Gian Giacomo Guilizzoni

Chimica colloquiale

Un giorno, due anziani signori si conobbero frequentando un corso «Guida all'ascolto della musica classica» presso una Università per la terza età, scoprendo di avere in comune una sconfinata ammirazione per le sinfonie e i concerti di Brahms.

Fraternizzarono e iniziarono a frequentarsi, conversando piacevolmente non soltanto di musica ma anche di scienza e tecnica, pur essendo entrambi di estrazione e di cultura medio-basse.

Uno dei due, Remo, in tempi lontani aveva frequentato tre anni di liceo scientifico ma aveva dovuto abbandonare gli studi in seguito alla morte del padre; trovato un impiego come magazziniere, divenne l'unica fonte di reddito per la famiglia. Riuscì tuttavia a coltivare il suo amore per la musica e le scienze, leggendo di tutto, spesso senza capire per mancanza di basi matematiche.

Quando Remo contattava una persona da lui ritenuta competente in una certa materia, la subissava di domande, alle quali spesso non corrispondevano risposte di suo gradimento.

Dino, chimico, aveva insegnato per quarant'anni in un Istituto tecnico industriale per chimici e, anche da pensionato, pubblicava articoli su riviste e in Internet.

Da quando ne fu al corrente, Remo iniziò a tormentare l'amico con raffiche di domande a cui questi cercò di rispondere usando una terminologia più semplice possibile, senza però sacrificare il rigore scientifico.

Argomento: quella scienza affascinante chiamata **Chimica**.

SOMMARIO

1. **Richiami di matematica**

2. **Unità di misura**

3. **Alcune grandezze fisiche**

4. **Energia: un approccio – Onde**

    4.1. Energia cinetica
    4.2. Energia potenziale
    4.3. Energia a riposo
    4.4. Onde
    4.5. Onde acustiche
    4.6. Onde elettromagnetiche
    4.7. Indice di rifrazione

5. **Ora possiamo finalmente parlare di chimica**

    5.1. Atomi
    5.2. Elementi chimici

6. **Composti chimici**

    6.1. Leggi di Proust e di Dalton
    6.2. Molecole e ioni

7. **Alcuni importanti composti chimici**

    7.1. Composti dei non metalli con l'idrogeno
    7.2. Composti degli elementi con l'ossigeno
    7.3. Un ossido tutto particolare, l'acqua
    7.4. Ossoacidi
    7.5. Aggruppamenti atomici - L'idrossile
    7.6. Idrossidi

7.7. Acili
7.8. Ammidi
7.9. Reazioni chimiche

8. Sali

8.1. Formule e denominazioni dei sali
8.2. Come si ottiene un sale
8.3. Idrogenosali
8.4. Idrossosali
8.5. Durezza delle acque
8.6. Perossocomposti

9. Struttura dell'atomo

9.1. Orbitali atomici
9.2. Numeri quantici
9.3. Energia di ionizzazione

10. Tavola periodica di Mendeleev

10.1. Periodi
11.2. Gruppi

11. Legame chimico

11.1. Legame covalente
11.2. Legame covalente omopolare e polarizzato
11.3. Orbitali ibridi
11.4. Legami covalenti multipli
11.5. Mesomeria
11.6. Legame covalente di coordinazione
11.7. Geometria molecolare

12. Stechiometria

12.1. Massa nuclidica
12.2. Mole
12.3. Costante di Avogadro
12.4. Rapporto stechiometrico
12.5. Calcolo della composizione di un composto
12.6. Calcolo della formula minima di un composto
12.7. Calcoli stechiometrici sulle reazioni chimiche
12.8. Resa di una reazione chimica

13. L'energia nelle trasformazioni fisiche e chimiche

13.1. Calore e temperatura
13.2. Energia interna
13.3. Entalpia
13.4. Legge di Hess - Entalpia di una reazione chimica
13.5. Entalpia di combustione
13.6. Potere calorifico
13.7. Potere calorifico degli alimenti
13.8. Calore specifico
13.9. Entropia
13.10. Energia libera di Gibbs

14. Stato gassoso

14.1. Stati di aggregazione
14.2. Legge di Graham
14.3. Legge di Boyle-Mariotte
14.4. Prima legge di Volta-Gay-Lussac
14.5. Seconda legge di Volta-Gay-Lussac
14.6. Equazione generale dei gas ideali
14.7. Legge di Avogadro
14.8. Determinazione della massa atomica di un elemento
14.9. Equazione di stato dei gas ideali
14.10. Densità relativa di un gas
14.11. Calcoli sulle reazioni tra gas
14.12. Calcoli sulle reazioni in cui intervengono gas

14.13. Calore specifico dei gas
14.14. Gas reali
14.15. Equazione di van der Waals
14.16. Effetto Joule-Thomson
14.17. Curve di Andrews
14.18. Condensazione e liquefazione
14.19. Umidità di un gas

15. Stato liquido

15.1. Legami dipolari
15.2. Legame idrogeno
15.3. Alcune proprietà dei liquidi
15.4. Flusso di un liquido
15.5. Moto di un liquido reale
15.6. Viscosità dinamica
15.7. Legge di Newton
15.8. Viscosità cinematica
15.9. Viscosità relativa
15.10. Indice di viscosità
15.11. Tensione superficiale
15.12. Imbibizione e idrofobizzazione
15.13. Tensioattivi
15.14. Tensione superficiale e pressione
15.15. Capillarità

16. Stato solido

16.1. Proprietà dei solidi
16.2. Conduttività termica
16.3. Solidi cristallini
16.4. Bande di elegia nei cristalli
16.5. Solidi atomici
16.6. Solidi molecolari
16.7. Solidi ionici
16.8. Raggio atomico e raggio ionico

16.9. Solidi metallici
16.10. Cristalli
16.11. Solidi amorfi
16.12. Adsorbimento

17. Trasformazioni di stato fisico

17.1. Sistemi omogenei ed eterogenei
17.2. Regola delle fasi
17.3. Fusione e solidificazione
17.4. Evaporazione
17.5. Vaporizzazione e condensazione
17.6. Diagrammi di stato
17.7. Sublimazione e brinamento

18. Sistemi a più componenti

18.1. Sistemi eterogenei tra solidi
18.2. Sistemi eterogenei tra solidi e liquidi
18.3. Sistemi eterogenei tra liquidi
18.4. Soluzioni
18.5. Soluzioni solide

19. Concentrazione delle soluzioni

19.1. Percento in massa
19.2. Percento in volume m/V
19.3. Grammi al litro, ppm e ppb
19.4. Molarità
19.5. Percento in volume V/V
19.6. Percento di solvente
19.7. Molalità
19.8. Frazione molare
19.9. Concentrazione enzimatica
19.10. Diluizione
19.11. Miscela di due liquidi

19.12. Rapporto volumetrico
19.13. Calcoli stechiometrici
19.14. Solubilità
19.15. Entalpia di dissoluzione
19.16. Entalpia di dissoluzione e solubilità
19.17. Cristallizzazione
19.18. Soluzioni di gas in liquidi
19.19. Ripartizione
19.20. Miscele gassose
19.21. Misura di un gas raccolto su liquido

20. Proprietà colligative

20.1. Diffusione e osmosi
20.2. Pressione osmotica
20.3. Osmosi inversa
20.4. Abbassamento tensimetrico
20.5. Abbassamento crioscopico
20.6. Innalzamento ebullioscopico
20.7. Temperatura di fusione delle miscele
20.8. Temperatura di ebollizione delle miscele

21. Dispersioni

21.1. Dispersioni colloidali
21.2. Colloidi liofobi
21.3. Colloidi liofili
21.4. Colloidi micellari
21.5. Dialisi
21.6. Emulsioni
21.7. Altre dispersioni

22. Equilibrio chimico

22.1. Velocità di reazione
22.2. Reazioni reversibili

22.3. Equilibrio chimico
22.4. Legge dell'azione di massa
22.5. Equilibri in fase gassosa
22.6. Spostamento dell'equilibrio
22.7. Legge di Le Chatelier
22.8. Dissociazione termica
22.9. Dissociazione elettrolitica
22.10. Grado di dissociazione
22.11. Proprietà colligative e dissociazione
22.12. Osmolarità
22.13. Attività e forza ionica

23. Acidi e basi

23.1. Acidi e basi
23.2. Protolisi
23.3. Sostanze anfiprotiche
23.4. Forza acida e forza basica
23.5. Costante di acidità
23.6. Costante di basicità
23.7. Legge di Ostwald
23.8. Autoprotolisi
23.9. Attività
23.10. pH e pOH
23.11. pH degli acidi e delle basi forti
23.12. pH di acidi e delle basi deboli
23.13. pH dei sali
23.14. pH degli acidi (e basi) poliprotici
23.15. Calcolo di $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ dal pH
23.16. Punto isoionico
23.17. pH delle miscele di acidi
23.18. Neutralizzazione
23.19. Tamponamento
23.20. Soluzioni tampone
23.21. Diluizione di un tampone
23.22. Inerzia di un tampone

23.23 Indicatori acido/base
23.24. Titolazione
23.25 Equivalente di acidi e basi
23.26. Normalità
23.27. Analisi volumetrica

24. Precipitazione

24.1. Prodotto di solubilità
24.2. Precipitazione
24.3. Effetto dello ione in comune
24.4. Precipitazione selettiva

25. Composti di coordinazione

25.1. Nomenclatura e carica elettrica dei complessi
25.2. Acidi di Lewis
25.3. Basi di Lewis
25.4. Acidi (e basi) duri e molli
25.5. Costante di instabilità
25.6. Complessi e precipitazione
25.7. Mascheramento
25.8. Titolazioni chelometriche
25.9. Sali e acidi idrati
25.10. Geometria dei complessi

26. Ossidanti e riducenti

26.1. Ossidazione
26.2. Riduzione
26.3. Ossidanti e riducenti
26.4. Semireazioni redox
26.5. Forza redox
26.6. Ossidoriduzione: un gioco di coppie
26.7. Attacco acido dei metalli comuni
26.8. Ossidoriduzioni in soluzione acida

26.9. Ossidoriduzioni in soluzione basica
26.10. Impostazione di una reazione di ossidoriduzione
26.11. Attacco acido dei metalli nobili
26.12. Dismutazione
26.13. Equivalente degli ossidanti e dei riducenti
26.14. Titolazioni redox
26.15. Combustibili e carburanti
26.16. Esplosivi.

27. Elettrochimica

27.1. Carica elettrica
27.2. Corrente elettrica
27.3. Differenza di potenziale elettrico
27.4. Potenziale di membrana
27.5. Capacità elettrica
27.6. Costante dielettrica
27.7. Resistenza e conduttanza elettriche
27.8. Resistività e conduttività elettriche
27.9. Superconduttori
27.10. Semiconduttori
27.11. Potenza elettrica
27.12. Energia elettrica
27.13. Circuito elettrico
27.14. Elettrolisi 1
27.15. Conduttori elettrolitici
27.16. Conduttività molare
27.17. Tensione di soluzione
27.18. Equazione di Nernst
27.19. Elementi galvanici
27.20. Pile di concentrazione
27.21. Elettrodo ad idrogeno
27.22. Determinazione del pH
27.23. Corrosione dei metalli
27.24. Passivazione
27.25. Forza controelettromotrice

27.26. Elettrolisi 2
27.27. Galvanotecnica
27.28. Accumulatori
27.29. Magneti
27.30. Spettrometro di massa
27.31. Sostanze ferromagnetiche
27.32. Sostanze diamagnetiche e paramagnetiche

28. Cinetica chimica

28.1. Velocità di reazione
28.2. Suddivisione dei reagenti
28.3. Fattore sterico
28.4. Velocità di reazione e concentrazione
28.5. Equazioni cinetiche
28.6. Velocità di reazione e pressione
28.7. Velocità di reazione e temperatura
28.8. Energia di atttivazione
28.9. Reazioni radicaliche
28.10. Catalizzatori
28.11. Enzimi
28.12. Reazioni fotochimiche

29. Nucleonica

29.1. Interazioni
29.2. Adroni e leptoni
29.3. Antimateria
29.4. Nuclidi stabili e instabili
29.5. Decadimento radioattivo
29.6. Emivita
29.7. Datazione
29.8. Reazioni nucleari
29.9. Elementi artificiali
29.10. Energia di coesione del nucleo atomico
29.11. Energia di coesione di un nucleone

29.12. Fissione nucleare
29.13. Fusione nucleare
29.14. Dosimetria

30. Chimica organica - Alcani

30.1. Chimica organica
30.2. Alcani
30.3. Alchili e alchileni
30.4. Proprietà degli alcani
30.5. Alogenazione
30.6. Nitrazione
30.7. Combustione
30.8. Preparazione degli alcani
30.9. Conformeri
30.10. Cicloalcani
30.11. Silani

31. Alcheni

31.1.

1. RICHIAMI DI MATEMATICA

D. Per comprendere quanto studieremo insieme, è necessario richiamare alla memoria alcuni concetti di fisica e matematica, dimenticati o mai appresi. Si faccia coraggio.

Si definiscono **grandezze fisiche** quelle entità misurabili con cui si descrivono le trasformazioni fisiche e chimiche. La misurazione di una grandezza è la determinazione del numero che esprime il rapporto tra la grandezza in esame e una grandezza della stessa specie adottata come **unità di misura.**

Le grandezze si rappresentano con lettere, in corsivo (*m*, massa; *V*, volume; *A*, area, ecc.); le loro unità di misura con lettere in tondo (m, *metro;* V, *volt*; A, *ampere*, ecc.).

Non è possibile determinare il *valore vero* di una grandezza, a meno che si tratti di un valore convenzionale.

Esempio Si è stabilito per convenzione che 1 cm = 10 mm e che 1 ft = 12 in (*foot*, piede; *inch*, pollice). 10 e 12 sono *valori veri* per definizione. Quando invece si trova scritto 1 in = 2,54 cm, il numero 2,54 è sicuramente un valore approssimato al centesimo perchè le due unità di misura, decimale e anglosassone, sono state definite l'una indipendentemente dall'altra.

Il risultato di una qualsiasi misurazione è inevitabilmente approssimato e le cifre accettabili del numero che la esprime sono dette *cifre significative*. Per convenzione, la penultima cifra del risultato si considera certa e l'ultima dubbia.

R. Come si calcolano le cifre significative di un numero?

D. Sono cifre significative:
**Le cifre di un numero diverse da zero*.

Esempi. I numeri 345; 34,5; 3,45 contengono tre c.s. I numeri 44 369; 4 436,9; 443,69; 44,369; 4,436 9 ne contengono cinque.

**Gli zeri finali di* m *nei numeri indicati con la notazione esponenziale* $m \cdot 10^n$ e $m \cdot 10^{-n}$ (ne parleremo più avanti).

Esempi. I numeri $6{,}5\cdot10^{4}$; $6{,}50\cdot10^{-2}$; $6{,}500\cdot10^{3}$; $6{,}5000\cdot10^{-5}$ contengono rispettivamente due, tre, quattro, cinque cifre significative.

**Gli zeri tra due cifre diverse da zero.*

Esempi. I numeri 4,054; 4,005 4; 4,000 54 contengono rispettivamente quattro, cinque, sei c.s. I numeri 0,087; 0,008 7; 0,000 87, ove gli zeri dopo la virgola non si trovano tra due cifre diverse da zero, contengono soltanto due cifre significative e infatti, con la notazione esponenziale, si scrivono rispettivamente $8{,}7\cdot10^{-2}$; $8{,}7\cdot10^{-3}$; $8{,}7\cdot10^{-4}$.

Adesso risponda al quesito: La massa di un oggetto, misurata con una bilancia sensibile al centigrammo, risulta 7,34 g (3 c. s.). Che cosa significa?

R. Beh, che l'oggetto ha la massa di 7,34 g….

D. No. Significa soltanto che la massa vera dell'oggetto è più vicina a 7,34 g che a 7,33 g o a 7,35 g, essendo la seconda cifra decimale dubbia. Se ora la massa dello stesso oggetto viene misurata con una bilancia sensibile al decimilligrammo trovando 7,347 8 g (5 c.s.), la misurazione risulta ovviamente più accurata, essendo la massa vera superiore a 7,347 7 g e inferiore a 7,347 9 g.

Parliamo ora di **arrotondamento.**

I valori sperimentali devono essere manipolati evitando inutili operazioni aritmetiche coinvolgenti cifre prive di significato.

Quando i calcoli si eseguivano a mano, la pigrizia evitava di commettere l'errore di usare cifre non significative; disponendo di calcolatrice, alcuni studenti sono tentati di usare nei calcoli troppi o addirittura tutti i decimali forniti dallo strumento.

I valori numerici devono essere arrotondati in eccesso o in difetto fino a contenere un determinato numero di cifre significative.

* Quando la cifra da eliminare è inferiore è 5 si arrotonda in difetto; quando è superiore a 5 si arrotonda in eccesso.

Esempi. Il numero 63,484, arrotondato a due decimali, diventa 63,48; arrotondato ad un decimale diventa 63,5. Il numero 63,486, arrotondato a due decimali, diventa 63,49 e arrotondato ad un decimale diventa 63,5.

* Quando la cifra che si vuole eliminare è 5, se la cifra che la precede è pari, essa rimane inalterata; se è dispari si arrotonda in eccesso.

Esempi. Il numero 68,945, arrotondato a due decimali, diventa 68,94. Il numero 68,935, arrotondato a due decimali, diventa 68,94.

Arrotondi ad una cifra decimale: a) 42,35 e 42,45. b) Arrotondi, per stadi successivi, fino a due decimali , la costante $\pi = 3{,}141\ 592\ 7$. c) Arrotondi il valore della velocità della luce ($2{,}997\ 924\ 58 \cdot 10^8$ m/s), per stadi successivi, fino ad una cifra significativa.

R. a) 42,4 e 42,4. b) 3,141 593; 3,141 59; 3,141 6; 3,142; 3,14. c) $3 \cdot 10^8$ m/s.

D. Il risultato di un' **addizione** e di una **sottrazione** si arrotonda eliminando le cifre che non sono incolonnate con le cifre significative dell'addendo che ne contiene meno.

Esempio. $13{,}24 + 2{,}747\ 6 = 15{,}987\ 6 \approx 15{,}99$.

Qual è il risultato dell'addizione 0,003 + 650,0?

R. $0{,}003 + 650{,}0 = 650{,}003 \approx 650{,}0$.

D. Il risultato di una **moltiplicazione** e di una **divisione** si arrotonda fino a che contenga un numero di cifre significative non superiore a quelle del fattore che ne contiene meno.

Esempi. a) $3{,}45 \times 0{,}2 = 0{,}69 \approx 0{,}7$. b) $68{,}3 \times 0{,}024 = 1{,}639\ 2 \approx 1{,}6$.

Qual è il risultato della divisione 56,2 : 48,76 ?

R. $56{,}2 : 48{,}76 = 1{,}152\ 584\ 085 \approx 1{,}15$.

D. Rivediamo ora le regole per eseguire una **somma algebrica**: quando due numeri da sommare hanno lo stesso segno si sommano i valori assoluti e il risultato conserva il segno degli addendi. Quando i due numeri da sommare hanno segno diverso, si sottrae il valore assoluto minore da quello maggiore; il segno del risultato è quello dell' addendo avente valore assoluto maggiore.

Esempi. + 5 + 2 = + 7; - 5 - 2 = - 7; + 5 - 2 = + 3; - 5 + 2 = - 3; - 1 + 2 - 3 + 4 = +2.

In algebra, nella m**oltiplicazione** e nella **divisione** due numeri da moltiplicare o dividere hanno lo *stesso segno* si moltiplicano o si dividono i valori assoluti ed il risultato è *positivo*; quando i due numeri hanno *segno diverso* il risultato è *negativo*.

Esempi. (+ 2) (+ 6) = + 12; (- 2) (- 6) = + 12; (+ 2) (- 6) = - 12; (- 2) (+ 6) = - 12.

Rivediamo ora **potenze** e **radici**. La *potenza ennesima* a^n di un numero *a* (base) è il numero che si ottiene moltiplicando *a* per sè stesso tante volte quanto è indicato dal numero *n* (esponente)

$a^0 = 1$ $a^1 = a$ $a^2 = a \times a$ $a^3 = a \times a \times a$ ecc.

$a^{-1} = 1 / a$ $a^{-2} = 1 / a^2$ $a^{-3} = 1 / a^3$ ecc.

$a^m \times a^n = a^{(m + n)}$ $a^m : a^n = a^{(m - n)}$ $(a^m)^n = a^{m \times n}$

Casi particolari: $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$
$(a - b)^2 = a^2 - 2b + b^2$
$(a + b)(a - b) = a^2 - b^2$

La *radice ennesima* di un numero *a* (radicando) è il numero *b* che, elevato a potenza ennesima (*n*, indice), riproduce il numero *a*.

$\sqrt[n]{a} = b$ $b^n = a$

Quando n = 2 (radice quadrata) l'indice si omette. La radice quadrata di un numero si trova facilmente usando una calcolatrice; per calcolare le radici cubica, quarta, quinta, ... si usano i logaritmi, come vedremo.

Esempi. a) $8^2 = 64$; $\sqrt{64} = 8$; b) $8^3 = 512$; $\sqrt[3]{512} = 8$.

I calcoli che coinvolgono numeri molto grandi o molto piccoli sono resi più facili esprimendo i numeri come prodotti di un coefficiente *m* per una potenza di 10, positiva (10^n) o negativa (10^{-n}). Per convenzione, il

numero *m* deve essere costituito da una sola cifra intera, con uno o più decimali.

Potenze di 10:

$10^1 = 10$ $10^{-1} = 1/10 = 0,1$
$10^2 = 10 \times 10 = 100$ $10^{-2} = 1/100 = 0,01$
$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1000$, ecc. $10^{-3} = 1/100 = 0,001$, ecc.

* Per scrivere un numero in forma esponenziale, se il numero è grande si sposta la virgola a sinistra, e se piccolo a destra, fino a trovare un numero *m* inferiore a 10; il numero degli spostamenti è l'esponente *n* (o - *n*) di 10.

Esempi. $79\ 600 = 7,69 \cdot 10^4$; $1\ 340\ 000\ 000 = 1,34 \cdot 10^9$; $0,000\ 31 = 3,1 \cdot 10^{-4}$; $0,000\ 000\ 026 = 2,6 \cdot 10^{-8}$.

* Per tradurre un numero esponenziale in forma decimale si eseguono le operazioni inverse.
Esempi. $2,1 \cdot 10^5 = 210\ 000$; $5,05 \cdot 10^{-4} = 0,000\ 505$.

Esprima in forma esponenziale: a) 1 260; b) 101 325; c) 0,000 209; d) 0,000 001 118.

R. a) $1,26 \cdot 10^3$; b) $1,01325 \cdot 10^5$; c) $2,09 \cdot 10^{-4}$; d) $1,118 \cdot 10^{-6}$.

D. Esprima in forma decimale: a) $2,99\ 792\ 458 \cdot 10^8$; b) $8,85 \cdot 10^{-12}$.

R. a) 299 792 458; b) 0,000 000 000 008 85.

D. Per *addizionare* o *sottrarre* numeri in forma esponenziale si devono uniformare gli esponenti di 10.

Esempio. $9,55 \cdot 10^4 + 8,00 \cdot 10^2 = 9,55 \cdot 10^4 + 0,08 \cdot 10^4 = 9,43 \cdot 10^4$.

Nelle *moltiplicazioni* e nelle *divisioni* tra numeri esponenziali vale la regola:

$10^a \times 10^b = 10^{a+b}$ $10^a / 10^b = 10^{a-b}$

Esempi. $9{,}4\cdot10^{-4} \times 1{,}7\cdot10^{-3} = 16\cdot10^{-4+(-3)} = 16\cdot10^{-7} = 1{,}6\cdot10^{-6}$.

Per *potenze* e *radici* vale la regola:

$$(10^{m})^{n} = 10^{m\times n} \qquad \sqrt{10^{n}} = 10^{n/2} \qquad \sqrt{10^{-n}} = 10^{-n/2}$$

Esempi. $(4{,}1\cdot10^{3})^{2} = 16{,}8\cdot10^{6} = 1{,}68\cdot10^{7}$; $\sqrt{10^{8}} = 10^{4}$; $\sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$.

