfonici, 723; anidridi, 718(s); 721(s); perossicomposti, 729(s); solfati, 722(s); solfiti, 719(s); solforile, 723; solfuri, 717(s); tiosolfati, 730(s)
— diagramma di stato, 314(s); 714(s)
— plastico, 716
— preparazione, 703
— presenza in natura, 702
— proprietà generali, 701(tab.); 703(s); 714(s)
— usi, 734(s)
Zona di ricopertura, 48
Zone, raffinazione a, 626(s)
Zuccheri, 873(s)
Zucchero invertito, 876
Zwitter ion, 405