Per estrarre la *radice quadrata* e la *radice cubica* di un numero in forma esponenziale si deve rendere l'esponente divisibile rispettivamente per due e per tre.

Esempi. 1) $\sqrt{8{,}1\cdot10^{5}} = \sqrt{81\cdot10^{4}} = \sqrt{81}\times\sqrt{10^{4}} = 9\cdot10^{2}$;
2) $\sqrt[3]{2{,}7\cdot10^{-14}} = \sqrt[3]{27\cdot10^{-15}} = \sqrt[3]{27}\times\sqrt[3]{10^{-15}} = 3\cdot10^{-5}$.

L'uso della notazione esponenziale permette di confrontare «a colpo d'occhio» due o più valori stabilendo l' **ordine di grandezza** dei numeri che li esprimono, la potenza di 10 più vicina. Quando il coefficiente *m* della espressione $m\cdot10^{n}$ è maggiore di 5 si arrotonda per eccesso.

Esempio. Per i seguenti numeri: a) $42 = 4{,}2\cdot10^{1}$ (o.d.g. $10^{1} = 10$); b) $67 = 6{,}7\cdot10^{1}$ (o.d.g. $10^{2} = 100$); c) $426 = 4{,}26\cdot10^{2}$ (o.d.g. $10^{2} = 100$); d) $854 = 8{,}54\cdot10^{2}$ (o.d.g. $10^{3} = 1000$).

Sfogliando un Manuale si trovano i seguenti valori della massa: Sole, $1{,}989\cdot10^{30}$ kg; Terra, $5{,}976\cdot10^{24}$ kg; Luna, $7{,}353\cdot10^{22}$ kg. Quale rapporto esiste, approssimativamente, tra i tre corpi celesti?

R. Poiché gli ordini di grandezza delle masse del Sole, della Terra e della Luna sono rispettivamente 10^{30}, 10^{25} e 10^{23}, si può affermare che la massa del Sole è circa centomila volte più grande di quella della Terra ($10^{30} : 10^{25} = 10^{5}$) e che la Terra ha una massa circa cento volte più grande di quella della Luna ($10^{25} : 10^{23} = 10^{2}$).

D. Richiamiamo ora il concetto di **logaritmo**. Data l'equazione $x = a^{y}$, il logaritmo di un numero *x* nella base *a* è l'esponente *y* che si deve dare alla base *a* per ottenere *x*.

Nei *logaritmi decimali* (log o lg), $a = 10$. Nei *logaritmi naturali* (ln), $a = 2{,}718\ 281\ 828\ 459...$.

Data l'equazione $x = 10^y$, y è il logaritmo di x in base 10 per cui il logaritmo decimale di un numero è l'esponente cui si deve elevare 10 per ottenere quel numero

$\lg 10^n = n$ $\lg 10^{-n} = - n$

Il logaritmo di un numero maggiore di 1 è positivo; il logaritmo di un numero minore di 1 è negativo. *Esempi.*

$\lg 1000 = \lg 10^3 = 3$ $\lg 0{,}1 = \lg 10^{-1} = - 1$
$\lg 100 = \lg 10^2 = 2$ $\lg 0{,}01 = \lg 10^{-2} = - 2$
$\lg 10 = \lg 10^1 = 1$ $\lg 0{,}001 = \lg 10^{-3} = - 3$
$\lg 1 = \lg 10^0 = 0$ $\lg 0{,}000\,1 = \lg 10^{-4} = - 4$

Proprietà dei logaritmi.

$\lg a \times \lg b = \lg a + \lg b$ $\lg a / \lg b = \lg a - \lg b$

$\lg a^n = n \times \lg a$ $\lg \sqrt[n]{a} = 1 / n \times \lg a$

Quando non si disponeva di calcolatrici, trovare il logaritmo di un numero, ed il numero corrispondente ad un determinato logaritmo, richiedeva il calcolo della parte intera del logaritmo (*caratteristica*), la noiosa ricerca sulle tavole logaritmiche della parte decimale (*mantissa*) ed eventuali calcoli di interpolazione. Ora il calcolo è immediato. *Esempi.*

$\lg 6{,}4 = 0{,}806$ $\lg 0{,}64 = - 0{,}194$
$\lg. 64 = 1{,}806$ $\lg 0{,}064\,0 = - 1{,}194$
$\lg 640 = 2{,}806$ $\lg 0{,}006\,4 = - 2{,}194$

Trovi i logaritmi dei seguenti numeri: a) $6{,}4 \cdot 10^5$; b) $\lg 6{,}4 \cdot 10^{-5}$.

R. a) $\lg 6{,}4 \cdot 10^5 = \lg 6{,}4 + \lg 10^5 = 0{,}806 + 5 = 5{,}806$; b) $\lg 6{,}4 \cdot 10^{-5} = \lg 6{,}4 + \lg 10^{-5} = 0{,}806 - 5 = - 4{,}194$.

D. Il **cologaritmo decimale** (colg) è il logaritmo decimale del reciproco di un numero a:

colg a = lg 1 / a ovvero, essendo colg a = lg 1 - lg a colg a = - lg a

Esempi. a) colg 100 = - log 10^2 = - (2 × lg 10) = - (2 × 1) = - 2; b) colg 0,01 = - log 10^{-2} = - (- 2 × log 10) = 2.

Il cologaritmo decimale di una potenza di 10 è l'esponente cambiato di segno

colg 10^n = - n colg 10^{-n} = n colg $m \cdot 10^{-n}$ = n - lg m

L' uso dei cologaritmi è particolarmente utile quando nei calcoli sono coinvolti numeri molto piccoli, espressi nella forma $m \cdot 10^{-n}$. Ne incontreremo parecchi.

Esempi. a) colg 10^5 = - 5; b) colg 10^{-5} = 5; c) colg $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ = 4 - lg 3,5 = 4 - 0,554 = 3,456.

Antilogaritmo di un logaritmo (antlg). Dato un numero n, è il numero di cui n è il logaritmo. *Esempi.*

lg x = 1 x = antlg 1 = antlg 10^1 = 10
lg x = 2 x = antlg 2 = antlg 10^2 = 100
lg x = - 1 x = antlg - 1 = antlg 10^{-1} = 0,1
lg x = - 2 x = antlg -2 = antlg 10^{-2} = 0,01

Antilogaritmo di un cologaritmo (antcolg). Dato un numero n, è il numero di cui n è il cologaritmo.

Esempio: colg x = 2,48; antcolg 2,48 = $3{,}3 \cdot 10^{-3}$.

2. **UNITA' DI MISURA**.

R. Mi ha detto che avremmo incontrato spesso la sigla SI. Di che cosa si tratta, esattamente?

D. SI è la sigla di *Sistema internazionale di unità di misura*, in vigore, nei Paesi dell' UE, dal 1 gennaio 1980 e basato su sette *grandezze fondamentali* (lunghezza, massa, tempo, corrente elettrica, temperatura, intensità luminosa, quantità di sostanza) e due supplementari (angolo piano e angolo solido (tab. 2/1). Sono *grandezze fisiche* enti introdotti nella descrizione di un fenomeno fisico, suscettibili di misurazione. L' *unità di misura* è una grandezza fisica adottata come standard.

Tab 2/1. Grandezze e unità SI fondamentali e supplementari.

grandezza		*unità di misura*	
lunghezza	*l*	metro	m
massa	*m*	kilogrammo	kg
tempo	*t*	secondo	s
corrente elettrica	*I*	ampere	A
temperatura	*T*	kelvin	K
intensità luminosa	*I*	candela	cd
quantità di sostanza	*n*	mole	mol
angolo piano	α, β, γ	radiante	rad
angolo solido	ω, Ω	steradiante	sr

Per rappresentare i multipli e i sottomultipli delle unità di misura si usano determinati prefissi (tab. 2/2).

Tuttavia, più di vent'anni dopo l'ufficializzazione del SI, si possono ancora incontrare espressioni come: «concentrazione in gr/l», «deviazione a mt. 1500», «tariffa Lire/mc», «peso netto CGR 12½», «Volume c.c. 250». Un piccolo capolavoro apparso in un giornale è il simbolo del kilowattora, scritto KwH anzichè kWh: tre errori in tre lettere.

Tutte le misurazioni dovrebbero essere espresse con le unità del SI ma sono ancora usate unità non SI quali ad esempio la tonnellata, l'atmosfera, l'elettronvolt, il grado Celsius.

Tab. 2/2. Prefissi SI.

prefissi				
yotta	Y	10^{24}	quadrilione	1 000 000 000 000 000 000 000 000
zetta	Z	10^{21}		1 000 000 000 000 000 000 000
exa	E	10^{18}	trilione	1 000 000 000 000 000 000
peta	P	10^{15}		1 000 000 000 000 000
tera	T	10^{12}	bilione	1 000 000 000 000
giga(*)	G	10^{9}	miliardo(**)	1 000 000 000
mega	M	10^{6}	milione	1 000 000
kilo	k	10^{3}	mille	1 000
etto	h	10^{2}	cento	100
deca	da	10^{1}	dieci	10
deci	d	10^{-1}	decimo	0,1
centi	c	10^{-2}	centesimo	0,01
milli	m	10^{-3}	millesimo	0,001
micro	μ	10^{-6}	milionesimo	0,000 001
nano	n	10^{-9}	miliardesimo	0,000 000 001
pico	p	10^{-12}	bilionesimo	0,000 000 000 001
femto	f	10^{-15}		0,000 000 000 000 001
atto	a	10^{-15}	trilionesimo	0,000 000 000 000 000 001
zepto	z	10^{-18}		0,000 000 000 000 000 000 001
yocto	y	10^{-21}	quadrilionesimo	0,000 000 000 000 000 000 000 001

(*) Negli USA è usato anche il prefisso beva- (da billion electronvolt).
(**) Ingl. *billion.*

Ecco le regole SI per la corretta scrittura dei nomi e dei simboli delle grandezze e delle unità di misura.

* I simboli delle grandezze devono essere scritti in corsivo e quelli delle unità di misura in tondo.

* Si deve usare il nome intero dell'unità di misura quando il valore numerico è scritto in lettere; si deve usare il simbolo quando è scritto in cifre.

* I simboli non sono abbreviazioni e perciò non devono essere seguiti dal punto.

* I simboli devono seguire il valore numerico e non precederlo; soltanto quelli delle unità monetarie devono precederlo.

* I nomi delle unità di misura, essendo nomi comuni, anche se derivano da nomi di scienziati, iniziano con la lettera minuscola e sono privi di accenti.

* I nomi delle unità di misura sono indeclinabili; fanno eccezione kilogrammo, grammo, secondo, candela, radiante e steradiante.

Esempi. a) Si scrive 3 kg e non tre kg, o 3 kilogrammi. b) Si scrive quindici kilometri e non 15 kilometri o quindici km. c) Si scrive newton e non Newton, ampere e non Ampère. d) Si scrive duecentoventi volt, oppure 220 V ma non 220 volts. e) La durata dell'anno tropico si scrive 31 556 925,974 s. f) La velocità della luce nel vuoto si scrive $2{,}997\ 924\ 581 \cdot 10^{8}$ m/s.

A quanti mlllimetri equivale un micrometro? b) A quanti hertz (Hz) equivale un gigahertz? c) A quanti kilogrammi equivale un nanogrammo?

R. a) 1 μm = 10^{-6} m quindi 10^{-3} mm (un millesimo di millimetro). b) 1 GHz = 10^{9} Hz (un miliardo di hertz). c) 1 ng = 10^{-9} g quindi 10^{-12} kg (un bilionesimo di kilogrammo).

D. I f**attori di conversione** sono i rapporti tra due unità di misura diverse usate per descrivere la stessa grandezza. Per ogni coppia di unità di misura esistono quindi due fattori di conversione.

Esempio. Un minuto equivale a sessanta secondi; i fattori di conversione tra le due unità di misura sono:

$$\frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}} \quad \text{e} \quad \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}}$$

Per convertire una unità di misura in un'altra si moltiplica il valore dato per il fattore di conversione in cui compare, al numeratore, l'unità di misura richiesta

$$\text{valore «richiesto»} = \text{valore «dato»} \cdot \frac{\text{unità «richiesta»}}{\text{unità «data»}}$$

Esempio. Per calcolare la massa, in kilogrammi, di un oggetto avente la massa di sette libbre (sapendo che 1 kg equivale a 2,2 lb) si potrebbe impostare la proporzione

1 kg : 2,2 lb = *x* kg : 7 lb $x = 7\ \text{lb} \times 1\ \text{kg} / 2{,}2\ \text{lb}$ che risolta dà

$$7\ \text{lb («dato»)} \cdot \frac{1\ \text{kg (unità «richiesta»)}}{2{,}2\ \text{lb (unità «data»)}} = 3{,}2\ \text{kg}$$

Quando non si conoscono i fattori di conversione tra due unità di misura ma sono noti quelli tra una di esse e una terza, una quarta... unità di misura, si procede disponendo i fattori in modo che le unità intermedie vengano a trovarsi alternativamente al numeratore e al denominatore dei successivi rapporti, diventando così facilmente eliminabili.

Esempio. Per calcolare quanti secondi si sono in un secolo (y, *anno*; d, *giorno,* h*, ora*) basta fare

$$100\ \text{y} \cdot \frac{365\ \text{d}}{1\ \text{y}} \cdot \frac{24\ \text{h}}{1\ \text{d}} \cdot \frac{60\ \text{min}}{1\ \text{h}} \cdot \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} = 3{,}15 \cdot 10^7\ \text{s}$$

Calcoli la velocità, in kilometri all'ora, di un sommergibile che naviga alla velocità di trenta nodi (kn, da *knot*). Non conosciamo i fattori di conversione tra kilometro all'ora e nodo. Però, sappiamo che un miglio marino (n mi, *nautical mile*) equivale a 1,852 km e il nodo equivale alle miglia marine all'ora (n mi/h).

R. $$30\ \text{kn} \cdot \frac{1\ \text{n mi/h}}{1\ \text{kn}} \cdot \frac{1{,}852\ \text{km/h}}{1\ \text{n mi/h}} = 55\ \text{km/h}.$$

Quando si misura una grandezza fisica si parla di precisione e accuratezza: sono sinonimi?

D. No. La *precisione* è la «capacità del metodo, o dello strumento, in una serie di misurazioni eseguite sul medesimo campione, di fornire valori *più vicini possibile tra loro*» (UNI 5968). Secondo Ennio Flaiano, «precisione è la bravura nel compiere sempre gli stessi errori». A proposito di errori: «Esperienza è il nome che ciascuno dà ai propri errori» (*Oscar Wilde*). «E' facile, sperimentando, essere tratti in inganno e credere di aver visto e trovato ciò che desideriamo di vedere e di trovare» (*Luigi Galvani*). Anche questa, dovuta nientemeno che a Niels Bohr, il famoso fisico

danese, è buona: «Esperto è colui che ha commesso tutti gli errori che si possono commettere in un campo ristretto».

L'*accuratezza,* o *esattezza,* è la «capacità del metodo, o dello strumento, in una serie di misurazioni eseguite sul medesimo campione, di fornire valori *più vicini possibile* al valore vero» (UNI 5968).

Per *valore vero* si intende «una grandezza oggetto di misurazione conoscibile mediante un processo aprioristico o approssimabile mediante un processo convergente di misura a meno dell'errore strumentale» (UNI 5968). Così ad esempio, poichè per convenzione 1 cm = 10 mm e 1 ft (piede) = 12 in (pollici), 10 e 12 sono *valori veri* per definizione. Quando invece si trova scritto 1 in = 2,54 cm, il numero 2,54 è sicuramente un valore approssimato al centesimo perchè le due unità di misura, decimale e anglosassone, sono state definite l'una indipendentemente dall'altra.

Tab. 2/3. Alcuni Enti di normazione.

Internazionali	
BIPM	Bureau international des poids et mesures
CIE	Commission internationale de l'eclairage
ISO	International organization for standardization
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
IUPAP	International union of pure and applied physics
Nazionali	
AFNOR	Association française de normalisation
API	American petroleum institute
ASA	American standard association
ASTM	American society for testing materials
BSI	British standard institute
CEI	Comitato elettrotecnico italiano
CIG	Comitato italiano gas
CTI	Comitato termotecnico italiano
CUNA	Comitato tecnico di unificazione nell'autoveicolo
DIN	Deutsche industrie normen
NBS	National bureau of standards (USA)
NGD	Norme grassi e derivati
NST	Norme sostanze tensioattive
SAE	Society of automotive engineers (USA)
UNI	Ente italiano di normazione

R. Ha citato tre definizioni UNI. Che cosa è l'UNI?

D. E' l'*Ente nazionale italiano di unificazione*, uno dei tanti Enti di normazione. La *normazione*, o *standardizzazione*, è «un'azione intesa a stabilire ed applicare regole per mettere ordine in un determinato campo di attività; sono oggetto di normazione le cose materiali, le nozioni astratte, i simboli letterari e grafici». Tanto per cambiare, anche quest' ultima è una definizione dell'UNI.

3. ALCUNE GRANDEZZE FISICHE

R. Quando inizieremo a parlare di chimica?

D. Ancora un poco di pazienza, dobbiamo dapprima mettere a fuoco alcune grandezze e unità di misura: i chimici le incontrano spesso nel loro lavoro.

Lunghezza (*l*). L'unità di misura SI è il *metro* (m). Nel corso degli anni il metro è stato definito in vari modi; attualmente è la distanza percorsa dalla luce, nel vuoto, nel tempo di 1/299 792 458 s. I sottomultipli più usati sono: *decimetro* (1 dm = 10^{-1} m), *centimetro* (1 cm = 10^{-2} m), *millimetro* (1 mm = 10^{-3} m), *micrometro* (1 μm = 10^{-6} m), *nanometro* (1 nm = 10^{-9} m) e *picometro* (1 pm = 10^{-12} m).

Unità di misura della lunghezza fuori SI sono il *miglio marino internazionale* (*nautical mile*) (1 n mi = 1852 m) e l' *anno-luce*, distanza percorsa dalla luce, nel vuoto, in un anno (1 a.l. = $9{,}46 \cdot 10^{15}$ m).

Unità *anglosassoni* della lunghezza sono: *inch* (pollice) (1 in = 0,0254 m); *foot* (piede) (1 ft = 12 in); *yard* (iarda) (1 yd = 36 in); *mile* (miglio) (1 mi = 1 760 yd).

L'origine delle misure inglesi è curiosa. La *iarda*, per esempio, è stata definita come distanza tra la punta del naso e l'estremità del pollice del re Enrico I d'Inghilterra (1068-1135). Il *pollice*, dal 1224, è la lunghezza di tre grani di orzo posti in fila per il lungo; la *libbra* (come stabilito dal re Enrico VIII, 1491-1547) è la massa di 7000 chicchi di grano. Prima dell'avvento del sistema metrico decimale, tutta l' Europa era in piena anarchia. Così ad esempio, il *braccio milanese* equivaleva a 0,59 m; il *braccio veneziano* a 0,68 m, il *braccio bolognese* a 0,64 m, il *braccio fiorentino* a 0,58 m, la *canna romana* a 2,23 m, la *canna napoletana* a 2,6 m e la *canna siciliana* a 2,06 m.

R. In alcuni testi si può ancora trovare la lunghezza espressa in micron (μ), millimicron (mμ), micromicron (μμ), fermi (Fm) e angstrom (Å). Di quali unità di misura si tratta?

D. Sono sottomultipli del metro, fuori SI. I primi quattro sono rispettivamente l'attuale *micrometro* (1 μm = 10^{-6} m), *nanometro* (1 nm = 10^{-9} m), *picometro* (1 pm = 10^{-12} m) e *femtometro* (1 fm = 10^{-15} m). L' *angstrom* (1 Å = 10^{-10} m), così chiamato in onore del fisico svedese Anders Jones Ångström (1814-1874), è stato escluso dal SI.

Angolo piano (α, β, γ). L'unità di misura SI è il *radiante* (rad), angolo al centro di una circonferenza che sottende un arco avente la stessa lunghezza del raggio della circonferenza stessa. Unità di misura *non SI* ancora usate sono *l'angolo giro*, o *giro* (ag) e il *grado sessagesimale* (°), con i suoi sottomultipli *minuto sessagesimale* (') e *secondo sessagesimale* (").

1 ag = 360° 1° = 60' = 3600"

1 ag = 2 π rad 1 rad = 180° / π ≈ 57,3° 1° = π / 180° ≈ $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ rad

Calcoli a) a quanti secondi equivale un angolo di 38° 23' 7''. b) Un punto compie 20 giri su una circonferenza: calcoli l'angolo descritto espresso in gradi e in radianti.

R. a) (38° × 60) + 23' = 2303' (2303'× 60) + 7'' = 138 187''
b) 20 × 360° = 7200° 7200° × $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ ≈ 125 rad

D. Volume (V). L'unità di misura SI è il *metro cubo* (m^3); i sottomultipli più usati sono: *decimetro cubo* (1 dm^3 = 10^{-3} m^3), *centimetro cubo* (1 cm^3 = 10^{-6} m^3) e *millimetro cubo* (1 mm^3 = 10^{-9} m^3).

E' ancora usata l'unità non SI *litro* (l) con i suoi sottomultipli *decilitro* (1 dl = 10^{-1} l), *centilitro* (1 cl = 10^{-2} l), *millilitro* (1 ml = 10^{-3} l) e *microlitro* (1 μl = 10^{-6} l).

1 l = 1 dm^3 1 ml = 1 cm^3 1 μl = 1 mm^3

R. Ma ho letto che litro non è sinonimo di decimetro cubo... .

D. Un tempo, il litro era definito come volume occupato da 1 kg di acqua alla temperatura di 4 °C; questo valore è «leggerissimamente» - direbbe il ragionier Fantozzi - superiore al decimetro cubo: 1 l =

1,000 028 dm^3. Nel 1964, la CGPM (Conférence générale des poids et mesures) ha stabilito che il litro equivale al decimetro cubo.

R. In alcuni Manuali, il gallone risulta equivalente a circa 4,5 l; in altri, 1 gal ≈ 3,8 l. Come si spiega la notevole differenza?

D. Nei Paesi Anglosassoni sono ancora usate antiche unità di misura e ciò crea non pochi problemi, aggravati dal fatto che alcune unità dello stesso nome hanno un valore in Gran Bretagna e un altro negli USA. Il gallone britannico equivale a 8 pt (pinte), ~ 4,5 dm^3; il gallone americano equivale a 231 in^3 (pollici cubi), ~ 3,8 dm^3.

La disintegrazione della sonda Mars sulla superficie di Marte (23 settembre 1999) sembra dovuta all' adozione di entrambi i sistemi di unità di misura, SI e anglosassone. Una squadra di tecnici, a Pasadena, avrebbe immesso nei computer dei dati in metri e in kilogrammi mentre una seconda li avrebbe espressi in miglia (1 mi ≈ 1,6 km) e in libbre (1 lb ≈ 454 g).

Unità *anglosassoni* del volume sono, tra le altre: *fluid ounce* (1 fl oz_{UK} = 0,0284 l; 1 fl oz_{USA} = 0,0296 l), *pint* (1 pt = 20 fl oz_{UK}); *liquid pint* (1 liq pt = 16 fl oz_{USA}); *dry pint* (1 dry pt = 1,16 liq pt); *gallon* (1 gal_{UK} = 8 pt; 1 gal_{USA} = 8 liq pt); *barrel* (1 bar = 42 gal_{USA}).

Intervallo di tempo (*t*). L'unità di misura SI è il *secondo* (s), durata di 9 192 631 779 oscillazioni della radiazione corrispondente alla transizione tra i livelli iperfini $F = 4$, $M = 0$ e $F = 3$, $M = 0$ dell'atomo di cesio 133 nel suo stato fondamentale. Non mi chieda di più. Sono fuori SI il *minuto* (1 min = 60 s) e l'*ora* (1 h = 60 min = 3600 s).

R. 35" significa trentacinque secondi di tempo, trentacinque secondi d'angolo o trentacinque pollici?

D. L'apice (') e il doppio apice (") si devono usare esclusivamente per indicare i minuti e i secondi d' *angolo* e non i minuti e i secondi di *tempo*. I simboli delle unità di tempo sono y (*year*, anno), d (*day*, giorno), h (*hour*, ora), min (*minuto*, detto un tempo *minuto primo*), s (*secondo,* detto un tempo *minuto secondo*).

Nei Paesi Anglosassoni l'apice è abbreviazione di *foot* (piede) e il doppio apice di *inch* (pollice).

Periodo (*T*) **e frequenza** (*f*). Nei fenomeni periodici, il *periodo* è il tempo che intercorre tra due configurazioni successive identiche del fenomeno; la *frequenza* è il numero di ripetizioni di un fenomeno periodico nell' unità di tempo

$$f = \frac{1}{T}$$

L'unità SI è il *secondo reciproco* (s^{-1}) o *hertz* (Hz),

in onore del fisico tedesco Gustav Ludwig Hertz (1887-1875).

Velocità (*v*). La velocità media *v* di un oggetto in movimento è il rapporto tra la distanza *s* percorsa dall' oggetto e il tempo *t* impiegato

$$v = \frac{s}{t}$$

L'unità di misura SI è il *metro al secondo* (m/s).

La velocità della luce nel vuoto è $3 \cdot 10^8$ m/s. Calcoli approssimativamente il tempo impiegato dalla luce a) emessa dal Sole e b) dalla stella Proxima Centauri, per raggiungere la Terra. Le distanze medie sono rispettivamente 150 000 000 km e $3 \cdot 10^{16}$ m.

R. a) $1{,}5 \cdot 10^{11}$ s / $3 \cdot 10^8$ m/s = 500 s ≈ 8,3 min; b) $3 \cdot 10^{16}$ m / $3 \cdot 10^8$ m/s = 10^8 s ≈ 38 mesi!

R. Un telecronista, a proposito della velocità di una barca, ha parlato di 25 nodi all'ora. A quanti kilometri all'ora equivalgono?

D. Il telecronista ha commesso un errore piuttosto frequente. Il *nodo* (kn, da *knot*), fuori SI ma usato tuttora nella navigazione marittima ed aerea, non è una unità di misura della *lunghezza* ma della *velocità* e significa *miglia marine all'ora*. 1 kn ≈ 1,85 km/h.

Sui tachimetri degli autoveicoli americani appare la sigla «mph»: significa *miles per hour* (miglia terrestri all'ora; 1 mi/h ≈ 1,6 km/h), un'altra unità di misura anglosassone della velocità.

R. Ha detto *per* hour: è un lapsus?

D. No, In inglese, per le unità di misura, si usa il latino *per*, come nelle locuzioni *per cent, per thousand, per contra, per diem*.

Velocità periferica e velocità angolare. La *velocità periferica* media, o *velocità tangenziale* media (v) di un punto in *moto circolare* è il rapporto tra la distanza s percorsa sulla circonferenza e il tempo t impiegato

$$v = \frac{s}{t}$$

L 'unità SI è il *metro al secondo* (m/s).

Per un giro completo su una circonferenza, $v = 2\,\pi\, r / t$.

La *velocità angolare* media (ω) di un punto in *moto circolare* è il rapporto tra l'angolo α descritto sulla circonferenza e il tempo t impiegato

$$\omega = \frac{a}{t}$$

L'unità SI è il *radiante al secondo* (rad/s).

Unità non SI sono il *giro al minuto* (ag/min) e il *giro al secondo* (ag/s).

Tra velocità tangenziale e velocità angolare esiste la relazione: $v = \omega\, r$.

Calcoli la velocità angolare della lancetta dei minuti dell'orologio e, per una lancetta di 20 cm, calcoli la velocità tangenziale della punta.

R. La lancetta percorre un giro in un'ora per cui

$$\omega = \frac{1\text{ ag}}{1\text{ h}}\,\frac{1\text{ h}}{3600\text{ s}}\,\frac{2\,\pi\text{ rad}}{1\text{ ag}} = 1{,}7\cdot10^{-3}\text{ rad/s} \qquad \nu = 1{,}7\cdot10^{-3}\times 0{,}2\text{ m} = 3{,}4\cdot10^{-4}\text{ m/s}$$

La velocità angolare è uguale in tutti i punti della lancetta mentre la velocità periferica diminuisce con il raggio.

D. Accelerazione (*a*). E' l'aumento o la diminuzione della velocità *v* di un oggetto o della direzione del suo moto. Per un oggetto in moto rettilineo uniforme l'accelerazione è il rapporto

$$a = \frac{v}{t}$$

L'unità SI è il *metro al secondo per secondo* (m/s^2).

L' *accelerazione angolare* (α) è la variazione della velocità angolare ω nel tempo *t*; $\alpha = \omega / t$. L'unità SI è il *radiante al secondo quadrato* (rad/s^2). Una unità fuori SI è il *giro al secondo quadrato* ($1\ ag/s^2 = 6{,}28\ rad/s^2$).

Forza (*F*) **e massa** (*m*). Un oggetto tende a mantenere lo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme se su di esso non viene esercitata una forza esterna in grado di imprimergli una accelerazione. E' questa la prima legge di Newton (sir Isaac Newton, fisico e matematico inglese (1642-1727).

La forza *F* agente su un oggetto è direttamente proporzionale all'accelerazione *a* che imprime all'oggetto, nella stessa direzione e nello stesso verso

$$F = m \times a$$

La costante di proporzionalità *m* è la massa dell'oggetto. La massa dipende dalla natura delle sostanze che compongono l'oggetto ma è *indipendente* dalla posizione dell'oggetto nello spazio (sulla Terra, su un altro pianeta, su un satellite).

L'unità di misura SI della massa è il *kilogrammo* (kg), massa del prototipo internazionale (un cilindro di platino-iridio) conservato a Parigi. Sottomultipli del kilogrammo più usati sono: *grammo* ($1\ g = 10^{-3}\ kg$), *milligrammo* ($1\ mg = 10^{-3}\ g$), *microgrammo* (detto un tempo *gamma*, γ) ($1\ \mu g = 10^{-6}\ g$), *nanogrammo* ($1\ ng = 10^{-9}\ g$) e *picogrammo* ($1\ pg = 10^{-12}\ g$).

Sono fuori SI i multipli *quintale* (1 q = 10^2 kg) e *tonnellata* (1 t = 10^3 kg).

R. Ma il kilogrammo non è l'unità di misura del peso? Non pesiamo forse la frutta, al supermercato, dopo aver visionato il prezzo in euro al kilogrammo?

D. No. Il *peso* è una forza per cui, come vedremo, la sua unità SI è il *newton* (N). Sulla bilancia del supermercato determiniamo la massa della frutta per confronto con una massa campione.

Un tempo il kilogrammo era anche una unità di misura della forza, e quindi del peso, ma si trattava di *kilogrammo-forza* (1 kg_f ≈ 9,81 N), una unità del peso abbandonata dal SI perché crea soltanto confusione.

R. Sulle etichette di prodotti alimentari la massa viene ancora indicata con il simbolo «gr». E' un errore?

D. Sì, il simbolo «gr» non è quello del grammo ma del *grain* (grano), unità di misura anglosassone della massa; 1 gr = 1/7000 lb ≈ 64,8 mg.

R. Ho letto che il celebre diamante Koh-i-Noor pesa centootto carati. Che cosa è il carato? Che cosa significa oro a 18 carati?

D. L'unità di misura *carato* (dall'arabo *qirat*, ventiquattresimo) possiede due significati.

Per le *pietre preziose* e le *perle*, il carato (kt) è un'antica unità di misura della massa, equivalente a 0,200 g; il diamante Koh-i-Noor, che si trova sulla corona della regina Vittoria del Regno Unito, pesa 108 kt (21,6 g), poco in confronto al diamante Cullinan, trovato nella Repubblica in Sudafricana, che pesava, prima di venire tagliato, 3 106 kt, oltre seicento grammi.

Per le *leghe di oro*, il carato è il rapporto in massa tra l'oro e i metalli ad esso alligati, espresso in ventiquattresimi. L'oro a 24 carati è oro puro; calcoli la percentuale di un oro in una lega a diciotto carati

R. $$100 \text{ g lega} \cdot \frac{18 \text{ g oro}}{24 \text{ g lega}} = 75 \text{ \% oro}$$

Nei testi inglesi e americani si incontra il termine «ton». Equivale alla tonnellata del sistema metrico decimale?

D. No. L'attuale *ton* (tn), più precisamente *short ton* (esistendo anche un *long ton*), è una unità fuori SI della massa (1 tn = 200 lb ≈ 907 kg). Ma *ton*, in Gran Bretagna e USA, è anche una unità di misura dell'energia. Infatti, il *ton di TNT* è l'energia liberata nella esplosione di 1 tn di tritolo ed equivale a $4{,}2 \cdot 10^6$ kJ.

Le unità di misura anglosassoni della massa sono molte, tra cui: *pound* (libbra) (1 lb ≈ 453,6 g); *kilopound* (1 kip = 10^3 lb); *grain* (1 gr = 1/7000 lb); *dram* (*dramma*) (1 dr = 1/256 lb), *ounce* (1 oz = 1/16 lb); *hundredweight* (1 cwt = 100 lb). Il kilopound non deve essere confuso con il *kilopond*, sinonimo di *kilogrammo-forza*.

L'unità di misura SI della forza è il *newton* (N), forza che imprime ad un oggetto avente la massa di 1 kg, una accelerazione di 1 m/s^2, nella stessa direzione e nello stesso verso della forza. 1 N = 1 kg m/s^2.

Una unità non SI della forza è la *dina* (dyn), equivalente a 10^{-5} N. Unità anglosassoni della forza sono il *poundal* (1 pdl ≈ 0,14 N) e *ton force* (1 tnf = 10^4 N).

Peso (*p*). E' la forza con cui un oggetto viene attratto dalla Terra (o da un altro oggetto celeste), ovvero la forza che imprime ad un oggetto di massa *m* l'accelerazione di gravità *g* esistente nel punto in cui si trova l'oggetto stesso. L'equazione $F = m \times a$ diventa

$p = m \times g$ L'unità SI è il *newton*.

Un uomo avente la massa di 80 kg si sposta dall'equatore (dove g = 9,78 m/s^2) al polo nord (dove g = 9,83 m/s^2): variano la sua massa e/o il suo peso?

R. La sua massa non cambia ma il suo peso aumenta da (80 kg × 9,78 m/s^2) = 782,4 N a (80 kg × 9,83 m/s^2) = 786,4 N.

D. Un astronauta avente la massa di 75 kg quanto peserebbe sulla Luna (g = 1,6 m/s^2) e su Giove (g = 26 m/s^2)?

R. Sulla Luna peserebbe 120 N e su Giove 1950 N.

D. Pressione (*p*). E' la forza *F* esercitata perpendicolarmente da un oggetto su una superficie di area *A*

$$p = \frac{F}{A}$$

L'unità SI è il *newton al metro quadrato* (N/m^2) o *pascal* (Pa), in onore dello scienziato e filosofo francese Blaise Pascal (1623-1662). Il *pascal* è una unità molto piccola; secondo Ugo Amaldi, è all'incirca la pressione esercitata da un ettogrammo di farina sparsa uniformemente sulla superficie di 1 m^2. Ecco perché sono più usati i suoi multipli *ettopascal* (1 hPa = 10^2 Pa), *kilopascal* (1 kPa = 10^3 Pa) e *megapascal* (1 MPa = 10^6 Pa).

R. Infatti, nelle previsioni meteorologiche, da qualche tempo, la pressione non viene più espressa in *millibar* bensì in *ettopascal*. Perché?

D. Una unità di misura fuori SI della pressione è il *bar* (1 bar = 10^6 dyn/cm^2). Un sottomultiplo del bar, il *millibar*, è un multiplo del pascal: 1 mbar = 10^2 Pa = 1 hPa. Quindi, ettopascal e millibar si equivalgono.

Prima del pascal sono state usate, e alcune si usano tuttora, altre unità di misura della pressione. Una di queste è il *millimetro di mercurio* (mmHg), chiamato anche *torr* per ricordare il fisico Evangelista Torricelli (1608-1647), l'inventore del barometro a mercurio.

Un'altra unità non SI ancora molto usata è l'*atmosfera* (atm), pressione dell'aria quando nel barometro di Torricelli, a 0 °C, l'altezza del mercurio è di 760 mm. L'*atmosfera* non va confusa con l'*atmosfera tecnica* (at), kilogrammo-forza al centimetro quadrato.

1 atm = 101 325 Pa 1 torr = 133,322 Pa 1 atm = 760 torr

R. In un film di guerra americano, ad un certo punto, la cinepresa indugia sul cruscotto di un aereo ed appare uno strumento con le scritte «air pressure» e «psi». Che cosa significa la sigla psi?

D. Significa *pound-force per square inch* cioè libbra-forza al pollice quadrato, unità di pressione anglosassone equivalente a ~ 6,9 kPa.

R. In un' apparecchiatura in cui è stato «fatto il vuoto», o che lavora «sotto vuoto», non vi è più nulla?

D. Le espressioni gergali citate non vanno prese alla lettera: significano che nell'apparecchiatura la pressione è decisamente più bassa della pressione esterna. «Vuoto» non significa soppressione di materia, ma rarefazione. Si parla di *medio vuoto* quando la pressione è compresa tra 10^2 Pa e 10^{-1} Pa e di *alto vuoto* quando è inferiore a 10^{-6} Pa.

Massa lineica (m_l). E' il rapporto tra la massa m e la lunghezza l di un materiale filiforme

$$m_l = \frac{m}{l}$$

L'unità SI è il *kilogrammo al metro* (kg/m).

Nell'industria tessile la massa lineica viene chiamata *titolo* ed espressa in *tex* (grammi al kilometro) e in *denari* (Td, massa in grammi di 9000 m).

R. In un trattato sulla lavorazione del cotone si parla di «cardati dal 20 al 50 Ne_C». Che cosa rappresentano questi numeri?

D. Il rapporto tra la lunghezza e la massa, quindi l'inverso della massa lineica. Ne_C è il simbolo di numerazione *inglese per cotone*; 1 Ne_C = $1{,}69 \cdot 10^3$ m/kg.

Il *numero* di un filato, inverso del titolo, è il rapporto tra la lunghezza e la massa. L'unità di misura SI è il *metro al kilogrammo* (m/kg). Unità anglosassoni sono:

numero inglese per lana (1 Ne = 1130 m/kg); *numero inglese per cotone* (1 Ne_C = 1690 m/kg); *numero inglese per lino, canapa, iuta, ramié* (1 Ne_L = 600 m/kg).

Massa areica (m_a). E' il rapporto tra la massa m e l'area A di un materiale in fogli

$$m_a = \frac{m}{A}$$ L'unità SI è il *kilogrammo al metro quadrato* (kg/m^2).

Nell'industria cartaria la massa areica viene detta *grammatura* ed espressa in *grammi al metro quadrato* (g/m^2). Per convenzione, si definisce *cartone* un foglio di carta avente una grammatura superiore a 224 g/m^2.

Massa volumica (m_v) o **densità** (d). E' il rapporto tra la massa m e il volume V di un solido, di un liquido o di un gas.

$$d = \frac{m}{V}$$ L'unità SI è il *kilogrammo al metro cubo* (kg/m^3).

Questa unità si usa per il legname; più usati sono il *kilogrammo al decimetro cubo* (kg/dm^3), equivalente al *kilogrammo al litro* (kg/l) e al *grammo al millilitro* (g/ml)

1 kg/dm^3 = 1 kg/l = 1 g/ml

Esempio. La densità del benzene, a 20 °C, è 0,874 kg/dm^3. Ciò significa che 1 dm^3 (ovvero 1 l) di benzene, ha la massa di 0,874 kg e che 1 cm^3 (ovvero 1 ml) ha la massa di 0,874 g.

D. Si devono trasportare 50 kg di ammoniaca (d = 0,88 kg/l) e 50 kg di acido solforico concentrato (d = 1,84 kg/dm^3). Sono adatti due contenitori da 50 l?

R. Poiché $d = m/V$, $V = m/d$. Per l'ammoniaca V = 50 kg / 0,88 kg/l = 57 l: il contenitore è troppo piccolo. Per l'acido solforico V = 50 kg / 1,84 kg/l) = 27 l: il contenitore è più che sufficiente.

D. La densità dipende dalla temperatura. Un *aumento* di temperatura provoca, normalmente, un aumento del volume e quindi, rimanendo la massa costante, una *diminuzione* della densità. Costituiscono eccezioni alcune sostanze e materiali, la cui densità aumenta con l'aumentare della temperatura.

L' acqua presenta la massima densità (1 kg/dm^3) alla temperatura di 4 °C. A temperature più basse e più alte è sempre inferiore a 1 kg/dm^3 . Anche il ghiaccio è più leggero dell'acqua. Questo è il motivo per cui, nelle regioni fredde della Terra, mari e altri corpi d'acqua non solidificano totalmente ma soltanto in superficie; il ghiaccio superficiale, buon isolante termico, protegge l'acqua sottostante dal congelamento.

Tab. 3/1 Densità dell'acqua a varie temperature

°C	- 4	0	+ 4	+ 10	+ 20	+ 30
kg/dm^3	0,917	0,999	1,000	0,999	0,988	0,996

Mi dica, quanto pesa un goccia d'acqua?

R. (…).

D. Comprendo la sua perplessità ma non è una domanda cretina se si riferisce alle gocce prodotte in un contagocce normale FU; la massa di una goccia di acqua, alla temperatura di 15° C, è in questo caso ~ 50 mg.

R. Quando il latte veniva venduto sfuso, i vigili urbani lo controllavano misurandone la densità. A che scopo?

D. La densità del latte vaccino è 1,029 ÷1,034 kg/dm^3, per cui il latte è un poco più pesante dell'acqua. I vigili controllavano la densità del latte immergendovi un *lattodensimetro*, semplice tubo di vetro graduato e zavorrato la cui scala è compresa tra 20 (d = 1,020 kg/dm^3) e 40 (d = 1,040 kg/dm^3). Tuttavia... poichè il grasso di latte è più leggero dell'acqua (~ 0,86 kg/dm^3), la densità del latte diminuisce con l'annacquamento e aumenta con la scrematura. I lattai disonesti praticavano abilmente entrambe le operazioni, in modo che la densità del latte variasse poco. Sofisticatori ruspanti di quei tempi lontani.

R. Gli antichi consideravano l'aria il fluido più leggero; quali sono i gas più leggeri dell'aria?

D. Sono pochi e il più leggero è l'idrogeno; la massa di 1 m^3 di idrogeno, a 0 °C e 101,325 kPa, è di 90 g. La densità media dell'aria secca, in condizioni normali, è 1,293 kg/m^3.

Le densità *relative all'aria* dei gas più leggeri sono le seguenti: *idrogeno*, 0,069; *deuterio*, 0,139; *elio*, 0,137; *metano*, 0,557; *ammoniaca*, 0,595; *neo*, 0,696. La densità relativa all'aria del *vapore acqueo*, a 100 °C, è 0,462.

R. Densità e peso specifico sono sinonimi?

D. No. Il *peso specifico* (o meglio *peso volumico*) è il rapporto tra il *peso* e il volume di un oggetto; la sua unità di misura SI è il *newton al metro cubo* (N/m^3).

R. In un testo ho trovato che, nella produzione dei concimi fosfatici, si usa acido solforico a 52 Bé. Di che acido solforico si tratta?

D. Un tempo, la densità di alcune soluzioni si esprimeva con numeri convenzionali; il *grado Baumé* (Bé) è uno dei sopravvissuti. La scala Baumé è compresa, a 15 °C, tra 0 Bé (acqua con $d \approx 1$ kg/dm^3) e 66 Bé (acido solforico concentrato, con $d = 1{,}84$ kg/dm^3). La densità dell'acido solforico a 52 Bé, come risulta dai Manuali, è $d = 1{,}56$ kg/dm^3.

R. Ho sentito parlare anche di gradi API. Cosa sono?

D. Come i gradi Baumé, sono valori convenzionali usati per esprimere la densità di prodotti petroliferi leggeri. La scala API (*American petroleum institute*) è compresa tra 10 °API ($d \approx 1$ kg/dm^3) e 126 °API ($d \approx 0{,}55$ kg/dm^3) per cui i gradi API aumentano con il diminuire della densità.

Impulso e quantità di moto. L'*impulso* (q) è il prodotto della forza F per il tempo t durante il quale la forza agisce su un oggetto

$q = F \times t$ L'unità SI è il *newton per secondo* (N·s).

La *quantità di moto* (q) è il prodotto della massa m di un oggetto per la sua velocità di traslazione v in un determinato istante

$q = m \times v$ L'unità SI è il *kilogammo per metro al secondo* (kg·m/s), equivalente al *newton per secondo* (N·s)

La quantità di moto totale di un sistema, se non intervengono forze esterne, rimane costante nel tempo (*Legge della conservazione della quantità di moto*).

Esempio. Un missile di massa m_1 espelle, alla partenza, una massa m_2 di gas; la quantità di moto dei gas, $m_2 v_2$, diretta verso il basso, è molto elevata per l'altissima velocità. Per la legge della conservazione della quantità di moto, il missile acquista una quantità di moto $m_1 v_1 = m_2 v_2$ diretta verso l'alto e si solleva a velocità $v_1 = m_2 v_2 / m_1$.

Momenti. Nel moto rotatorio, alcune grandezze che descrivono il moto traslatorio sono sostituite da grandezze analoghe.

Tab. 3/2. Analogie tra alcune grandezze fisiche.

moto traslazionale	*unità*	*moto rotazionale*	*unità*
distanza percorsa	m	angolo descritto	rad
velocità	m/s	velocità angolare	rad/s
forza	N	momento meccanico	N m
massa	kg	momento d'inerzia	kg m^2
quantità di moto	kg m/s	momento angolare	N m s

Momento meccanico (M). Per un oggetto in rotazione è il prodotto della forza F per la distanza d tra il punto di applicazione della forza e l'asse di rotazione perpendicolare al piano in cui giace la forza

$M = F \times d$ L'unità SI è il *newton per metro* (N·m).

Una porta si apre spinta con una forza di 20 N applicata a 80 cm dai cardini. Calcoli: a) Il momento della forza. b) La forza necessaria per aprire la porta se applicata a 40 cm dai cardini.

R. a) $M = 20\ \text{N} \times 0{,}8\ \text{m} = 16\ \text{N·m}$ b) $F = \dfrac{16\ \text{N·m}}{0{,}4\ \text{m}} = 40\ \text{N}$

Come è intuibile, dimezzando la distanza dai cardini occorre applicare una forza doppia per ottenere il medesimo risultato.

Momento d'inerzia (*I*). La massa di un oggetto, nel moto traslazionale, è una misura della sua inerzia, resistenza alla variazione della velocità. Quando l'oggetto è in rotazione intorno ad un asse a velocità costante, l'inerzia è misurata dal *momento d'inerzia*, resistenza alla variazione della velocità angolare. Il momento d' inerzia dipende dalla forma dell'oggetto. Per un oggetto di massa *m* molto piccola rotante a distanza *r* dal centro

$I = m \times r^2$ L'unità SI è il *kilogrammo per metro quadrato* (kg·m^2).

L'equazione è applicabile anche ad una ruota sottile e ad un cilindro cavo a pareti sottili, ruotanti intorno al proprio asse, perchè tutte le particelle della loro massa si trovano alla stessa distanza dall'asse.
Per un oggetto di grande massa, il momento di inerzia è comunque tanto più grande quanto più grande è la massa dell'oggetto e quindi risulta tanto più grande l'energia necessaria per mettere l'oggetto in rotazione e per arrestarlo.

Calcoli il momento d'inerzia di una ruota sottile di 0,5 kg avente il raggio di 30 cm.

R. $I = 0{,}5\ \text{kg}\ (0{,}3\ \text{m})^2 = 0{,}045\ \text{kg·m}^2$

Momento angolare (*P*). Nel moto rotatorio, corrisponde alla quantità di moto del moto traslatorio; come per la quantità di moto, il momento angolare totale di un sistema, se non intervengono forze esterne, *rimane costante nel tempo*. Per un oggetto molto piccolo in rotazione è il prodotto

$P = I \times \omega$ ovvero $P = m \times r^2\ \omega$ ovvero $P = m \times r \times v$

dove I è il momento di inerzia, ω la velocità angolare e v la velocità periferica . L'unità di misura SI del momento angolare è il *newton per metro per secondo* (N·m·s).
Lo *spin* è il momento angolare di un oggetto rotante sul proprio asse.

Esempio. Una ballerina, piroettando sulle punte, possiede un momento angolare $P = m r^2 \omega$. Quando la ballerina chiude le braccia sul petto, r diminuisce e, per la legge della conservazione del momento angolare, la sua velocità angolare aumenta; quando riapre le braccia la velocità angolare diminuisce.

R. I vocaboli inglesi *moment* e *momentum* sono sinonimi**?**

D. No. *Moment* è l'italiano *momento* (meccanico, d'inerzia, angolare), grandezze caratteristiche del moto rotatorio. *Momentum* è la *quantità di moto*, talvolta tradotto in *momento della quantità di moto*.

Lavoro (L). Il lavoro svolto da una forza F agente su un oggetto è il prodotto della forza per lo spostamento s dell'oggetto *nella stessa direzione della forza*

$L = F \times s$ L'unità SI è il *newton per metro* (N·m) o *joule* (J),

in onore del fisico inglese James Prescott Joule (1818-1889).

Esempi. Una persona: a) Quando sposta in linea retta un carrello per 20 m applicando una forza orizzontale di 36 N compie un lavoro di 36 N × 20 m = 720 J. b) Quando applica la medesima forza premendo il carrello in direzione perpendicolare al pavimento, la persona «fatica» esercitando una pressione sul carrello ma non esegue nessun lavoro. b) Quando mantiene sollevata tra le braccia una ragazza di 40 kg all'altezza di 50 cm dal pavimento, «fatica» ma, non verificandosi spostamento, non compie nessun lavoro.

Potenza (P). E' il lavoro L svolto nel tempo t

$P = \frac{L}{t}$ L'unità SI è il *joule al secondo* (J/s) o *watt* (W),

t

in onore dell'inventore scozzese James Watt (1736-1819).
Una unità obsoleta della potenza è il *cavallo vapore*; 1 CV ≈ 735 W.

R. Fino a pochi anni fa la potenza di un autoveicolo veniva espressa in CV ma i valori numerici non mi convincevano…

D. Infatti, non si tratta di cavalli vapore ma *cavalli fiscali*, calcolati per convenzione in funzione della cilindrata e del numero dei cilindri.

Esempio. Una utilitaria ha una potenza fiscale di 12 CV: ciò non significa che il suo motore può sviluppare una potenza di $12 \times 735 = 8\,820$ W ma soltanto che la tassa di circolazione ed il premio di assicurazione sono calcolati secondo questo dato convenzionale.

Informazione

D. Nel familiare sistema di numerazione *decimale*, un numero è rappresentato con una serie di cifre, da 0 a 9, moltiplicate per una potenza di 10 secondo la posizione.

Esempio. Il numero 5024 sottintende la somma $5 \cdot 10^3 + 0 \cdot 10^2 + 2 \cdot 10^1 + 4 \cdot 10^0$ ovvero $5000 + 0 + 20 + 4 = 5024$.

Nei calcolatori elettronici è adottato il sistema di numerazione *binario* nel quale si usano soltanto, per convenzione, le cifre 0 e 1, dette *bit* (da *binary digit*, cifra binaria). Un numero, una lettera, un segno tipografico qualsiasi, vengono rappresentati con una sequenza di 0 e 1 moltiplicati per una potenza di 2.

Esempio. Quando si digita il segno di interpunzione *virgola* viene «lanciato» nell' unità centrale il numero binario 101100 (dal codice ASCII, *American standard code for information interchange*), che non significa centounomilacento ma $1 \cdot 2^5 + 0 \cdot 2^4 + 1 \cdot 2^3 + 1 \cdot 2^2 + 0 \cdot 2^1 + 0 \cdot 2^0$. Traduzione in numeri decimali: $32 + 0 + 8 + 4 + 0 + 0 = 44$; in altre parole, $(101100)_{10} = (44)_2$.

Per il computer i numeri binari sono facili da manipolare poiché i circuiti distinguono agevolmente tra «acceso» (*on*) e «spento» (*off*); sorgerebbero difficoltà volendo operare in dieci livelli diversi di tensione elettrica se si usasse la numerazione decimale.

L'unità SI dell'informazione è il **byte** (B), sequenza di 8 bit che può dar luogo a $2^8 = 256$ dati differenti. Come per le altre unità di misura, ai multipli del byte si assegnano i consueti prefissi *kilo-, mega-, giga- e tera-* ma il loro significato è diverso. Infatti, 1kB = 2^{10} B = 1024 B; 1 MB = 1024 kB = 2^{20} B = 1 048 576 B; 1 GB = 1024 MB = 2^{30} B; 1 TB = 1024 GB = 2^{40} B. Tuttavia, i prefissi dichiarati da alcuni produttori di computer sono quelli del sistema decimale.

4. ENERGIA: un approccio - ONDE

R. Che cosa è l'*energia*?

D. Domanda da un miliardo di euro. Nel linguaggio comune, talvolta l'energia viene confusa con la *potenza* che, come abbiamo visto, è il lavoro effettuato in un determinato tempo e la cui unità di misura SI è il joule al secondo (J/s) o *watt* (W). L'errore è dovuto, probabilmente, al fatto che i contatori domestici dell'energia elettrica sono tarati in *kilowattora* (kWh). E' questa una unità di misura non SI dell'*energia*, energia assorbita in 1 h da un dispositivo che impiega la potenza di 1 kW (1 kWh = $3{,}6 \cdot 10^3$ kJ). C'è poi chi crede che kilowatt significhi energia elettrica, come quel cronista che ha scritto: «Il kilowatt è la forma più costosa di energia».

Il fisico scozzese James Clerk Maxwell (1831-1879)ha definito l'*energia* (dal greco *érgon*, azione): «una grandezza di cui non si conosce il valore assoluto ma della quale si può soltanto verificare l'aumento o la diminuzione quando un oggetto passa da una condizione ad un'altra». Secondo Albert Einstein (1879-1955), massa ed energia sono due aspetti della medesima entità: la massa è una forma di energia che si potrebbe considerare «energia congelata».

L'energia si può definire anche come tutto ciò che prende origine da un lavoro o si può trasformare in lavoro; la sua unità di misura SI è quella del lavoro, il *joule* (J); unità non SI sono la *kilocaloria* (kcal) e il *kilowattora* (kWh), come vedremo più avanti

1 kcal ≈ 4,19 kJ 1 kWh = $3{,}6 \cdot 10^3$ kJ

In qualunque processo fisico o chimico, l'energia può cambiare forma ma si conserva, non può scomparire nè nascere dal nulla. E' questo il *principio della conservazione dell'energia*.

L'energia di presenta in varie forme.

4.1. Energia cinetica (E_c)

Per un oggetto di massa *m* è l'energia associata allo stato di movimento dell' oggetto

$$E_c = \frac{m\,v^2}{2}$$

Nel *moto rotatorio*, l'energia cinetica diventa $E_c = I\,\omega^2/2$, dove I è il momento d'inerzia e ω la velocità angolare.

Esempi. a) Un proiettile sparato ad una certa velocità produce effetti più devastanti dello stesso proiettile sparato a velocità inferiore. b) Un masso che cade ad un certa velocità produce effetti più devastanti di un sassolino che cade alla stessa velocità.

Calcoli l'energia cinetica di un autoveicolo di 1 t alla velocità di 39,6 km/h (11 m/s) e a velocità doppia.

R. $E_c = 10^3$ kg $(11$ m/s$)^2 / 2 = 60,5$ kJ $E_c = 10^3$ kg $(22$ m/s$)^2 / 2 = 242$ kJ

D. Come vede, raddoppiando la velocità, essendo l'energia cinetica direttamente proporzionale *al quadrato* della velocità, l'energia cinetica non raddoppia ma quadruplica.

4.2. Energia potenziale (E_p)

E' l'energia immagazzinata da un oggetto di massa m rispetto ad un altro (energia potenziale *gravitazionale*); accumulata in un arco teso, in una molla compressa e simili (energia potenziale *elastica*); accumulata in un corpo carico di elettricità o magnetizzato. L'energia potenziale gravitazionale di un oggetto di massa m che si trova ad un' altezza h rispetto ad un punto di riferimento è

$$E_p = m \times g \times h$$

4.3. Energia a riposo (E_0)

E' l'energia posseduta da un oggetto soltanto per il fatto di avere una massa ed è, secondo la celebre equazione di Einstein, $E = m_0\,c^2$, dove m_0 è la *massa a riposo* (secondo la teoria della relatività la massa aumenta con la velocità) e c la velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Esempio. Se un grammo di materia si convertisse totalmente in energia si avrebbe, applicando l' equazione di Einstein: $E = m\,c^2 = 10^{-3}\ \text{kg} \times (3{\cdot}10^8\ \text{m/s})^2 = 9{\cdot}10^{13}\ \text{J}$.

R. Nei testi in cui si parla di problemi energetici compaiono talvolta le sigla «tep» e «tec». Che cosa significano?

D. *Tep* è acronimo di *tonnellata equivalente di petrolio*, unità di misura non SI dell'energia prodotta in una centrale termoelettrica; 1 *tep* = $4{,}18{\cdot}10^7$ kJ. *Tec* è acronimo di *tonnellata equivalente di carbone*; 1 *tec* $\approx$ 39,3 GJ.

4.4. Onde

Parliamo adesso di *onde*. Le **onde meccaniche** sono perturbazioni che si propagano attraverso un mezzo, con trasporto di energia e senza trasporto di materia, in quanto le particelle del mezzo vibrano intorno alla loro posizione di equilibrio.

Esempio. Quando una folata di vento investe un campo di grano, le prime spighe colpite dal vento si piegano urtando le spighe successive e curvandole; il fenomeno si propaga lungo tutto il campo. Ogni spiga rimane al proprio posto limitandosi ad oscillare: attraverso il campo si è propagata un'onda.

Nelle *onde trasversali* le particelle del mezzo vibrano perpendicolarmente alla direzione di propagazione dell'onda. Nelle *onde longitudinali* (onde di pressione) le particelle del mezzo vibrano nella direzione di propagazione dell'onda.

Esempi. Le *onde sfigmiche* arteriose sono onde meccaniche longitudinali dovute alla contrazione del ventricolo sinistro del cuore, che provoca una dilatazione delle pareti dell'aorta. La dilatazione si propaga lungo le pareti vasali alla velocità di 5-8,5 m/s secondo l'età. I battiti del polso arterioso sono dovuti alla propagazione dell'onda sfigmica.

D. La **lunghezza d'onda** (λ) è la distanza compresa tra due punti corrispondenti di due onde adiacenti; le unità di misura SI più usate sono il

metro per le radioonde, il *micrometro* per le radiazioni IR e il *nanometro* per le radiazioni VIS, UV, X, γ.

Il **periodo** (*T*) è il tempo che intercorre tra due configurazioni successive identiche dell'onda. In altre parole, è il tempo impiegato da una particella per compiere una oscillazione completa. L'unità SI è il *secondo*.

La **frequenza** (*f*) è il numero di ripetizioni del fenomeno ondulatorio nell'unità di tempo

$$f = \frac{1}{T}$$ L'unità SI è il *secondo reciproco* (s^{-1}) o *hertz* (Hz)

Aumentando la lunghezza d'onda diminuisce la frequenza.

L' **ampiezza** (*A*) è il massimo spostamento dell'oscillazione dalla posizione di equilibrio. L'unità SI è il *metro*.

La **velocità** (*v*) è il prodotto della frequenza *f* per la lunghezza d'onda λ e dipende dalla natura del mezzo di propagazione

$v = f \times \lambda$ L'unità di misura SI è il *metro al secondo*.

Il **numero d'onda** (*n*) è' il numero di lunghezze d'onda contenute in un centimetro e la sua unità di misura è il *centimetro reciproco* (cm^{-1}).

Una boa, per azione delle onde, sale e scende ritmicamente ogni 5 s. Calcoli la frequenza e la velocità dell'onda se la distanza tra una cresta e una cresta adiacente è 20 m.

R. $f = 1 / 5$ s = 0,2 Hz (ovvero s^{-1}) $v = 20$ m $\times$ 0,2 s^{-1} = 4 m/s

4.5. Onde acustiche

D. Le *onde acustiche* sono onde meccaniche longitudinali prodotte da un oggetto in vibrazione. Si trasmettono nel mezzo di propagazione creandovi zone di compressione e rarefazione. Si possono trasmettere in un solido, in un liquido e in un gas ma non nel vuoto. La velocità del suono dipende dalla natura del mezzo di propagazione, dalla temperatura e, se il mezzo è gassoso, anche dalla pressione. La velocità del suono, nell'aria secca, a 1 atm, è 331 m/s a 0°C e 343 m/s a 20 °C. Nell'acqua la velocità è maggiore (1 584 m/s a 20 °C) e nei metalli è molto alta (es.: nell'acciaio è 5 100 m/s).

Il nostro apparato auditivo percepisce, attraverso la vibrazione della membrana del timpano, onde sonore aventi frequenze comprese tra ~ 16 Hz (rombo) e ~ $2 \cdot 10^4$ Hz (fischio acutissimo). Così ad esempio, la frequenza della nota più bassa del pianoforte è ~ 27 Hz e quella più alta è ~ 3 480 Hz. I sottosuoni ($f < 16$ Hz) e gli ultrasuoni ($f > 2 \cdot 10^4$ Hz) non sono percettibili dall'orecchio umano. Gli elefanti comunicano tra loro anche con sottosuoni; i pipistrelli e i delfini emettono ultrasuoni che raggiungono frequenze rispettivamente di 100 000 Hz e 150 000 Hz.

Gli ultrasuoni trovano numerose applicazioni (sonar, ecografia, lavatrici a US, umidificatori, ecc.).

Esempi. Per effetto di una esplosione si propagano, nell'aria e nell'acqua, onde sonore. Nella *deflagrazione* sono prodotte onde subsoniche, con velocità intorno a 300 m/s; nella *detonazione* onde supersoniche, a velocità di migliaia di metri al secondo.

Il periodo di un onda sonora è $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ s. Potrà essere percepita dall'orecchio umano?

R. Sì perché $f = 1 / 7{,}8 \cdot 10^{-5}$ s $\approx$ 13 000 Hz.

Anni orsono, un ministro ha accusato gli autisti dei mezzi di soccorso di «abuso di sirena in atti d'ufficio». Come si valuta l'inquinamento acustico?

D. Il sibilo (necessario) che accompagna il rapido passaggio di un'autoambulanza non è nulla confrontato con le urla prolungate nel tempo delle infernali sirene di allarme, maltarate, installate sugli autoveicoli privati.

La *potenza sonora* è la potenza trasmessa da un' onda acustica per unità di area perpendicolare alla direzione di propagazione; la sua unità di misura SI è il *watt al metro quadrato* (W/m^2). La *sensazione sonora*, soggettiva, non è direttamente proporzionale alla potenza sonora ma aumenta e diminuisce con essa.

Il *livello di sensazione sonora* (L) è il logaritmo del rapporto tra la potenza sonora P_s e la potenza sonora P_0 di un'onda sonora avente le stesse caratteristiche, percepita al limite dell'audibilità, $L = \lg P_s / P_0$. L'unità di misura non SI è il *bel* (B) (in onore dell' inventore statunitense Alexander Graham Bell, 1847-1922) ma è più usato il suo sottomultiplo *decibel* (1 dB = 10^{-1} B), anche se gli schiamazzi, gli stereo e i televisori ad alto volume, i dispositivi di allarme che si attivano ad ogni stormir di fronde, l'uso improprio del clacson e altri rumori prodotti da una minoranza violenta, l' hanno reso ormai una unità di misura troppo piccola.

Esempi. a) Un decreto legge fissa i decibel al disopra dei quali il rumore del traffico è dannoso per i degenti in ospedale: 50 dB di giorno e 40 dB di notte. In un ospedale romano accerchiato dal traffico, a finestre chiuse, sono stati misurati 70 dB.
b) Gli effetti del rumore sono cumulativi per cui è soggetto a rischio chi ascolta musica in cuffia ad alto volume (90÷95 dB) anche per brevi periodi ma frequentemente.

Tab. 4/1. Ordine di grandezza di alcuni livelli di sensazione sonora.

dB	
0	silenzio
10	caduta di una foglia, respiro
20	stormire di fronde
30	ticchettio d'orologio
40	pompa di frigorifero a 1 m
50	conversazione normale
60	conversazione animata
70	radio e TV a medio volume, traffico urbano
80	ciclomotore a 10 m
90	musica rock in cuffia
100	elicottero a 30 m, sirena
110	sega circolare
120	martello pneumatico a 1 m, concerto rock, clacson vicino
130	reattore in partenza a 50 m, mitragliatrice
140	reattore in partenza a 25 m (soglia del dolore)
150	gravi lesioni all'orecchio
> 160	rottura del timpano

4.6. Onde elettromagnetiche

Il campo elettrico e il campo magnetico si possono definire regioni dello spazio in cui si manifestano forze di attrazione e repulsione di natura elettrica e magnetica. Una carica elettrica in riposo genera un campo elettrico ma se è in movimento anche un campo magnetico.

L'intensità del campo magnetico che si crea intorno ad un filo percorso da corrente elettrica continua (elettroni che «viaggiano» nella stessa direzione) non varia con il tempo. Se nel filo circola corrente alternata (elettroni che invertono periodicamente la direzione del loro movimento) si genera un campo magnetico di intensità variabile. Un campo elettrico variabile E genera un campo magnetico variabile H , il quale genera un campo elettrico variabile e così via. La concatenazione dei campi *E-H-E-H*.... costituisce un campo elettromagnetico dove l'energia si propaga come *onda elettromagnetica*. Il campo magnetico e il campo elettrico vibrano in fase su piani tra loro ortogonali e la loro intersezione è la direzione di propagazione dell'onda: le onde elettromagnetiche sono onde trasversali. Un'onda non polarizzata vibra su tutti i possibili piani contenenti l'asse di propagazione; un'onda è *polarizzata* quando vibra su un solo piano.

Non essendo legate alla vibrazione di particelle, le onde elettromagnetiche si propagano anche nel vuoto. La velocità delle onde elettromagnetiche di qualsiasi frequenza, *nel vuoto*, è la velocità della luce, $c = 2{,}997\,924\,58 \cdot 10^8$ m/s, ovvero circa 300 000 km/s. In altri mezzi la velocità della luce è minore.

Esempi. Nell'aria, si considera $c = 3 \cdot 10^8$ m/s, nell'acqua $\approx 2{,}25 \cdot 10^8$ m/s, nel vetro la velocità della luce è compresa tra $2{,}0 \cdot 10^8$ e $1{,}5 \cdot 10^8$ m/s, nel diamante è $\approx 1{,}24 \cdot 10^8$ m/s.

Frequenza e lunghezza d'onda sono legate dalla relazione

$$f = \frac{c}{\lambda} \qquad \text{da cui} \qquad \lambda = \frac{c}{f}$$

Poichè la velocità della luce varia secondo il mezzo attraversato, essendo la frequenza una costante che dipende soltanto dalla sorgente della

radiazione, anche la lunghezza d'onda di una radiazione varia secondo il mezzo di propagazione dell'onda.

La lunghezza d'onda di una radiazione UVB, nel vuoto, è 200 nm. Calcoli la frequenza.

R. $f = 3 \cdot 10^{8}$ m/s / $200 \cdot 10^{-9}$ m = $1{,}5 \cdot 10^{19}$ Hz

D. La frequenza di una radiazione arancione è 500 THz. Calcoli la lunghezza d'onda nel vuoto esprimendola in nanometri.

R. $\lambda = c / f =$ $3 \cdot 10^{8}$ m/s / $500 \cdot 10^{12}$ Hz = $6 \cdot 10^{-7}$ m × 10^{9} = 600 nm

D. Calcoli il numero d'onda, espresso in cm^{-1}, di una radiazione avente $\lambda = 2$ μm.

R. $2\ \mu m \dfrac{10^{-6}\ m}{1\ \mu m} \dfrac{10^{2}\ cm}{1\ m} = 2 \cdot 10^{-4}$ cm $\qquad n = 1 / 2 \cdot 10^{-4}\ cm = 5\,000\ cm^{-1}$

Consideri ora una ipotetica antenna in cui sia possibile aumentare progressivamente la frequenza (e quindi diminuire la lunghezza d'onda) delle onde elettromagnetiche da essa irradiate. A basse frequenze (10^{4} Hz) la sorgente lancerebbe nello spazio *radioonde*, lunghe, che diventerebbero via via più corte aumentando la frequenza fino a ≈ 10^{12} Hz. A questo punto, l'antenna inizierebbe ad irradiare onde calorifiche, da ≈ 10^{12} Hz a ≈ 10^{14} Hz, le *radiazioni infrarosse* (IR) . Successivamente le onde diventerebbero *visibili* (VIS) e l'antenna apparirebbe prima rossa, poi arancione, gialla, verde, azzurra, violetta. Con l'aumentare della frequenza il violetto scomparirebbe ma l'antenna continuerebbe a irradiare onde ancora più corte, le *radiazioni ultraviolette* (UV) e poi, ad una frequenza di ≈ 10^{17} Hz, le *radiazioni X.* Infine, ad una frequenza intorno a 10^{20} Hz l'antenna emetterebbe onde cortissime, le micidiali *radiazioni gamma*. L'insieme della radiazioni descritte costituisce lo *spettro* delle radiazioni elettromagnetiche, suddiviso in *bande di frequenza* senza confini netti.

Tab. 4/2. Onde elettromagnetiche.

f (Hz)	$3\cdot10^{2}$	$3\cdot10^{4}$	$3\cdot10^{6}$	$3\cdot10^{8}$	$3\cdot10^{10}$	$3\cdot10^{12}$	$3\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{16}$	$3\cdot10^{18}$	$3\cdot10^{20}$	$3\cdot10^{22}$
λ (m)	10^{6}	10^{4}	10^{2}	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}	10^{-12}	10^{-14}
	radioonde						IR e VIS		UV	X	γ

Tab. 4/3. Radioonde.

f (Hz)	$3\cdot10^{3}$	$3\cdot10^{4}$	$3\cdot10^{5}$	$3\cdot10^{6}$	$3\cdot10^{7}$	$3\cdot10^{8}$	$3\cdot10^{9}$	$3\cdot10^{10}$	$3\cdot10^{11}$
λ (m)	10^{5}	10^{4}	10^{3}	10^{2}	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}
	VLF	LF	MF	HF	VHF	UHF	SHF	EHF	

Onde lunghe: VLF, *very low frequency*. LF, *low frequency*. Onde medie: MF, *medium frequency*. Onde corte: HF, *high frequency*. Onde ultracorte: VHF, *very high frequency*. UHF, *ultra high frequency*. SHF, *supra high frequency*. Microonde: EHF, *extremely high frequency*.

* Le *radiazioni infrarosse* sono le radiazioni calorifiche, più lunghe delle radiazioni visibili ed aventi quindi frequenza più bassa. La loro lunghezza d'onda si esprime comunemente in micrometri (1 μm = 10^{-6} m). Un'altra unità di misura usata per l'IR è il *numero d'onda* (n) numero di lunghezze d'onda contenute in un centimetro.

R. In un testo si parla di raggi infrarossi, in un altro di raggi ultrarossi: di quali radiazioni si tratta?

D. Si tratta della stessa gamma di radiazioni: avendo frequenza più bassa di quella delle radiazioni rosse sono dette infrarosse (dal latino *infra*, inferiore); avendo lunghezza d'onda più alta di quella delle radiazioni rosse sono talvolta chiamate ultrarosse (dal latino *ultra*, oltre).

Tab. 4/4. Infrarosso (IR).

f (Hz)	$3\cdot10^{11}$	$3\cdot10^{12}$	$3\cdot10^{13}$	$3\cdot10^{14}$
λ (μm)	1 000	100	10	1
	lontano		vicino	

* Le *radiazioni visibili* costituiscono una banda strettissima di frequenze, dell'ordine di grandezza di $10^{-14}\div10^{-15}$ Hz. Ad esse l'occhio umano associa un colore. Quando un oggetto viene illuminato con una radiazione monocromatica, questa può essere diffusa senza che venga alterata la sua frequenza. Così ad esempio, illuminando una foglia fresca, un limone maturo e un papavero con la radiazione gialla di una lampada a

vapori di sodio, all'osservatore i tre oggetti appaiono gialli se sono in grado di diffondere la radiazione gialla o neri se la assorbono. Quando invece i tre oggetti sono illuminati dalla luce solare (luce bianca), policromatica, l'assorbimento è selettivo e all'occhio dell'osservatore appaiono rispettivamente verde, giallo e rosso-arancione.

Tab. 4/5. Luce visibile (VIS).

f (Hz)	$4{,}0\cdot10^{14}$	$4{,}8\cdot10^{14}$	$5{,}0\cdot10^{14}$	$5{,}2\cdot10^{14}$	$6{,}0\cdot10^{14}$	$6{,}6\cdot10^{14}$	$7{,}4\cdot10^{14}$
λ (nm)	750	620	590	570	500	450	400
E (eV)	1,65	1,98	2.06	2.14	2,47	2,72	3,05
	rosso	arancio-rosso	arancio	giallo	giallo-verde	verde	blu-verde	blu	blu-violetto	violetto

Infatti, quando una superficie viene illuminata dalla luce bianca:

1) Appare *nera* se assorbe quasi totalmente la luce incidente su di essa.

2) Appare *bianca* se la riflette quasi totalmente (l'ossido di magnesio è una delle sostanze più bianche, diffondendo oltre il 99 % della luce incidente).

3) Appare *grigia* (o *acromatica*) quando non assorbe totalmente la luce solare ma in parte la riflette, assorbendo in eguale misura le varie radiazioni che la compongono.

4) Appare *colorata* quando esercita un'azione selettiva, assorbendo una o più bande di frequenza nell'intervallo visibile e diffondendo il resto della radiazione. Dunque, né la luce diffusa da una superficie illuminata con luce bianca nè quella assorbita sono monocromatiche, mentre i loro colori sono *complementari*, cioè la loro somma è uguale al bianco. Così ad esempio, il colore verde di un prato è il colore complementare del porpora, somma di una banda rossa e una viola assorbite dalla clorofilla.

* Le *radiazioni ultraviolette* aventi lunghezza d'onda intorno a 250 nm sono microbicide, danneggiando il DNA dei microorganismi; sono usate per la sterilizzazione di ambienti. Le lampade abbronzanti emettono radiazioni UV lunghe (UV-A, $\lambda = 310 \div 360$ nm); radiazioni UV più corte sono pericolose per l'uomo.

Tab. 4/6. Ultravioletto (UV).

f (Hz)	$7{,}4\cdot10^{14}$	$8{,}9\cdot10^{14}$	$1{,}5\cdot10^{15}$	$3{,}0\cdot10^{16}$
λ (nm)	400	333	200	10
E (eV)	3,1	3,7	12,4	124
	UV-A	UV-B	UV-C	

* Le *radiazioni X* (o radiazioni Röntgen, prodotte decelerando gli elettroni in un tubo a vuoto) e le *radiazioni gamma* (emesse da radionuclidi e prodotte nelle reazioni nucleari e negli acceleratori di particelle) sono più corte delle radiazioni UV ed hanno quindi frequenza ed energia più alte. Trovano applicazioni nell'industria, in diagnostica e in terapia e inducono gravi modificazioni nelle cellule viventi.

Tab. 4/7. Radiazioni X.

f (Hz)	$3\cdot10^{16}$	$3\cdot10^{17}$	$3\cdot10^{18}$	$3\cdot10^{19}$
λ (nm)	10	1	10^{-1}	10^{-2}
E (eV)	124	$1{,}24\cdot10^{3}$	$1{,}24\cdot10^{4}$	$1{,}24\cdot10^{5}$
	molli	medi	duri	

Tab. 4/8. Radiazioni gamma

f (Hz)	$3\cdot10^{19}$	$3\cdot10^{20}$	$3\cdot10^{21}$	$3\cdot10^{22}$	$> 3\cdot10^{23}$
λ (nm)	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	$< 10^{-6}$
E (eV)	$1{,}24\cdot10^{5}$	$1{,}24\cdot10^{6}$	$1{,}24\cdot10^{7}$	$1{,}24\cdot10^{8}$	$> 10^{9}$
	molli	medi	duri		raggi cosmici

Noterà che nelle tabelle delle radiazioni, dal visibile in avanti, oltre alla frequenza e alla lunghezza d'onda, sono riportate anche le energie delle radiazioni stesse, espresse in *elettronvolt* (eV). Torneremo sull'argomento quando studieremo la struttura dell'atomo.

L'energia di una radiazione incidente su un oggetto in parte viene trasmessa, in parte assorbita (trasformandosi in calore) e in parte riflessa.

Una sostanza è *trasparente* verso una determinata radiazione se quasi tutta l'energia incidente viene trasmessa attraverso di essa; è *opaca* se viene in parte assorbita e in parte riflessa. La trasparenza dipende dalla natura e dallo spessore del mezzo attraversato e dalla frequenza della radiazione.

Esempi. a) L'acqua, in piccolo spessore, è trasparente alla luce visibile ma lo diventa sempre meno aumentando lo spessore.
b) Il vetro e il polietene sono trasparenti alla luce visibile ma non alle radiazioni UV e IR.
c) Il quarzo è trasparente alle radiazioni UV mentre sono trasparenti alle radiazioni IR alcuni sali come il sodio cloruro ed il potassio bromuro.
d) Nelle serre il vetro o il polietene consentono il passaggio della luce solare ma «intrappolano» le radiazioni infrarosse calorifiche.
e) Alcuni scienziati prevedono un innalzamento di temperatura della Terra dovuto all'aumento dell'anidride carbonica atmosferica, opaca, come il vetro, alle radiazioni IR (il famigerato «effetto serra»).

4.7. Indice di rifrazione

D. L' *indice di rifrazione* (n) di un mezzo trasparente è il rapporto tra la velocità di una radiazione luminosa monocromatica nel vuoto e la velocità della radiazione in quel mezzo. Così ad esempio, a 20 °C, in riferimento ad una radiazione gialla di 598 nm, per l'aria, $n \approx 1$; per l'acqua, $n = 1{,}333$; per i vetri, $n = 1{,}51 \div 1{,}89$; per il diamante, $n = 2{,}417$. L'indice di rifrazione si misura con strumenti detti *rifrattometri*.

Esempio. Nelle analisi bromatologiche si usano i butirrorifrattometri, la cui scala è divisa in *gradi rifrattometrici*, compresi per convenzione tra 0 ($n = 1{,}4220$) e 100 ($n = 1{,}4895$), alla temperatura di 20° e per la luce gialla del sodio. Il grado rifrattometrico del burro, alla temperatura di 35°C, è compreso tra 44 e 48; quelli degli altri grassi (olio di cocco escluso) sono notevolmente più alti. Tuttavia, l'addizione contemporanea di margarina e di olio di cocco non altera sensibilmente il grado rifrattometrico del burro. L'unico modo per scoprire le frodi nel burro è la gascromatografia (di cui parleremo), che permette di individuare i suoi acidi grassi e svelare la presenza di eventuali acidi grassi estranei.

R. Sarà possibile, un giorno, rendere una persona invisibile?

D. Un solido, immerso in un liquido avente lo stesso indice di rifrazione, risulta invisibile. Così ad esempio, immerso in carbonio disolfuro ($n = 1{,}61 \div 1{,}68$) un diamante ($n > 2{,}4$) è visibile mentre un falso diamante in vetro flint pesante ($n = 1{,}64 \div 1{,}67$) risulta invisibile.

L'Uomo invisibile di H.G. Wells avrebbe dovuto possedere lo stesso

indice di rifrazione dell’aria.

5. ORA POSSIAMO FINALMENTE PARLARE DI CHIMICA

R. All'inizio dei nostri colloqui ha accennato alle sostanze chimiche: i termini *materia* e *sostanza* sono sinonimi?

D. No. Si definisce **materia** è tutto ciò che occupa uno spazio, può essere spostato, deformato o trasformato. Un oggetto solido, un liquido, un gas sono costituiti da una *sostanza* o da una *miscela di sostanze*. Così ad esempio, una zolletta di zucchero è un frammento di materia costituito da un' unica sostanza, il saccarosio; una goccia d'acqua potabile è una minuscola particella liquida costituita prevalentemente dalla sostanza acqua ma in cui sono presenti anche piccole quantità di altre sostanze. Le cito la definizione ufficiale: una **sostanza** è un elemento chimico o un composto chimico riscontrabile in natura oppure ottenuto mediante lavorazioni industriali. (legge n. 236 del 29.5.74).

La medesima legge definisce **preparati** «miscele e soluzioni di due o più sostanze, prodotte ad arte».

R. Che cosa sono gli elementi e i composti chimici?

D. Un poco di pazienza. Ci arriveremo presto. Un tempo si diceva materia colorante*,* materia plastica; oggi, più correttamente, sostanza colorante, sostanza plastica*.* Tuttavia, sui referti delle analisi cliniche, ancor oggi l' acetone e altre sostanze presenti nelle urine vengono indicati come *corpi chetonici.*

Della materia e delle sostanze si occupano la Fisica e la Chimica. La *Fisica classica* si occupa delle trasformazioni della materia in cui la natura delle sostanze non viene modificata.

R. Mentre la Chimica?

D. Una chiara definizione è dovuta al chimico statunitense *Linus Pauling* (1901-1994; Nobel per la chimica nel 1954 e per la pace nel 1962): «La **chimica** è la scienza che studia le sostanze, le loro proprietà e le reazioni con cui una sostanza si trasforma in un'altra». La Fisica moderna e la Chimica sono attualmente inscindibili.

La *chimica di base* è la produzione di sostanze fondamentali, quali ad esempio acido solforico, ammoniaca, sodio idrossido, etilene, acetilene, partendo da minerali, petrolio, gas naturali. La *chimica primaria* è la produzione di sostanze più complesse delle precedenti: pigmenti, resine e gomme sintetiche, solventi, ecc. La *chimica secondaria* è la produzione di sostanze ancora più complesse di quelle della chimica primaria, quali ad esempio coloranti, tensioattivi, farmaci, cosmetici, antiparassitari.

Esempi. a) Quando si riscalda un filo di platino su una fiamma, il filo si arroventa; lasciandolo raffreddare, ritorna rapidamente nelle condizioni primitive. Sono avvenuti due fenomeni fisici, l'innalzamento della temperatura con emissione di radiazioni luminose e il successivo abbassamento della temperatura del metallo: il filo era di platino prima, durante e dopo il riscaldamento, la sostanza del filo non è cambiata. Altri esempi di fenomeni fisici: lo spostamento di un oggetto da un posto ad un altro; la fusione di un cubetto di ghiaccio; la rottura di un vetro; la dissoluzione dello zucchero nel caffè.
b) Avrà visto dei film ambientati nel secondo XIX in cui un fotografo, armato di una grossa «camera», accende una polvere grigia la quale, bruciando, emette una luce bianca vivissima. Ebbene, la polvere era costituita da magnesio (simbolo Mg) e il residuo della combustione da una polvere bianca. Il magnesio si è combinato con l'ossigeno dell'aria (simbolo O) formando una nuova sostanza, l'ossido di magnesio (formula MgO). E' avvenuta quindi una *reazione chimica*.

Altri esempi di fenomeni chimici sono la formazione della ruggine, la combustione della benzina nel motore della nostra automobile, l'esplosione del TNT, l'annerimento dell'argenteria, l'imbrunimento di una banana o di una patata sbucciata, la cottura dei cibi, l' invecchiamento dei vini e la stagionatura dei formaggi.

R. Un chimico è dunque …

D. … una persona che studia i fenomeni chimici. Una definizione articolata è dovuta a Giorgio Piccardi dell'università di Firenze, noto come «chimico del Sole» per i suoi studi sulle macchie solari: «Chi siamo noi? Uomini di cultura ed operai al tempo stesso; di sovente anche artigiani, e questo mi piace. Oltre alla conoscenza dei fenomeni chimici e delle teorie che li inquadrano, che si acquistano con lo studio e l' esperienza, noi dobbiamo possedere anche "il mestiere" del chimico. Lo si impara

lavorando manualmente per anni sulla materia, effettuando trasformazioni e misure, utilizzando apparecchiature e strumenti già noti, ideando e costruendo nuove apparecchiature, dandoci da fare in officina, alla soffieria del vetro, al tavolo da disegno, al "banco della chimica sporca", badando a mille faccende diverse ed osservando tutto ciò che avviene sotto i nostri occhi, volutamente o per caso, senza lasciarci sfuggire nulla di ciò che accade. Solo navigando si diventa marinai».

Ne «Il sistema periodico», Primo Levi così definisce la professione del chimico: «Il nostro mestiere dal sapore forte ed amaro, che è poi un caso particolare, una versione più strenua, del mestiere di vivere».

R. Belle definizioni. Tuttavia, i chimici non godono di buona stampa.

D. Ha ragione. Da alcuni anni i chimici sono sul banco degli imputati, accusati dagli ecologisti manichei di inquinare aria, acqua e suolo e di distruggere fauna e flora. C'è del vero in tutto questo, però si esagera. Le cito una frase, anonima, trovata nel 2005 navigando in Internet: «Un gruppo di ricercatori, tra cui l'illustrissimo dott. Gessa, avrebbero trovato una "medicina" per curare l'alcolismo, la tossicodipendenza e l'ossessione del cibo. Questi "cervelloni" pretendono di curare una dipendenza con un'altra dipendenza (i medicinali). Questi "cervelloni" non sono interessati alle cause sociali che determinano una disagio, e poi una dipendenza. Questi cervelloni vogliono produrre medicine e brevetti e denaro (per loro) e fama e gloria. Scusate la volgarità ma se ne vadano affanculo!»

Sembrano farneticazioni di un individuo frustrato ma la diffidenza per la scienza, purtroppo, è piuttosto diffusa.

Agli ecoestremisti nemici delle sostanze chimiche prodotte per sintesi, come se fossero diverse da quelle esistenti in natura, bisognerebbe ricordare un benefattore dell'umanità, il chirurgo *Crawford W. Lony* di Jefferson (USA) il quale, in epoca relativamente recente, e precisamente il 30 aprile 1842, operò per la prima volta nella storia in anestesia totale. Prima della sua scoperta, malati e feriti erano sottoposti ad interventi chirurgici accompagnati da atroci sofferenze, appena alleviate con la somministrazione di alcole e oppiacei. Ebbene, che cosa usò il dottor Lony? Una sostanza che non esiste in natura, l'etere etilico, capostipite dei numerosi anestetici di sintesi usati in chirurgia.

Gli ecoestremisti, accecati dall'ideologia, prendono talvolta qualche abbaglio. In un settimanale del gennaio 1996 si poteva leggere: «Si raccomanda di usare come deodorante l'allume di rocca a quanti non vogliono usare prodotti chimici». Come se l'allume di rocca (alluminio e potassio solfato) non fosse un prodotto chimico. In un altro giornale (11.2.1996) si poteva trovare: «Nel campione c' erano tracce di solventi clorurati non rilevabili dalla strumentazione».

Nel suo *Il segreto della chimica*, Gianni Fochi scrive: «… chi soltanto in un liceo (o in un'altra scuola non tecnica) ha qualche occasione di incontrare questa materia, molto spesso ne fa una conoscenza in modo disordinato e confuso: finisce per considerarla piena non già di segreti, ma piuttosto di noia e fastidio, come succede in genere per le cose difficili che si è costretti e imparare più o meno a memoria…».

R. Un lavoratore dell'industria chimica è esposto a molti pericoli?

D. Sì, ma sono relativamente minori di quelli che corrono (in ordine di pericolosità crescente) gli addetti alla siderurgia, all'agricoltura, alla pesca, all'edilizia, i minatori, gli equipaggi degli aerei civili e i pugili professionisti, il cui FAFR è molto più elevato.

R. Che cosa è il FAFR?

D. FAFR è acronimo di *Fatal accident frequency rate*, numero di incidenti mortali calcolati sulla vita lavorativa di 1000 persone per 40 ore settimanali, per 50 settimane all'anno, in 50 anni. Così ad esempio, il FAFR di un lavoratore edile è circa 15 volte superiore a quello di un lavoratore dell'industria chimica.

Prima di iniziare lo studio della chimica passiamo brevemente in rassegna i più importanti avvenimenti chimici. Quanto segue (Tab. 5/1) è tratto, in buona parte, dalla rivista *Chemical & Engineering News*, 4, 1976 e, per i premi Nobel per la chimica, dal sito web dell'ITCG di Chiavari (www.itcg.chiavari.ge.it/chimica).

Tab. 5/1. Cronologia di importanti avvenimenti in Chimica.

1661. *Robert Boyle* sostiene che gli elementi sono sostanze indecomponibili e che uniti tra loro formano tutte le altre sostanze. Boyle è considerato il primo chimico moderno.

1669. *H. Brand* scopre il fosforo.

1674. *E. Mariotte* enuncia la legge dei gas, poi chiamata legge di Boyle-Mariotte.

1688. *J. Clayton* ottiene il gas illuminante per distillazione del carbone.

1697. *G.E. Stahl* elabora la teoria del flogisto.

1735. *G. Brandt* scopre il cobalto.

1738. *D. Bernouilli* enuncia la teoria cinetica dei gas.

1747. *A. Margraf* estrae lo zucchero dalle bietole.

1760. *A.L. Lavoisier* studia le reazioni esotermiche.

1766. *H. Cavendish* identifica l'idrogeno ed il diossido di carbonio; stabilisce che l'aria è una miscela di gas e che l'acqua è un composto chimico.

1767. Primo uso dei simboli per indicare le sostanze chimiche, proposti da *T. Bergman.*

1770. *J.G. Gahn* ricava il manganese dai suoi ossidi.

1772. *J. Priestley* identifica l'ossigeno.
D. Rutherford identifica l'azoto nell'aria.

1774. *K.W. Scheele* produce il cloro dall'acido cloridrico ma lo ritiene un composto.

1777. *L. Spallanzani* descrive i moti delle particelle disperse di un colloide, noti come moti bowniani perchè riscoperti nel 1827 da *R.L. Brown.*

1778. *C.W. Scheele* scopre il molibdeno.

1781. *C.W. Scheele* scopre il wolframio.

1787. *A.L. Lavoisier* enuncia il principio della conservazione della materia.

1789. *H.M. Klaproth* scopre lo zirconio e l'uranio.

1791. *W. Gregor* scopre il titanio.

1792. *P. Müller von Reichenstein* scopre il tellurio.

1793. Prima enunciazione delle leggi dei gas, dette di Gay-Lussac e di Charles, da parte di *A. Volta*.

1796. *B. Richter* fonda la stechiometria.

1798. *L. N. Vauquelin* scopre il cromo.

1800. *A. Volta* inventa la celebre pila.
W. Nicholson e *A. Carlisle* producono idrogeno e ossigeno per elettrolisi dell'acqua.

1801. *A. M. Del Rio* scopre il vanadio.

1802. *G. Ekeberg* scopre il tantalio.

1803. *J.L. Proust* enuncia la legge delle proporzioni definite.
C. Berthollet introduce il concetto di equilibrio chimico.
W.H. Wollaston scopre il palladio.
J.J. Berzelius scopre il cerio.

1804. *W. H. Wollaston* scopre il rodio.
J. Collet-Descostil scopre l'iridio e l'osmio.

1805. Prima doratura galvanica ad opera di *L.V. Brugnatelli*.

1807. Sir *H. Davy* ricava il sodio e il potassio dai suoi sali.

1808. *J. Dalton* enuncia la legge delle proporzioni multiple.
J.L. Gay-Lussac enuncia la legge dei volumi.
Sir *H. Davy* ricava il calcio, lo stronzio e il bario dai suoi sali.
Sir *H. Davy* e *J. Thenard* ricavano il boro dal suo ossido.

1811. *A. Avogadro* enuncia la sua celebre ipotesi.
L. Gay-Lussac e *J. Thenard* ricavano il silicio dal suo tetrafluoruro.

1812. *B. Curtois* scopre lo iodio.

K.S. Kirchhoff idrolizza l'amido a glucosio.

1815. *W. Prout* ipotizza che i pesi atomici degli elementi siano multipli interi del peso atomico dell'idrogeno.
J-B. Biot scopre l'isomeria ottica.

1816. *P.L. Dulong* e *A. Petit* enunciano la legge sui calori atomici degli elementi solidi che porta il loro nome.

1817. *J. J. Berzelius* e *J. G. Gahn* scoprono il selenio.
F. Stromeyer scopre il cadmio.

1818. Sir *H. Davy* ricava il litio dai suoi sali.

1820. *E. Mitscherlich* enuncia la teoria dell'isomorfismo.
H. Braconnot idrolizza le proteine ad amminoacidi.

1823. Prime esperienze sulla liquefazione dei gas, condotte da *M. Faraday*.

1824. *J. Aspdin* produce il primo cemento artificiale.

1825. *H. C. Oersted* ricava l'alluminio dal suo cloruro.

1826. *A. J. Balard* scopre il bromo.

1828. Prima sintesi di un composto organico, l'urea, eseguita da *F. Wöhler*.
F. Wöhler ricava il berillio dai suoi sali.
E. Bussy ricava il magnesio dai suoi sali.
J. J. Berzelius scopre il torio.

1830. *J.J. Berzelius* scopre l'esistenza degli isomeri.

1834. *M. Faraday* enuncia le leggi dell'elettrolisi.

1839. *H. Hess* enuncia la legge della termochimica che porta il suo nome.
C. Goodyear scopre la vulcanizzazione del caucciù.
C. G. Mosander scopre il lantanio.

1840. *G. Hess* enuncia la legge della termochimica che porta il suo nome.
J. von Liebig studia la chimica dei vegetali e produce i primi concimi chimici.

1841. *J.J. Berzelius* studia i catalizzatori.

1842. *J.R. Mayer* enuncia il principio della conservazione dell'energia.

1843. *C. G. Mosander* scopre l'ittrio, il terbio, l'itterbio e l'erbio.

1844. Prima classificazione degli elementi, dovuta a *C. Gerhardt*.
H. Rose scopre il niobio.
K. Claus scopre il rutenio.

1845. Sintesi dell'acido acetico realizzata da *A. W. Kolbe*.

1846. *C.F. Schonbein* produce la nitrocellulosa.
A. Sobrero produce la nitroglicerina.

1848. *L. Pasteur* separa gli stereoisomeri dell'acido tartarico.

1850. Primo modello atomico proposto da *M. Rankine*.

1852. *E. Frankland* introduce il concetto di valenza.

1854. *T. Graham* scopre la dialisi.

1856. *R.V. von Bunsen* e *G.R. Kirchhoff* scoprono gli spettri di emissione degli elementi.
H. Bessemer produce acciaio per insufflazione di aria nella ghisa fusa.
Prima sintesi di un colorante, la mauveina, dovuta a *W.H. Perkin*.

1857. *F.A. Kekulé* definisce la chimica organica come chimica dei composti del carbonio, nella loro maggioranza tetravalente.

1858. *S. Cannizzaro* espone il suo metodo per la determinazione dei pesi atomici.

1860. A Karlsruhe, primo Congresso internazionale di Chimica.
G.R. Kirckhoff e *R. W. von Bunsen* scoprono rubidio e cesio.

1861. Sir *W. Crookes* scopre il tallio.

1862. *M. Berthelot* studia la velocità delle reazioni chimiche.

1863. *E. Solvay* inizia la produzione industriale del sodio carbonato da sodio cloruro e ammoniaca, soppiantando il processo Leblanc altamente inquinante.

1863. *F. Reich* e *H.T. Richter* scoprono l'indio.

1864. Primo cracking degli oli pesanti, ad opera di *J. Young*.

1865. *J. Loschmidt* calcola il numero di molecole contenuto in una mole di sostanza, successivamente chiamato costante di Avogadro.

C. Schutzenberger produce l'acetato di cellulosa.

C. Pasteur trova un sistema per la conservazione degli alimenti, distruggendo i batteri per riscaldamento.

F.A. Kekulé descrive la molecola del benzene come un anello in cui i sei atomi di carbonio sono uniti con legami semplici alternati a legami doppi.

1866. *P.E. Lecoq de Boisbaudran* scopre il disprosio.

1867. *C. Guldberg* e *P. Waage* enunciano la legge dell'azione di massa.

1868. *J.N. Lockyer* scopre l'elio.

1869. *D.I. Mendeleev* costruisce la celebre tavola periodica degli elementi.

J. W. Hyatt produce il primo plastomero artificiale, la celluloide.

1873. *J. van der Waals* applica le leggi dei gas ideali ai gas reali.

W. Crookes scopre i raggi catodici.

1874. *J. van't Hoff* e *J. A. Le Bel*, studiando gli isomeri ottici, chiariscono la struttura tridimensionale delle molecole.

1875. *P. E. Lecoq de Boisbaudran* scopre il gallio.

1876. *W. Gibbs* enuncia la regola delle fasi e si occupa delle variazioni di energia nelle reazioni chimiche, introducendo il concetto di energia libera che porta il suo nome.

1879. *P. T. Clève* scopre il tulio e l'olmio.

P.E. Lecoq de Boisbaudran scopre il samario.

1880. *W. Pfeffer* enuncia la legge della pressione osmotica.

H. L. Le Chatelier enuncia il principio che porta il suo nome.

G. de Marignac sopre il gadolinio.

1881. *E. Fischer* produce i sedici stereoisomeri degli aldoesosi.

1882. *F.M. Raoult* determina i pesi molecolari con il metodo crioscopico.

1884. *H. Bernigaud de Chardonnet* produce la prima fibra tessile artificiale (nitrocellulosa).

1885. *J. van't Hoff* enuncia le leggi sulle soluzioni diluite che portano il suo nome.
C. Auer von Welsbach scopre il neodimio e il praseodimio.

1886. *H. F. Moissan*, inventore del forno ad arco voltaico, ricava il fluoro dall'acido fluoridrico.
C. A. Winkler scopre il germanio.

1887. *S. Arrhenius* enuncia la teoria della dissociazione elettrolitica ed introduce il concetto di energia di attivazione.

1888. *A. Nobel* produce la dinamite.

1889. *L. F. Nilsen* scopre lo scandio, la cui esistenza era stata prevista da Mendeleev dieci anni prima.

1890. *H. Despeisses* produce il raion cuproammoniacale.

1891. *A. Werner* introduce il concetto di numero di coordinazione dei complessi.
Produzione della cordite da parte di *J. Dewar* e *F.A. Abel.*

1893. *W.H. Nernst* enuncia l'equazione dell'elettrochimica che porta il suo nome.
A. Werner enuncia le sue teorie sui composti di coordinazione.
C.F. Cross e *E.I. Bevan* producono il raion viscosa.
F.F.H. Moissan produce i primi diamanti artificiali.

1895. *A. Nobel* istituisce il famoso premio.
W. Roentgen scopre i raggi X.
E. Demarcay scopre l'europio.
C. von Linde produce industrialmente l'aria liquida.

1897. *J.J. Thomson* (*lord Kelvin*) scopre l'elettrone.

1898. *A-H. Becquerel* scopre la radioattività.
W. Ramsay e *M.W. Travers* scoprono neo, argo, cripto e xeno.

1899. *F. Grignard* e *P. Barbier* propongono l'uso degli alogenuri di alchilmagnesio nelle sintesi organiche.
A. L. Debierne scopre l'attinio.

1900. *M. Planck* enuncia la teoria dei quanti.

1901. *F.G. Hopkins* classifica gli amminoacidi in essenziali e non essenziali e scopre il triptofano.

J.H. van't Hoff (Olanda) riceve il primo premio Nobel per la Chimica.

1902. *M.* e *P. Curie* scoprono il radio e il polonio.

Nobel a *E.H. Fischer* (Germania) (Sintesi dei carboidrati e delle purine).

1903. *E. Fischer* e *J. von Mering* studiano le proprietà ipnotiche dei barbiturici.

Nobel a *S.A. Arrhenius* (Svezia).

1904. *J. Dewar* liquefa l'idrogeno.

Nobel a sir *William Ramsay* (UK) (Studi sui gas nobili).

1905. Primo reattivo organico in analisi qualitativa, la dimetilgliossima, introdotto da *L. A. Ciugaev*.

W. Coblentz studia gli spettri IR delle molecole.

Nobel a *A. von Baeyer* (Germania) (Studi sui composti aromatici).

1906. Prime applicazioni della cromatografia da parte di *M. S. Tswett*.

E. Rutherford e *F. Soddy* scoprono il rado.

Nobel a *H. Moissan* (Francia) (Studi sul fluoro).

1907. Nobel a *E. Buchner* (Germania) (Studi sulla fermentazione).

K. Auer von Welsbach scopre il lutezio.

1908. *H. Kamerlingh-Onnes* liquefa l'elio.

Nobel a sir *E. Rutherford* (UK) (Studi sugli elementi radioattivi e sul decadimento nucleare).

1909. *P. Ehrlich* produce il salvarsan, farmaco contro la sifilide.

P.L. Sorensen propone l'uso del pH.

Sviluppo delle conoscenze della struttura degli acidi nucleici (DNA, RNA) per merito di *P.A.T. Levene* .

Invenzione dell'elettrodo a vetro per la misura del pH da parte di X. *Y. Haber* e *E. Klemensievicz.*

Nobel a *W. Ostwald* (Germania) (Studi sugli equilibri chimici e sui catalizzatori).

1910. *L.H. Baekeland* produce la prima resina sintetica termoindurente (bakelite).

Viene prodotta, in Germania, la prima gomma sintetica (buna).

Nobel a *O. Wallach* (Germania) (Studi sui composti aliciclici).

1911. *R.A. Millikan* misura la carica elettrica dell'elettrone.
Secondo Nobel a *M. Curie* (Francia).

1912. *E. Rutherford* propone un modello atomico.
Nobel a *V. Grignard* (Francia) (Scoperta dei reattivi che portano il suo nome e studi nella chimica degli eteri).
Nobel a *P. Sabatier* (Francia) (Idrogenazione di composti organici in presenza di metalli finemente suddivisi).

1913. *N. Bohr* propone un modello atomico.
Invenzione dello spettrometro di massa e scoperta degli isotopi dovute a *F. W. Aston*.
K. Fajans scopre il protoattinio.
H. Gwin-Jeffreys introduce il concetto di numero atomico.
L. Michaelis studia la cinetica delle reazioni catalizzate dagli enzimi.
Nobel a *A. Werner* (Svizzera) (Studi sul legame chimico in molecole inorganiche).

1914. Nobel a *T. W. Richards* (USA) (Determinazione dei pesi atomici).

1915. I tedeschi impiegano gas tossici nella battaglia di Ypres, da cui il nome di iprite ad uno di questi, il *bis*(dicloroetilen)tiolo.
Nobel a *R. Willstätter* (Germania) (Studi sulla clorofilla e altri pigmenti vegetali).

1916. *W. Kossel, G.N. Lewis* e *I. Randall* enunciano una teoria del legane chimico.
P. Debye e *P. Scherrer* inventano la tecnica della diffrazione a raggi X.

1918. Nobel a *F. Haber* (Germania) (Sintesi dell'ammoniaca).

1919. *E. Rutherford* realizza la trasmutazione degli elementi.
M. Perey scopre il francio.
E. Haynes produce il primo acciaio inox.

1920. Nobel a *W. H. Nernst* (Germania) (Studi sulla termodinamica).

1921. *F.G. Banting* e *C.H. Best* estraggono l'insulina dal pancreas.
Nobel a *F. Soddy* (UK) (Ricerche sugli isotopi radioattivi).

1922. *L. de Broglie* applica la meccanica ondulatoria allo studio dell'atomo.
G. Fauser realizza la sintesi dell'ammoniaca a bassa pressione.

Nobel a *F. W. Aston* (UK).

1923. *G.N. Lewis* introduce il concetto di attività.
P. Debye e *H. Hückel* enunciano una teoria delle soluzioni.
Negli USA vengono prodotte le prime vernici nitro.
D. Coster e *G. von Hevesy* scoprono l'afnio.
Nobel a *F. Pregl* (Austria) (Microanalisi dei composti organici).

1924. *W. Pauli* enuncia il principio di esclusione.
G. Eastman sostituisce la nitrocellulosa con l'acetilcellulosa, meno infiammabile, nelle pellicole fotocinematografiche.

1925. *J.N. Brønsted* e *J.M. Lowry*, indipendentemente, propongono una nuova definizione di acido e base.
P. S. Blackett dimostra l'esistenza del protone.
W. Heisenberg enuncia il principio di indeterminazione.
W. Noddak, Ida Take e *O. Berg* scoprono il renio.
Nobel a *R. A. Zsigmondy* (Austria) (Studi sulla chimica dello stato colloidale e invenzione dell'ultramicroscopio).

1926. *J. B. Summer* isola il primo enzima, l'ureasi.
Teoria dei meccanismi di reazione dovuta a *C. Ingold*.
Nobel a *T. Svedberg* (Svezia) (Studi sulle dispersioni colloidali mediante l' ultracentrifugazione).

1927. *F. Fischer* e *H. Tropsch* producono benzina dal carbone.
Teoria degli orbitali molecolari dovuta a *F. Hund* e *R.S. Mulliken.*
Nobel a *H.O. Wieland* (Germania) (Struttura degli acidi biliari).

1928. *L.C. Pauling* enuncia le sue teorie sul legame chimico, introducendo i concetti di ibridazione e di mesomeria.
Nobel a *A. Windaus* (Germania) (Studi sugli steroli e loro relazioni con le vitamine).

1929. Sir *A. Fleming* scopre la penicillina.
Nobel a *H. von Euler-Chelpin* (Svezia) e *A. Harden* (UK) (Studi sulla fermentazione degli zuccheri e sull'attività degli enzimi).

1930. *P. Dirac* postula l'esistenza del positrone, scoperto successivamente da C. Anderson nel 1932.
G. Herzberg e *E. Teller* studiano gli spettri dei radicali liberi.
C. V. Raman inventa la spettroscopia che porta il suo nome.

In Gran Bretagna viene prodotta a prima resina sintetica trasparente, il perspex.
F. Dweyer prepara i primi clorofluorocarburi.
J. H. Northop isola tre enzimi proteolitici (pepsina, tripsina e chimotripsina).
Nobel a *H. Fischer* (Germania) (Studi sui pigmenti ematici e delle piante).

1931. *H. Urey* scopre il deuterio.
A.F.J. Butenandt scopre l'androsterone e il progesterone.
Nobel a *F. Bergius* (Germania) e *C. Bosch* (Germania) (Sviluppo di processi chimici ad alta pressione).

1932. *J. Chadwich* scopre il neutrone.
P.A. Fawcett sintetizza il polietene.
Primo elastomero sintetico (neoprene) prodotto da *W.H. Carothers* e *A. Nieuwland*.
Primo sulfamidico (prontosil rosso) prodotto da *G. Domagk*.
Nobel a *I. Langmuir* (USA) (Studi sui fenomeni chimici delle superfici).

1933. *E. Schrödinger* descrive gli orbitali con le equazioni che portano il suo nome.

1934. *E. Fermi* realizza la prima fissione nucleare.
Nobel a *H. C. Urey* (USA).

1935. *H. Heyring* e *M. Polanyi* introducono il concetto di complesso attivato.
H. Yukava postula l'esistenza del mesone, scoperto successivamente da C. Anderson nel 1936.
Studi sul metabolismo da parte di *C.F. Cori* e *Gerty T. Cori* e individuazione dell'estere glucosio-1-fosfato (poi chiamato estere di Cori).
W.M. Stanley isola il virus mosaico del tabacco.
Primo impiego di radioisotopi come traccianti negli studi sul metabolismo, da parte di *R. Schönheimer*.
Nobel a *F. Joliot* (Francia) e *I. Joliot-Curie* (Francia). (Sintesi di elementi radioattivi).

1936. Nobel a *P.J.W. Debye* (Germania) (Studi sul momento dipolare e sulla diffrazione dei raggi X).

1937. *C. Perrier* e *E. G. Segré* producono artificialmente il tecnezio.
Nobel a sir *W. N. Haworth* (UK) (Studi sui carboidrati e sintesi della vitamina C).
Nobel a *P. Karrer* (Svizzera) (Studi sui carotenoidi, sulla flavina e sulle vitamine A e B_2).

1938. *I.I. Rabi* inizia gli studi sulla risonanza magnetica nucleare.

Negli USA viene prodotta la prima fibra sintetica (nylon), da *W.H. Carothers*.
Nobel a *R. Kuhn* (Germania) (Studi sui carotenoidi e sulle vitamine).

1939. *P. Müller* sintetizza il DDT.
Nobel a A. *F. J. Butenandt* (Germania) (Studi sugli ormoni sessuali).
Nobel a *L. Ruzicka* (Svizzera) (Studi sui polimeri e sui terpeni).

1940. *E.M. McMillan* e *P. Abelson* producono artificialmente il primo elemento transuranico, il nettunio.
D.R. Corson, E.G. Segré e K.R. Mackenzie producono artificialmente l'astato.
H.A. Krebs scopre il ciclo metabolico degli acidi tricarbossilici che porta il suo nome.

1941. *G. T. Seaborg* produce il secondo elemento transuranico, il plutonio.
A Chicago entra in funzione la prima pila atomica.
Negli USA vengono prodotti i siliconi.
F.A. Lipmann esegue fondamentali ricerche sul metabolismo.

1943. Negli USA viene prodotta la prima resina sintetica fluorurata, il teflon.
Nobel a *G. de Hevesy* (Ungheria) (Applicazione di radioisotopi come indicatori in processi industriali).

1944. *A. Ghiorso* e *Coll.* (Berkeley, USA) producono artificialmente l'americio.
Nobel a *O. Hahn* (Germania) (Scoperta della fissione nucleare).

1945. Esplode la prima bomba nucleare.
Si diffonde l'uso dell' EDTA come chelante ad opera di *G. K. Schwarzenbach*.
S.A. Waksman scopre la streptomicina.
J.A. Marinsky, *L.E. Glendenin* e *C. DuBois Coryell* producono artificialmente il promezio.
Nobel a *A. I. Virtanen* (Finlandia) (Scoperte nel campo della chimica degli alimenti e sulla loro conservazione).

1946. *H.W. Florey* e *E.B. Chain* sintetizzano la penicillina, a cui seguiranno le sintesi di numerosi antibiotici.
Nobel a J. *H. Northrop* (USA) e *W.M. Stanley* (USA) (Preparazione di enzimi e proteine virali).
Nobel a *J. B. Sumner* (USA) (Studi su metodi per la cristallizzazione di enzimi).

1947. *W.F. Libby* propone l'uso del carbonio 14 per datare i reperti archeologici.
O Hassel e *D. Barton* studiano le conformazioni molecolari degli alcani.
Nobel a sir *R. Robinson* (UK) (Studi sugli alcaloidi).

1948. Nobel a *A. W. K. Tiselius* (Svezia) (Studi sui metodi di elettroforesi e scoperta di proteine del siero).

1949. L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il berchelio.
Nobel a *W. F. Giauque* (USA) (Studi sulla chimica e la termodinamica alle basse temperature).

1950. L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il californio.
Nobel a *O. P. H. Diels* e *K. Alder* (Germania) (Sintesi dei dieni che porta il loro nome.).

1951. Esplode la prima bomba H.
Negli USA viene prodotta la prima fibra poliacrilica (orlon).
In Gran Bretagna viene prodotta la prima fibra poliestere (terylene).
Nobel a *E. M. McMillan* (USA) e *G. T. Seaborg* (USA) (Scoperte nella chimica degli elementi transuranici).

1952. *F.B. Colton* sintetizza il primo contraccettivo per via orale.
Nobel a *A.J.P. Martin* e *R.M.L. Syinge* (UK) Studi sulla cromatografia).

1953. *S.C. Miller* realizza la sintesi di amminoacidi facendo scoccare scintille elettriche in una miscela di metano, idrogeno, ammoniaca e vapore d'acqua.
P. Sanger determina la sequenza degli amminoacidi dell'insulina.
F.A.C. Crick e *J.D. Watson* elaborano la struttura a doppia elica del DNA.
Nobel a *H. Staudinger* (Scoperte nel campo della chimica delle macromolecole).

1954. Nell'URSS entra in funzione la prima centrale termonucleare.
G. Natta produce i primi polimeri stereospecifici.
L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il curio.
Nobel a *L.C. Pauling* (USA) (Studi sulla natura del legame chimico e sulla struttura delle proteine). Lo scienziato riceverà anche il Nobel per la pace nel 1962.

1955. *O. Chamberlain* dimostra l'esistenza dell'antiprotone.
L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il mendelevio.
Nobel a *V. du Vineaud* (USA) (Sintesi di un ormone peptidico, l'ossitocina).

1956. Nobel a *C.N. Hinshelwood* (UK) e *N.N. Semjonov* (Studi sui meccanismi delle reazioni chimiche).

1957. *J. Sheehan* sintetizza la penicillina V.

Nobel a sir *A. R. Todd* (UK) (Studi sui nucleotidi e sui loro coenzimi).

1958. *R. Mössbauer* studia la spettroscopia gamma.
L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il nobelio.
Nobel a *F. Sanger* (Studi sulla struttura delle proteine).

1959. *W. N. Lipscomb* prepara gli idruri di boro.
Nobel a *J. Heyrovky* (Cecoovacchia) (Studi sulla polarografia).

1960. *R. B. Woodward* sintetizza la clorofilla.
Nobel a *W.F. Libby* (USA) (Applicazione del metodo del carbonio-14 nella radiodatazione).

1961. La IUPAC adotta il carbonio 12 come standard per la scala delle masse atomiche.
M. Gell-Mann ipotizza l'esistenza di particelle aventi carica elettrica frazionaria, i quark.
L' *Equipe di Berkeley* produce artificialmente il laurenzio.
Nobel a *M. Calvin* (USA, 1911) (Studi sulla fotosintesi con l' impiego di radioisotopi).

1962. *N. Bartlett* prepara il primo composto di un gas nobile, l' esafluoroplatinato di xeno.
Nobel a *J.C. Kendrew* e *M.F. Perutz* (UK) (Studi sulla struttura delle proteine globulari).

1963. Nobel a *G.Natta* (Italia) e *K. Ziegler* (Germania) (Chimica e tecnologia dei polimeri).

1964. *G.N. Flerow* e *Coll.* (Dubna, URSS) produce l'elemento 104.
Nobel *a D. Crowfoot-Hodgkin* (UK) (Determinazione della struttura di sostanze biologiche per mezzo di raggi X).

1965. Nobel a *R. B. Woodward* (USA) (Sintesi del cortisone e di altri farmaci).

1966. Nobel a *R. S. Mulliken* (USA) (Studi sulla struttura elettronica e sul legame chimico).

1967. L' *Equipe di Dubna* produce l'elemento 105.
Primo software elaborato negli USA per facilitare la sintesi di molecole complesse.
Nobel a *M. Eigen* (Germania), *G. Porter* (UK) e *R.G.W. Norrish* (UK) (Studi sulle reazioni chimiche superveloci).

1968. Prima sintesi di un enzima (RNA-ase) da parte di *M. Merrifield* e *B. Gutte.*
Nobel a *L. Onsager* (USA, Norvegia) (Studi sulla termodinamica dei processi irreversibili).

1969. Viene osservata, nello spazio interstellare, la presenza di una molecola pluriatomica, la formaldeide.
Nobel a *O. Hassel* (Norvegia) e *D. H. Barton* (UK) (Sviluppo del concetto di struttura chimica).

1970. L' *Equipe di Berkeley* produce gli elementi 106 e 108.
H. G. Khorana sintetizza il primo gene.
C. H. Li e *D.A. Yamashiro* sintetizzano l'ormone della ghiandola pituitaria umana.
Nobel a *L. F. Leloir* (Argentina) (Studi sulla biosintesi dei carboidrati).

1971. *R. Woodward* sintetizza la vitamina B_{12}.
Nobel a *G. Herzberg* (Canada) (Studi sulla struttura elettronica e sulla geometria molecolare dei radicali liberi).

1972. Nobel a *C. B. Anfinsen* (USA) (Studi sulle ribonucleasi).
Nobel a *S. Moore* (USA) e *W. H. Stein* (USA) (Studi sul sito attivo della ribonucleasi).

1973. Nobel a *E.O. Fischer* (Germania) e *G. Wilkinson* (UK) (Chimica dei composti organometallici a sandwich).

1974. L' *Equipe di Berkeley* produce gli elementi 106 e 107.
Nobel a *P. J. Flory* (USA) (Chimica-fisica delle macromolecole).

1975. Nobel a *J. W. Cornforth* (UK) (Stereochimica delle reazioni enzimatiche).
Nobel a *V. Prelog* (Svizzera) (Studi sulla stereochimica delle molecole e delle reazioni organiche).

1976. Nobel a *W. N. Lipscomb* (USA) (Studi sulla struttura dei borani).

1977. Nobel a *I. Prigogine* (Belgio) (Studi sulla termodinamica dei processi irreversibili).

1978. Nobel a *P. D. Mitchell* (UK) (Sviluppo della teoria chemiosmotica).

1979. Nobel a *G. Wittig* (Germania) e *H.C. Brown* (USA) (Sintesi di composti organici di fosforo e boro).

1980. Nobel *a P. Berg* (USA) (Studi sulla biochimica degli acidi nucleici, in particolare del DNA ibrido).

Nobel a *W. Gilbert* (USA) e *F. Sanger* (UK) (Determinazione delle sequenze di basi negli acidi nucleici).

1981. Nobel a *K. Fukui* (Giappone) e *R. Hoffmann* (USA) (Teorie sulle reazioni chimiche).

1982. *P. Ambruster* e *Coll.* (Darmstadt, Germania) producono gli elementi 108, 109, 110, 111 e 112.

L' *Equipe di Dubna* produce l'elemento 114.

Nobel a *A. Klug* (UK) (Sviluppo di metodi cristallografici per la determinazione delle strutture delle proteine).

1983. Nobel a *H. Taube* (Canada) (Meccanismi di reazione con trasferimento di elettroni, in particolare nei complessi metallici).

1984. Nobel a *R.B. Merrifield* (USA) (Sintesi di peptidi e proteine).

1985. Nobel a *H. A. Hauptman* (USA) e *J. Karle* (USA) (Sviluppo di metodi per la determinazione delle strutture cristalline).

1986. *J.G. Bednorz* e *K A. Müller* producono superconduttori a base di ossidi sinterizzati.

Nobel a *J.C. Polanyi* (Canada), *D.R. Herschbach* (USA) e *Y.T. Lee* (USA) (Dinamica di processi chimici elementari).

1987. Nobel a *D. J. Cram* (USA), *C. J. Pedersen* (USA) e *J-M. Lehn* (Francia) (Sviluppo di modelli molecolari complessi).

1988. Nobel a *J. Deisenhofer* (Germania), *R. Huber* (Germania) e *H. Michel* (Germania) (Determinazione della struttura 3D in un centro di reazione di fotosintesi).

1989. Nobel a *S. Altman* (Canada) e *T. R. Cech* (USA) (Scoperta delle proprietà catalitiche dell' RNA).

1990. Nobel a *E. J. Corey* (USA) (Sviluppo di nuovi metodi per la sintesi di composti naturali complessi).

1991. Nobel a *R.R. Ernst* (Svizzera) (Sviluppo della risonanza magnetica nucleare).

1992. Nobel a *R. A. Marcus* (USA) (Teorie sul trasferimento di elettroni).

1993. Nobel a *K. B. Mullis* (USA) (Scoperta della reazione a catena della polimerasi).
Nobel a *M. Smith* (Canada) (Sviluppo della mutagenesi di un particolare sito).

1994. Nobel a *G.A. Olah* (USA) (Studi sui carbocationi).

1995. Nobel a *P. Crutzen* (Olanda), *M. Molina* (Messico) e *F. S. Rowland* (USA) (Studi sulla decomposizione dell'ozono atmosferico).

1996. Nobel a *R. F. Curl Jr.* (USA), sir *H. W. Kroto* (UK) e *R. E. Smalley* (USA) (Sintesi dei fullereni).

1997. Nobel a *P. D. Boyer* (USA) e *J. E. Walker* (UK) (Studi sui meccanismi enzimatici nella sitnesi di ATP).
Nobel a *J. C. Skou* (Danimarca) (Studi sugli enzimi trasportatori di ioni).
L' *Equipe di Berkeley* produce gli elementi 116 e 118.
Nobel a *W. Kohn* (USA) (Sviluppo delle teorie sulla densità funzionale).
Nobel a *J.A. Pople* (USA) (Sviluppo di metodi di calcolo nella chimica quantistica).

1999. Nobel a A.H. Zewail (USA) (Dimostrazione della possibilità di osservare il movimento degli atomi in una molecola durante una reazione mediante la tecnica del laser veloce. Studi degli stati di transizione di una reazione chimica con l'uso della spettroscopia a femtosecondi).

2000. Nobel a *A. Heeger* (USA), *A. Mac Diarmid* (USA) e *H. Shirakawa* (Giappone) (Sviluppo degli studi sui polimeri drogati conduttori, in particolare sul polietino).

2001. Nobel a *W. S. Knowles* (USA) e *K. B. Sharpless* (USA) (Studi sulle reazioni di ossidazione catalizzate chiralmente).
Nobel a *R. Noyori* (Giappone) (Studi sulle reazioni di idrogenazione catalizzate chiralmente).

2002. Nobel a *J. B. Fenn* (USA) e *K. Tanaka* (Giappone) (Sviluppo degli studi sulla spettrometria di massa di macromolecole biologiche).

2003. Nobel a *K. Wüthrich* (Svizzera) (Sviluppi della spettroscopia NMR nella determinazione della struttura tridimensionale di macromolecole biologiche.

Nobel a *P. Agre* (USA) (Scoperte sui canali nelle membrane cellulari) e a *R. MacKinnon* (USA) (Studi sulla struttura e l'attività dei canali ionici).

2004. Nobel a *A. Ciechanover* (Israele 1947), *A. Hershko* (Israele) e *I. Rose* (USA) (Studi sul decadimento regolato delle proteine).

2005. Nobel a *Y. Chauvin* (Francia), *R. H. Grubbs* (USA) e *R. R. Schrock* (USA) (Studi sulle reazioni di metatesi in chimica organica).

R. Prima ha citato Primo Levi: vi sono chimici che si sono distinti anche fuori dal loro campo?

D. Sì. Le cito quelli di cui sono a conoscenza. Il nome che si presenta subito alla mente è quello di *Aleksandr Porfirevic Borodin,* vissuto nella seconda metà del 1800, discepolo di Mendeleev e professore di chimica all'Accademia di medicina di Pietroburgo. E' famoso non tanto per i suoi lavori di chimica organica ma per aver composto tre sinfonie (l'andante della Sinfonia n. 2 - la conoscerà, risentiamola qualche volta insieme - raggiunge vette brahmsiane), il *Principe Igor* e lo schizzo sinfonico *Nelle steppe dell'Asia centrale*.

Era un chimico di fama internazionale, anche per i suoi studi sulla fermentazione acetonbutilica, il primo presidente dello Stato di Israele, *Chaim Weizmann.*

Un altro chimico, laureato anche in fisica e in medicina, era *Isaac Asimov* (chi non conosce le sue tre leggi della robotica?). Dotato di autoironia scrisse: «Talvolta mi accusano di essere uno scienziato. Non posso negarlo perchè sono dottore in chimica e professore di biochimica, ma è tutto qui [...] Anche quando facevo il chimico professionista non ho praticamente combinato nulla».

Era laureato in chimica il Nobel per la Letteratura 1981 *Elias Canetti* (1905-1994). Ha un diploma di tecnico chimico il card. *Jorge Bergoglio*, arcivescovo di Buenos Aires, noto al pubblico come «rivale» del card. Joseph Ratzinger nel conclave del 2005. E' un perito chimico il comico *Paolo Rossi*.

Gianni Fochi, professore alla *Normale* di Pisa, ricercatore e noto divulgatore scientifico, è anche pittore; nel suo sito internet definisce con

humour l' attività artistica «una mia debolezza». I suoi quadri, ispirati a soggetti danteschi, carducciani, religiosi e altri, esposti in varie mostre sono apprezzati dai critici e dal pubblico.

Era un piccolo industriale chimico (ausiliari tessili) il dottor *Aldo Garzanti,* prima di rilevare, nel 1938, la «Treves», trasformandola con gli anni, insieme al figlio Livio, nella prestigiosa Casa Editrice che porta il suo nome.

Un chimico colorista, *Franco Brunello*, autore di un monumentale saggio («L'arte della tintura nella storia dell' umanità»), è noto anche per una raccolta di disegni legati ad una esperienza vissuta nei campi di concentramento nazisti.

Un altro chimico, *Eugenio Bertorelle*, ha ricevuto vari premi in mostre d'arte per le sue sculture in oro create per via elettrolitica.

Il poeta *Dino Campana*, autore dei Canti Orfici, fu studente nella facoltà di chimica dell' Università di Bologna.

Erano chimici l'on. *Michele Giua*, padre costituente; *Umberto Ceva*, uno dei fondatori del Partito d'Azione e *Primo Levi.* Ricordate? «Voi che vivete sicuri / Nelle vostre tiepide case, / Voi che trovate tornando a sera / Il cibo caldo e visi amici: / Considerate se questo è un uomo». Primo Levi parla di chimica ne «Il sistema periodico», contenente anche gustosi ritratti di personaggi incontrati nella sua breve attività professionale, come il Commendatore («A quel tempo ero talmente giovane da pensare ancora che fosse possibile fare mutare idea ad un superiore»), l'aiutante tecnico che parlava di tintura *d'odio* e cloruro *demonio* e il fabbricante di rossetti per labbra che chiamava *adelaide* l'aldeide benzoica e *anellina* l'anilina.

Primo ministro della Repubblica Cinese di Taiwan è stato *Yuan-Tseh Lee*, Nobel per la chimica 1986. E' professore universitario di chimica l'ex-ministro *Gianni De Michelis.*

Tutti i chimici conoscono un divertente libro, *Chimica in versi*, del mancato chimico ma giornalista, poeta e commediografo *Alberto Cavaliere.*

Si è verificato anche il caso contrario: letterati amanti della chimica, tra cui spicca Wolfgang Goethe, a cui Gianni Fochi dedica un intero capitolo nel suo «Il segreto della chimica», di cui si consiglia vivamente la lettura a chi considera questa scienza - si legge nella prefazione - con «noia

e fastidio, come succede in genere per le cose difficili che si è costretti ad imparare più o meno a memoria».

R. Quali sono le più importanti industrie chimiche?

D. Sono relativamente poche e costituiscono dei veri colossi che producono, oltre a sostanze chimiche di base quali acido solforico, sodio idrossido, sodio carbonato, ammoniaca, anilina, fenolo e moltissime altre, anche farmaci, coloranti, plastomeri, fibre sintetiche, fertilizzanti, pesticidi, detergenti, ecc.

Le più importanti multinazionali (in parentesi la Nazione di origine) sono: Du Pont de Nemours, American Cyanamid, Dow Chemical, Monsanto, Exxon (USA); Hoechst, Bayer, BASF, Merck (Germania); Ciba-Geigy, Sandoz, Roche (Svizzera); Mitsubishi (Giappone); Rhone Poulenc (Francia); ICI, BP (Gran Bretagna); Shell (Olanda); Solvay (Belgio), ENIchem (Italia).

R. Scorrendo vecchi testi ho incontrato, quale produttrice di numerose sostanze, una società IG. Di che azienda si tratta?

D. Non era un' Azienda. La IG Farbenindustrie (IG = Interessengemeinschaft, comunità di interessi) costituì, dal 1925 fino alla sconfitta della Germania nella seconda guerra mondiale, un colossale trust, poi smembrato, tra AGFA (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation), Anorgana, Farbenfabriken Bayer, BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik), Böhme Fettchemie, Cassella Farbwercke, Griesheim Elektron, Farbwerke Meister Lucius & Brüning (diventerà Hoechst), Kalle e Co., Offenbach e Rohm & Haas.

R. La Società Montecatini deve il nome all'omonima cittadina termale in provincia di Pistoia?

D. No. La Montecatini (poi Montedison, Enimont, Ausimont, Monteshell, Tecnimont, Syremont e altre) è stata costituita a Firenze, nel 1888, come «Società anonima delle miniere di Montecatini», capitale due

milioni di lire, per la coltivazione di una miniera di rame in un borgo della provincia di Pisa, Montecatini in Val di Cecina.

E' curiosa è l'origine del nome di un' altra industria chimica italiana, la SNIA Viscosa (Società nazionale industrie applicazioni viscosa), nata nel 1922 come «Società di navigazione italo-americana», subendo poi una vistosa metamorfosi.

5.1. Atomi

R. In una storia a fumetti di Carl Barks, Archimede Pitagorico riflette: «Strano che le molte cose che costituiscono le persone siano anche la base per piante, insetti e coperchi di pentole! E' solo questione di come mettere insieme queste cose!». E' fantascienza?

D. No. Inizierò con un esempio. Frantumiamo un pezzettino di zolfo in un mortaio, riducendolo in polvere finissima. Un granello di questa polvere sarà ancora visibile con una lente o con il microscopio. Immaginiamo di possedere attrezzi che ci consentano di suddividere ulteriormente il granello: dove arriveremo? A numerosissime particelle piccolissime non più divisibili «meccanicamente», gli **atomi** di zolfo.

R. Un atomo si può definire una particella indivisibile?

D. No, anche se il nome significa proprio indivisibile (dal greco *témnein*, dividere). Lo si credeva prima che il fisico inglese *J.J. Thomson*, *lord Kelvin* (1824-1907) proponesse un modello di atomo costituito a sua volta da particelle ancora più piccole.

Un atomo è una unità di materia, un sistema costituito «da un singolo nucleo e da elettroni in numero uguale a quello dei protoni del nucleo stesso» (UNI 7267). Intorno al nucleo, avente carica positiva per la presenza di **protoni** (p) (dal greco *prôtos*, primo), sciamano particelle aventi carica negativa, gli **elettroni** (e). L'atomo è la più piccola unità caratterizzante un elemento chimico.

Nel nucleo di tutti gli atomi (idrogeno 1 escluso) vi sono anche particelle elettricamente neutre, i **neutroni**.

In ogni atomo, il numero dei protoni è uguale a quello degli elettroni, per cui gli atomi sono sistemi elettricamente neutri.

Quanto siano piccoli gli atomi si può dedurlo dal seguente esempio, dovuto a T. Jervis.

Se si potesse ingrandire un atomo di argento fino alle dimensioni di una palla da biliardo, questo atomo diventerebbe simile ad una gigantesca sfera avente un diametro di circa 1500 m.

R. Ha usato il termine *sistema*; che cosa significa?

D. Una definizione di sistema è dovuta al matematico italiano *Ugo Amaldi* (1875-1957, padre del più famoso *Edoardo*): «un *sistema* è un insieme di oggetti che si possono considerare, per semplificare, racchiusi in un contenitore di cellophane sottile, quasi inesistente». Ciò che si trova al di fuori del sistema oggetto di studio è detto *intorno*. Ma torniamo agli atomi.

Protoni e neutroni si trovano nel nucleo centrale dell'atomo, intorno al quale «sciamano» gli elettroni. Anche i protoni e i neutroni sono costituiti da particelle ancora più piccole, i *quark*, come vedremo in seguito. Non occupiamoci per il momento dei neutroni.

I protoni sono particelle la cui massa è incredibilmente piccola: la massa del protone è $1{,}672 \cdot 10^{-24}$ g. Gli elettroni sono molto più piccoli: la massa di un elettrone è $9{,}107 \cdot 10^{-28}$ g, circa 1836 volte più piccola di quella del protone.

R. I protoni sono tutti uguali tra loro?

D. Sì. Nell'intero universo non è possibile distinguere un protone da un altro: hanno tutti la medesima massa e la medesima carica elettrica. Ciò vale per gli elettroni, i neutroni e le altre particelle subatomiche. Tutto ciò che ci circonda (e noi stessi) appare terribilmente complesso, e lo è; tuttavia, è costituito da pochi tipi di particelle perfettamente uguali tra loro.

Quasi tutta la massa di un atomo è concentrata nel nucleo. Così ad esempio, la massa di 1 cm^3 di oro è 19,3 g; quella di 1 cm^3 di nuclei di atomi di oro sarebbe superiore a tre milioni di tonnellate.

R. Che cosa c'è tra il nucleo e gli elettroni?

D. Nulla. La materia che i nostri sensi percepiscono è straordinariamente vuota.

I. Asimov propone i seguenti esempi. Il diametro di un nucleo atomico è dell'ordine di 10^{-12} mm, circa 1/100 000 del diametro di un atomo. Se gli atomi presenti in un determinato volume di materia potessero essere stretti, schiacciati così fortemente da provocare l'eliminazione degli elettroni periferici, i nuclei finirebbero per affastellarsi e il volume di materia potrebbe ridursi a circa 1/100 000 di quello originale. Se tutta la Terra fosse compressa in modo da diventare una sfera di soli nuclei atomici, il suo diametro si ridurrebbe a circa 120 m.

R. E' possibile vedere gli atomi?

D. La massa dell'atomo più piccolo (quello dell' idrogeno) è dell'ordine di 10^{-24} g mentre la massa dell'atomo più grande tra quelli esistenti in natura (quello dell' uranio), è dell'ordine di 10^{-22} g. Scrivendoli con tutti gli zeri questi numeri fanno una certa impressione e sono fuori da ogni paragone con oggetti familiari al punto che, ancora nei primi anni del Novecento, uno scienziato come il chimico tedesco *Wilhelm Ostwald* (1853-1932) credeva che gli atomi fossero astrazioni matematiche, utili soltanto per spiegare alcuni fenomeni. Nel 1995, lo statunitense *Erwin Müller*, con il suo microscopio ionico ad emissione di campo, riuscì a «strappare» degli atomi della punta di un ago sottilissimo ottenendo, su uno schermo fluorescente, una immagine ingrandita, in cui gli atomi apparvero come puntini luminosi.

I protoni e gli elettroni, pur avendo massa diversa, hanno *uguale carica elettrica*, positiva i primi, negativa i secondi. E qui mi aspetto una domanda… .

R. Eccola: che cosa si intende per carica elettrica?

D. Qui ti volevo. Ha scritto *Isaac Asimov*: «Sappiamo come si comporta e come misurare le proprietà di una carica elettrica ma non sappiamo che cosa sia». Ed il pittore *Wasilij Kandinskij*: «Sull'arte e l'elettricità grava lo stesso mistero: si ignora quello che sono».

L'unità di misura SI della carica elettrica è il *coulomb* (C) (in onore del fisico francese F.A. de Coulomb, 1736-1806). La carica elettrica del protone, e dell' elettrone, è $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C.

R. Quindi, gli atomi possiedono una carica elettrica?

D. No, un atomo è elettricamente neutro perché contiene lo stesso numero di protoni e di elettroni. Si conoscono, almeno finora, centodiciotto «tipi» di atomi, diversi tra loro per il diverso *numero atomico*, a cui corrispondono altrettanti *elementi chimici.*

Il **numero atomico** (*Z*) di un atomo è il numero di protoni presenti nel nucleo di quell' atomo, a cui corrispondono altrettanti elettroni. Quando è necessario, il numero atomico si scrive in basso a sinistra del simbolo dell'elemento; es: ${}_{1}H$, ${}_{8}O$, ${}_{94}Pu$.

Il numero atomico dell'atomo di carbonio è $Z = 6$. Ciò significa che…

R. …nel nucleo dell'atomo di carbonio vi sono 6 protoni e intorno sciamano 6 elettroni.

D. Nel nucleo di tutti gli atomi (idrogeno 1 escluso) sono presenti anche particelle prive di carica elettrica, cioè elettricamente neutre, dette appunto **neutroni**. La massa del neutrone è un poco più alta di quella del protone, $1{,}672\ 47 \cdot 10^{-24}$ g.

Protoni e neutroni, trovandosi soltanto nel nucleo degli atomi, vengono detti **nucleoni**.

Il **numero di massa** (*A*) è il *numero dei nucleoni* presenti nel nucleo di un atomo; quindi, $A = Z + N$, dove N è il numero dei neutroni. Quando è necessario, il numero di massa si scrive in alto a sinistra del simbolo dell'elemento; es.: ${}^{3}H$, ${}^{238}U$.

Si denominano **nuclidi** le specie atomiche di cui si conoscono il numero atomico e il numero di massa.

R. Numero atomico e numero di massa costituiscono quindi una specie di «codice fiscale» di un atomo.

D. Proprio così. Il numero di massa di un atomo di iodio è $A = 127$. Ciò significa che nel nucleo di questo atomo vi sono: a) 127 nucleoni. b) 127 neutroni.

R. La risposta esatta è a): vi sono 127 tra protoni e neutroni, cioè 127 nucleoni.

5.2. Elementi chimici

R. Un elemento chimico si può definire…

D. Un elemento chimico, o semplicemente **elemento**, è una sostanza costituita da atomi aventi tutti lo stesso numero atomico.

Ad ogni elemento è stato assegnato un nome e un simbolo.

R. Qual è l'origine dei nomi degli elementi chimici?

D. Alcuni nomi (oro, rame, argento, stagno, piombo, ecc.) sono molto antichi. Altri sono tratti, come quelli di pianeti e satelliti omonimi, dalle mitologie greca, romana e nordica (uranio, cerio, vanadio, ecc.); molti derivano da quelli di scienziati (fermio, curio, mendelevio, ecc.). Alcuni elementi prendono il nome dal colore di righe del loro spettro di emissione (es: rubidio, cesio); altri hanno nomi «geografici» (americio, renio, afnio, lutezio, ecc.)

R. Scorrendo la tavola periodica, ho notato che i simboli di alcuni elementi non corrispondono al nome italiano.

D. I *simboli* degli elementi sono abbreviazioni dei loro nomi latini o latinizzati. Così ad esempio, il simbolo dell'oro è Au (da *aurum*), quello del curio è Cm (da *curium*) e quello del rame Cu (da *cuprum*). Alcuni termini scientifici derivano, anzichè dal nome dell'elemento, dal simbolo. Così ad esempio, in fisiologia, le concentrazioni dello ione potassio (K) e dello ione sodio (Na) sono dette *kaliemia* e *natremia*.

R. Scorrendo giornali e riviste mi sono imbattuto in espressioni come «lampade al neon», «saldatura ad argon», «il radon è presente nelle nostre cantine». A quali sostanze si allude?

D. Agli elementi chimici *neo, argo* e *rado,* scritti nella forma latinizzata usata nella lingua inglese. Si incontrano talvolta anche *fluorina, clorina, bromina, iodina, astatina, nitrogeno, silicone,* traduzioni maccheroniche dall'inglese di fluoro, cloro, bromo, iodio, astato, azoto, silicio.

R. In un testo italiano di chimica analitica si parla del ferron. Si tratta di un refuso o di un termine straniero?

D. Chi non si occupa di analisi chimica si imbatte talvolta in nomi che sembrano traduzioni in veneziano di quelli di noti elementi chimici: aluminon, cadion, cupron, ferron, magneson, zincon e simili. «Sotoportego del Magneson», «Rio terrà Cupron»: suonano bene.

Si tratta di reagenti organici, in genere coloranti dai nomi lunghi e complessi, specifici per la ricerca dei cationi alluminio, cadmio, rame, ferro, magnesio, zinco, ecc.

R. In un vecchio testo si accenna ad un elemento *columbio*, simbolo Cb, introvabile nella tavola periodica di Mendeleev. Di quale elemento si tratta?

D. Il nome di alcuni elementi è cambiato nel corso del tempo; columbio è l'antico nome del niobio, scoperto, insieme al tantalio, nel minerale columbite.

Tab 5/2. Nomi desueti di alcuni elementi.

		ora
alabamio	da Alabama, USA	astato
aldebaranio	da una stella	tulio
attino	da attinio	rado 219
brevio	dalla vita breve	protoattinio
cassiopeo	da una costellazione	lutezio
celtio	dai Celti	lutezio
emanazione	prodotto da altri elementi	rado

eritronio	dai sali rossi	vanadio
florenzio	da Firenze	promezio
glucinio	dal sapore dolce dei suoi sali	berillio
illinio	da Illinois, USA	promezio
ionio	ionizzante	torio 230
masurio	da Masuria, regione polacca	tecnezio
toro	da torio	rado 220
virginio	da Virginia, USA	francio

In passato furono commessi anche errori. Il cloro, prodotto dal chimico svedese C. W. Scheele nel 1774, fu ritenuto un composto e chiamato acido ossimuriatico (dal latino *muria*, salamoia); ancor oggi qualcuno chiama acido muriatico l'acido cloridrico. Soltanto nel 1810 il chimico inglese sir Humphry Davy comprese trattarsi di un elemento.

Il tellurio fu ritenuto una lega di antimonio e bismuto fino a quando, nel 1792, J. F. Müller von Reichenstein dimostrò che nè l'uno nè l'altro dei due elementi erano presenti ma che si trattava di un nuovo elemento, che chiamò metallum problematicum.

La scoperta dell'elemento n. 23 fu comunicata, nel 1801, da A. M. Del Rio, dell'università di Città del Messico, che lo chiamò eritronio. Successivamente, Del Rio ritrattò l'affermazione. Nel 1830, lo svedese N.G. Sefström stabilì che Del Rio aveva ragione ma l'elemento fu chiamato vanadio.

Nel 1827, il russo H. Osann annunciò la scoperta di tre elementi simili al platino, che chiamò pluranio, rutenio e polinio. Nel 1844, il tedesco K. Klaus dimostrò che si trattava di un solo elemento, il rutenio.

Nel 1844, il tedesco H. Rose, a cui si deve la distinzione tra niobio e tantalio, fino allora considerati un unico elemento, ritenne di aver isolato, dai minerali tantalite e columbite, un terzo elemento che chiamò pelopio. Si trattava sempre del niobio. Sempre nel XIX secolo, neodimio e praseodimio furono ritenuti in un primo tempo un unico elemento (didimio).

Alcune righe dello spettro fecero credere alla presenza, nelle stelle, di elementi che furono chiamati protoidrogeno, asterio, nebulio e geocoronio. Si capì in seguito che si trattava di idrogeno ed elio ionizzati.

Da questo momento, terremo sempre sulla scrivania la tavola periodica di Mendeleev. Diamole una prima occhiata, senza entrare in particolari; in essa:

* Gli elementi sono elencati *in ordine crescente di numero atomico.*

* Le colonne (*gruppi*) sono diciotto; in ciascuna trovano posto elementi dalle proprietà fisiche e chimiche simili.

* Le righe (*periodi*) sono sette e vedremo più avanti il loro significato.

* *Idrogeno*. E' posto in testa al primo gruppo ma, per la particolare costituzione del suo atomo (1 protone, 1 elettrone) costituisce un caso a sè.

* Gli elementi delle prime due colonne (idrogeno escluso), sono i veri *metalli*. Gli elementi del gruppo 1 sono detti *metalli alcalini*; gli elementi del gruppo 2, *metalli alcalino-terrosi*.

R. Sembra il nome di un sestetto rock-techno-metallaro.

D. Infatti, il quarto elemento del gruppo 2 porta un nome simile a quello, usatissimo anche se volgare, per indicare una persona sciocca.

* Nell' ultima colonna trovano posto sei elementi detti *gas nobili* perchè hanno scarsa tendenza a formare composti tra loro e con altri elementi.

* Nella parte centrale (gruppi dal 3d al 12 d) si trovano i *metalli di transizione.*

* Nel triangolo delimitato dai gas nobili e dalla scaletta che porta dall' alto in basso verso destra si trovano elementi detti *non metalli*. Un tempo venivano chiamati *metalloidi*, ma il termine è improprio perché significa «simile ad un metallo», il che non è vero. Il confine indicato dalla scaletta non è netto: *boro*, *silicio, germanio, arsenico, antimonio e tellurio*, per alcune particolari proprietà, sono detti *semimetalli*.

* In particolare, gli elementi del gruppo 17 si chiamano *alogeni*; quelli del gruppo 16, *calcogeni*; il gruppo 15 viene detto *gruppo dell'azoto* e il gruppo 14, *gruppo del carbonio*.

* Due serie di elementi, detti rispettivamente *lantanoidi* (dal 58 al 71) e *attinoidi* (dal 90 al 103) sono collocati fuori dalla tavola periodica, per il motivo che vedremo.

Alcuni elementi, come ad esempio l'ossigeno e il silicio, si trovano in natura in grande quantità. Altri, come l'oro, il mercurio, l'argento, sono presenti in quantità molto piccola.

Percentuale stimata degli elementi nella litosfera: ossigeno, 46,6 %; silicio, 27,7 %; alluminio, 8,1 %; ferro, 5 %; calcio, 3,6 %; sodio, 2,8 %; potassio, 2,6 %; magnesio, 2,1 %. Seguono, in ordine decrescente: Ti, H, P, Mn (> 1 %); F, S, Sr, Ba, C, Cl, Cr, Zr, Rb, V (0,1÷0,01 %); W, Ce, Pb, Co, B (0,01-0,001 %); Mo, Sn, Br, As, Be, Ge (10^{-3}÷10^{-4} %); Se, Cs, Nb, Sb, Pt, U, Cd (10^{-4}÷10^{-5} %); I, Os, Pd, Ag, Bi, Hg, Ir, Au (10^{-5}÷10^{-6} %).

Percentuale degli elementi nel corpo umano: ossigeno, oltre 62 %; carbonio, più del 21 %; idrogeno, quasi il 10 %; azoto, più del 3 %; calcio, oltre l'1 %; P, S, Na, K, Mg, Cl, piccole quantità; Fe, F, Zn, Br, Si, Cu, I, Mn, minime quantità; Co, Mo, Se, Sn, V, tracce.

TAVOLA PERIODICA DI MENDELEEV (2004)

1	*2*	*3d*	*4d*	*5d*	*6d*	*7d*	*8d*	*9d*	*10d*	*11d*	*12d*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*	*18*
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	89 **Ac**	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113	114 Uuq	115	116 Uuh	117	118 Uuo

58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
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**

Ora mi dica: quanti elettroni sono presenti nell'atomo di vanadio?

R. Nella tavola periodica questo elemento occupa la casella 23; l'atomo di vanadio contiene perciò 23 elettroni (e, nel suo nucleo, 23 protoni).

D. Un'altra domanda: se un atomo di vanadio potesse perdere oppure acquistare un protone che cosa diventerebbe?

R. Nel primo caso si trasformerebbe in titanio (Z = 22) e nel secondo in cromo (Z = 24).

E' quindi possibile (come credevano gli alchimisti quando tentavano la trasmutazione di un metallo «vile» in oro) trasformare un elemento in un altro?

D. Con una reazione chimica è impossibile; è fattibile attraverso una reazione nucleare, come vedremo. Bene, ora parliamo di **molecole di un elemento**, sistemi costituiti dall'unione di due o più atomi di un elemento. Si rappresentano con formule in cui, in pedice al simbolo, è indicato il numero degli atomi che le costituiscono.

Esempi. a) L'idrogeno, l'azoto e il cloro si trovano in natura sotto forma di molecole biatomiche H_2, N_2 e F_2.
b) L'ossigeno si trova in natura sotto forma di molecole biatomiche O_2 e triatomiche O_3. Il primo (*diossigeno*) è l'ossigeno dell'aria; il secondo (*triossigeno* o *ozono*) si forma dall'ossigeno dell'aria per azione di scariche elettriche o di radiazioni.
c) Il fosforo forma molecole tetratomiche P_4 e lo zolfo molecole octatomiche S_8.

Che cosa rappresentano le seguenti formule: $3H_2$, $5O_2$?

R. Tre molecole di idrogeno e cinque molecole di ossigeno.

5.3. Isotopi.

D. Si dicono *nuclidi isotopi* (o semplicemente *isotopi*) due o più nuclidi aventi il *medesimo numero atomico* (stesso numero di protoni) ma *diverso numero di massa* (diverso numero di neutroni).

In maggioranza, gli elementi naturali sono miscele di isotopi. Il termine isotopo deriva dal greco *ísos*, uguale, e *tópos*, luogo; significa quindi *«nello stesso luogo»*; infatti, gli isotopi di un elemento occupano la stessa casella nella tavola periodica di Mendeleev per cui la tavola non fornisce informazioni sulla loro esistenza e sulla loro natura; nei Manuali, gli isotopi si trovano elencati in lunghe tabelle.

Esempi. a) Si conoscono tre nuclidi dell'idrogeno: *l'idrogeno 1* o pròzio (^1H), *l'idrogeno 2* o *deuterio* (^2H e anche D) e *l'idrogeno 3* o *trizio* (^3H e anche T). Contengono rispettivamente 0 neutroni, (2 – 1) = 1 neutrone e (3 – 1) = 2 neutroni.
b) Vi sono cinque isotopi del carbonio, ^{10}C, ^{11}C, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C, aventi tutti $Z = 6$ ma numeri di massa rispettivamente 10, 11, 12, 13, 14.

Alcuni nuclidi, i *radionuclidi* o *isotopi radioattivi*, sono instabili, si disintegrano spontaneamente e li incontreremo in seguito. Il nuclide naturale più pesante stabile è il bismuto 209 ($^{209}_{83}$Bi); tutti i nuclidi aventi Z > 92 sono instabili. Non si conoscono isotopi stabili del *tecnezio* Tc (*Z* = 43) e del *promezio* Pm (*Z* = 61); questi due elementi non si trovano in natura.

Ora risponda: il numero atomico del ferro è *Z* = 26. Il simbolo ^{55}Fe rappresenta un atomo di ferro contenente: a) 26 protoni e 55 neutroni. b) 26 protoni e 29 neutroni.

R. La risposta esatta è la seconda: 55 nucleoni - 26 protoni = 29 neutroni.

D. Il simbolo di un elemento E è $^{52}_{24}$E. Di quale isotopo di elemento si tratta? Quanti neutroni contiene il nucleo di questo isotopo?

R. Poichè *Z* = 24 l'elemento non può essere che l'isotopo 52 del cromo, contenente 52 - 24 = 28 neutroni.

D. La carica elettrica del nucleo di un atomo di wolframio 184, contenente 74 protoni e 110 neutroni è: Zero? 184? + 74? - 74?

R. E' + 74.

D. Si definisce **abbondanza isotopica** il «rapporto percentuale, in una miscela di isotopi di un elemento, tra il numero di atomi di un particolare isotopo ed il numero totale degli atomi dell'elemento» (UNI 7267).

Esempi. a) L' abbondanza isotopica dello zolfo naturale è la seguente: 95 % di ^{32}S; 0,7 % di ^{33}S; 4,2 % di ^{34}S.
b) L'abbondanza isotopica dell'uranio naturale è la seguente: 99,28 % di ^{238}U e soltanto 0,72 % di ^{235}U.

Alcuni elementi naturali sono costituiti da un solo tipo di nuclide. Sono elementi *mononuclidici* alluminio, arsenico, berillio, bismuto,

cobalto, cesio, fluoro, fosforo, iodio, ittrio, manganese, niobio, olmio, oro, praseodimio, rodio, scandio, sodio, terbio, tulio.

6. COMPOSTI CHIMICI

D. Gli elementi chimici sono un centinaio; in maggioranza, le sostanze naturali e artificiali sono **composti chimici,** sistemi costituiti dall'unione di due o più atomi di *elementi diversi*.

R. Il 12 giugno 1996 un quotidiano titolava: «Scoperte molecole di aceto in un asteroide». L'aceto è dunque un composto chimico?

D. No. E' una soluzione acquosa di vari composti chimici, tra cui l'acido acetico.

Il numero dei composti chimici è sterminato; vi sono composti *binari, ternari, quaternari, quinari*,... cioè costituiti rispettivamente da due, tre, quattro, cinque,... elementi diversi.

Soltanto i composti del carbonio con pochi altri elementi (particolarmente idrogeno, ossigeno e azoto) sono *milioni* e di essi si occupa una branca della chimica, la *chimica organica*.

I composti chimici possono classificare in *organici* (composti del carbonio) e *inorganici* (composti di tutti gli altri elementi, in cui sono però compresi gli ossidi del carbonio e i carbonati).

6.1. Leggi di Proust e di Dalton

D. *Ogni composto possiede una composizione definita e costante, indipendentemente dal modo in cui viene ottenuto*. E' questa la *legge delle proporzioni definite,* dovuta al chimico francese Joseph Louis Proust (1754-1826).

Esempio 1. Analizzando il ghiaccio, l'acqua meteorica, l'acqua ottenuta per combustione dell'idrogeno, l'acqua che si forma in una reazione chimica qualsiasi, si trovano sempre gli stessi risultati: 11,11 % di idrogeno e 88,9 % di ossigeno.
Esempio 2. Un composto tra rame e ossigeno, l'ossido di rame, può essere ottenuto per combustione del rame in ossigeno e per riscaldamento di alcuni composti del rame, quali idrossido, carbonato, nitrato di rame. In tutti i casi le percentuali di rame e di ossigeno nel composto sono definite e costanti.

Quando due elementi formano più di un composto, le masse di un elemento che si uniscono con una medesima massa dell'altro, sono espresse con numeri interi. Questa è la *legge delle proporzioni multiple*, dovuta al chimico inglese John Dalton (1766-1844).

R. Questo nome mi ricorda qualcosa ...

D. Dalton descrisse l'anomalia visiva (incapacità di distinguere certi colori) di cui era affetto e che fu poi chiamata daltonismo.

Esempio. Il carbonio forma due composti con l'ossigeno, il monossido di carbonio (contenente il 42,9 % di carbonio e il 57,1 % di ossigeno) e il diossido di carbonio (contenente il 27,3 % di carbonio e il 72,7 % di ossigeno). Di conseguenza, per una massa unitaria di carbonio, nell'ossido di carbonio vi sono 57,1/42,9 = 1,33 parti in massa di ossigeno e nel diossido di carbonio vi sono 72,7/27,3 = 2,66 parti in massa di ossigeno. Il rapporto 2,66/1,33 = 2 è un numero intero.

Ogni composto si rappresenta con una *formula chimica*, in cui il numero di atomi che la compongono è indicato in pedice ai simboli degli elementi. Così ad esempio, H_2O è la formula dell' acqua, un composto binario costituito da 2 atomi di idrogeno uniti ad 1 atomo di ossigeno; $C_{12}H_{22}O_{11}$ è la formula di saccarosio, il comune zucchero di barbabietola o di canna, un composto ternario costituito da 12 atomi di carbonio, 22 atomi di idrogeno e 11 atomi di ossigeno; $CaHPO_4$ è la formula del calcio idrogenofosfato, un composto quaternario costituito da 1 atomo di calcio, 1 atomo di idrogeno, 1 atomo di fosforo e 4 atomi di ossigeno.

Le leggi di Proust e Dalton, formulate partendo dai dati sperimentali prima che si conoscesse la struttura atomica della materia, oggi risultano ovvie: nell' ossido di carbonio (formula CO), ad ogni atomo di carbonio è legato un atomo di ossigeno mentre nel diossido di carbonio (formula CO_2) ad ogni atomo di carbonio sono legati due atomi di ossigeno.

R. Ho letto da qualche parte che le leggi di Proust e di Dalton non sono valide per tutti i composti chimici. Conferma?

D. Sì. Esistono alcuni ossidi e solfuri metallici, detti *berthollidi* (dal chimico francese Claude Louis Berthollet, 1748-1822, che non credeva nella legge di Proust) e anche *non daltonidi*, non aventi composizione costante ma variabile entro un intervallo ristretto. Così ad esempio, l'ossido di titanio, rappresentato usualmente con la formula TiO, è un berthollide e la sua composizione oscilla tra $Ti_{0,75}O$ e $TiO_{0,69}$; il rame(I) solfuro è un berthollide la cui composizione oscilla tra $Cu_{1,7}S$ e Cu_2S. Quando non si conosce la composizione di un berthollide, si scrive la formula preceduta dal segno «circa», come ad esempio ~MoC_2.

R. A piccole differenze tra le formule di due composti corrispondono altrettante piccole differenze tra le loro proprietà?

D. No. Così ad esempio, l' ossido di cromo(III), Cr_2O_3, è una polvere verde, abrasiva, insolubile in acqua e inattaccabile dagli acidi; l'ossido di cromo(VI), CrO_3, diverso dal primo contenendo un atomo di cromo in meno, è invece una sostanza cristallina rossa molto solubile in acqua.

R. Sono grandi o piccole le differenze tra un elemento ed un suo composto?

D. Grandissime. Pensi all'acqua: alla temperatura ambiente è liquida ma i due elementi che la compongono, l'idrogeno e l'ossigeno, alla temperatura ambiente sono gassosi. Pensi al comune sale con cui usiamo condire i cibi: è un solido cristallino ma i due elementi che lo compongono sono il sodio (un metallo che non si trova in una ferramenta e che reagisce violentemente con l'acqua) ed il cloro, gas giallo verdastro, tossico.

R. Come si denominano i composti chimici?

D. L'argomento è complesso. Il chimico si trova ogni giorno a combattere con decine di sostanze e formulazioni, sommerso in un mare di libri, riviste, opuscoli, cataloghi, siti Internet, in cui una sostanza è indicata con due o più nomi. Un caso limite è quello del composto N_2O il quale era, ed è ancora, chiamato protossido di azoto, ossido nitroso, ossidulo di azoto, anidride iponitrosa, monossido di azoto, gas esilarante. Per mettere ordine

in questa giungla di nomi, la IUPAC (*International union of pure and applied chemistry*) tenta, fin dal 1921, con la istituzione della Commissione per la nomenclatura chimica, di stabilire norme, ancor oggi a molti sconosciute o, se note, non applicate soltanto per inerzia o per pigrizia.

Alcune classi di composti sono caratterizzate da un particolare suffisso. Così ad esempio, il sodio cloruro è un composto binario tra sodio e cloro; il calcio solfato (gesso) è un sale; etano, etene, etino sono idrocarburi; etanolo, propanolo, butanolo sono alcoli; metanale, etanale, propanale sono aldeidi; il butanone non è un donnone di malaffare ma un chetone; la morfina, la piridina, la chinolina sono ammine; la magnesite, la calcite, la senarmontite sono minerali.

R. Quindi, il benzolo è un alcole, la naftalina e la glicerina sono ammine, la mannite un minerale… .

D. No. I termini che ha citato, per evitare confusioni, sono stati sostituiti, dalla IUPAC, con *benzene* e *naftalene* (essendo idrocarburi) e con *glicerolo* e *mannitolo* (essendo alcoli).

R. Quali sostanze designavano anticamente i fantasiosi nomi di fegato di antimonio, luna cornea, ossido pulce, pietra infernale, sale microcosmico, spirito di Venere?

D. Rispettivamente ossisolfuro di antimonio (rosso-bruno), argento cloruro fuso e solidificato (bianco dall'aspetto corneo), diossido di piombo (bruno), argento nitrato (caustico), ammonio e sodio idrogenofosfato (microcristallino), acido acetico (allusione maschilistica al carattere di certe donne?).

La nomenclatura sistematica delle sostanze chimiche iniziò a diffondersi soltanto alla fine del XVIII secolo; prima di allora venivano usati nomi di fantasia, come quelli qui riportati.

Tab. 6/1. Alcuni antichi nomi di sostanze chimiche.

acido azotico	*acido nitrico*
- carbolico	*fenolo*
- di Caro	*acido monoperossosolforico*
- fenico	*fenolo*

- idroclorico	*acido cloridrico*
- muriatico	*acido cloridrico*
- di Nordhausen	*soluzione di triossido di zolfo in acido solforico*
- ossimuriatico	*cloro*
- prussico	*acido cianidrico*
- solforico fumante	*soluzione di triossido di zolfo in acido solforico*
- di Weber	*acido nitrosilsolforico*
aldeide cocco	*nonanlattone*
- pesca	*undecalattone*
allume di cromo	*ammonio (o potassio) e cromo solfato*
- ferrico	*ammonio (o potassio) e ferro solfato*
- di rocca	*alluminio e potassio solfato*
- romano	*alluminio e potassio solfato*
arcano duplicato	*potassio solfato*
aria deflogisticata	*ossigeno*
- flogisticata	*azoto*
- infiammabile	*idrogeno*
arsenico bianco	*triossido di diarsenico*
- giallo	*solfuri di arsenico*
- rosso	*solfuri di arsenico*
azzurrite	*rame idrossocarbonato*
barite caustica	*bario idrossido*
biacca	*piombo idrossocarbonato*
- di antimonio	*ossidi di antimonio*
- di bismuto	*bismuto idrossonitrato*
bianco fisso	*bario solfato*
- di Spagna	*calcio carbonato*
- di titanio	*diossido di titanio*
- di tungsteno	*bario wolframato*
- di zinco	*ossido di zinco*
- di zirconio	*diossido di zirconio*
bicarbonati	*idrogenocarbonati*
bisolfiti	*idrogenosolfiti*
bisolfati	*idrogenosolfati*
blu di Berlino	*ferro esacianoferrato*
- di Brema	*rame idrossoarseniato*
- di cobalto	*cobalto alluminato*
- oltremare	*silicoalluminato di sodio + zolfo disperso*
- di Prussia	*ferro esacianoferrato*
- di Thenard	*cobalto alluminato*
- di Turnbull	*ferro esacianoferrato*
borace	*sodio eptaossotetraborato*
bruno di Firenze	*rame esacianoferrato*
- di manganese	*ossidi di manganese*
burro di antimonio	*antimonio tricloruro*
calomelano	*mercurio(I) cloruro*
camaleonte minerale	*potassio permanganato*
carbinolo	*metanolo*
cerussa	*piombo idrossocarbonato*
chermes minerale	*antimonio triossido + antimonio trisolfuro*

cloruro di oro	*acido cloroaurico(III)*
- di platino	*acido cloroplatinico(IV)*
cremor tartaro	*potassio idrogenotartrato*
creta	*calcio carbonato*
cristallo di rocca	*quarzo*
essenza di mandorle amare	*benzaldeide*
etere cognac	*etile eptanoato*
- solforico	*etere etilico*
fegato di antimonio	*ossisolfuro di antimonio*
- di zolfo	*potassio polisolfuro*
fiore di antimonio	*ossido di antimonio*
- di calce	*idrossido di calcio*
- di zinco	*ossido di zinco*
- di zolfo	*zolfo sublimato*
gas epatico	*solfuro di idrogeno*
- delle paludi	*metano*
giallo di bario	*bario cromato*
- di calcio	*calcio cromato*
- di cadmio	*cadmio solfuro*
- di cromo	*piombo cromato*
- di Napoli	*piombo idrossoantimoniato*
- oltremare	*bario cromato*
- di zinco	*zinco cromato*
idrogeno arseniato	*triidruro di arsenico*
- antimoniato	*triidruro di antimonio*
- fosforato gassoso	*triidruro di fosforo*
- fosforato liquido	*tetraidruro di difosforo*
- solforato	*solfuro di idrogeno*
ipoazotide	*diossido di azoto*
ipocloride	*diossido di cloro*
lana philosophica	*ossido di zinco*
latte di calce	*sospensione aquosa di idrossido di calcio*
- di magnesia	*sospesione acquosa di idrossido di magnesio*
litargirio	*ossido di piombo*
litopone	*zinco solfuro + bario solfato*
luna cornea	*argento cloruro*
magistero di bismuto	*bismuto idrossonitrato*
- di zolfo	*zolfo precipitato*
magnesia alba	*magnesio idrossocarbonato*
- usta	*ossido di magnesio*
massicot	*ossido di piombo*
minio	*tetraossido di tripiombo*
- di ferro	*ossidi di ferro*
- di cobalto	*tetraossido di tricobalto*
nerofumo	*carbone*
nero d'ossa	*carbone*
nito	*rado*
nitro del Cile	*sodio nitrato*
oleum	*soluzione di triossido di zolfo in acido solforico*
olio di mirbano	*nitrobenzene*

- di vetriolo	*acido solforico*
oro musivo	*stagno disolfuro*
orpimento	*solfuri di arsenico*
ossido pulce	*diossido di piombo*
- salino	*tetraossido di tripiombo*
percloruro di ferro	*ferro(III) cloruro*
pietra infernale	*argento nitrato*
- lucente bolognese	*calcio solfuro*
pink salt	*ammonio esaclorostannato(IV)*
poltiglia bordolese	*rame solfato + calce*
polvere di Algarotti	*antimonio ossicloruro*
porporine	*metalli e leghe in polvere*
porpora di Cassio	*oro e ossidi di stagno colloidali*
potassa	*ossido di potassio, potassio carbonato*
- caustica	*idrossido di potassio*
precipitato giallo	*ossido di mercurio*
- rosso	*ossido di mercurio*
protossido di azoto	*ossido di diazoto*
- di carbonio	*diossido di tricarbonio*
prussiato giallo	*potassio esacianoferrato(II)*
- rosso	*potassio esacianoferrato(III)*
realgar	*solfuri di arsenico*
regolo di antimonio	*antimonio grezzo*
- stellato	*antimonio puro*
rosso indiano	*ossidi di ferro*
- inglese	*ossidi di ferro*
sale di acetosella	*potassio idrogenoossalato*
- amaro	*magnesio solfato*
- ammoniaco	*ammonio cloruro*
- di antimonio	*antimonio trifluoruro + sodio fluoruro*
- argenteo	*sodio antrachinon-2-solfonato*
- comune	*sodio cloruro*
- di Epsom	*magnesio solfato*
- di Fischer	*potassio esanitrocobaltato(III)*
- di fosforo	*ammonio e sodio idrogenofosfato*
- di Glauber	*sodio solfato*
- inglese	*magnesio solfato*
- di Klee	*potassio idrogenoossalato*
- di Magnus	*tetramminoplatino(II) cloruro*
- mirabile	*sodio solfato*
- microcosmico	*ammonio e sodio idrogenofosfato*
- di Mohr	*ammonio e ferro(II) solfato*
- nitroso R	*sodio 1-nitroso-2-naftol-3,6-disolfonato*
- di Peyrone	*cis-diamminodicloroplatino*
- R	*sodio 2-naftol-3,6-disolfonato*
- per riserva	*sodio m-nitrobenzensolfonato*
- di Rochelle	*potassio e sodio tartrato*
- di Schlippe	*sodio tioantimoniato*
- di Seignette	*potassio e sodio tartrato*
- solvente B	*sodio 4-benzilammino-benzensolfonato*

- di Sorrel	*potassio idrogenoossalato*
- volatile	*ammonio carbonato*
salmarino	*sodio cloruro*
salmiaco	*ammonio cloruro*
salnitro	*potassio nitrato*
sapone dei vetrai	*diossido di manganese*
schiuma di mare	*magnesio octaossotrisilicato*
serpente del faraone	*mercurio tiocianato*
soda	*ossido di sodio, sodio carbonato*
- caustica	*idrossido di sodio*
solfidrati	*idrogenosolfuri*
sottossido di piombo	*ossido di dipiombo*
spirito di legno	*metanolo*
- di vino	*etanolo*
- di Venere	*acido acetico*
sublimato corrosivo	*mercurio(II) cloruro*
tartaro delle botti	*potassio idrogenotartrato*
- emetico	*antimonile e potassio tartrato*
terra d'ombra	*ossidi di ferro*
- di Siena	*ossidi di ferro*
tinkal	*sodio eptaossotetraborato*
tintura di iodio	*soluzione idroalcolica di iodio*
verde di Arnaudon	*cromo fosfato*
- di Brema	*idrossido di rame*
- di cromo	*ossido di cromo*
- di Guinet	*ossido di cromo*
- di rame	*rame idrossocarbonato*
- di Scheele	*rame arsenito*
- di Schweinfurt	*rame acetoarsenito*
vermiglione	*mercurio solfuro*
vetriolo	*acido solforico*
- azzurro	*rame solfato*
- bianco	*zinco solfato*
- verde	*ferro(II) solfato*
vetro solubile	*soluzione acquosa di sodio silicato*
violetto di cobalto	*silicati di cobalto*
- di stagno	*stagno cromato*
zucchero di barbabietola	*saccarosio*
- di canna	*saccarosio*
- di malto	*maltosio*
- di Saturno	*piombo idrossoacetato*
- d'uva	*glucosio*

R. I dentifrici al fluoro contengono l'elemento fluoro?

D. Nel linguaggio comune, spesso non si distingue elemento chimico da composto chimico, per cui alcuni ritengono che i dentifrici «al fluoro»

contengano fluoro elementare (gas tossico, altamente reattivo, infiammabile a contatto con l'acqua) e non fluoruri. Credono che nella benzina super fosse presente piombo in una forma così suddivisa da diventare invisibile; che le carni e i pesci contengano fosforo elementare (altra sostanza altamente reattiva, spontaneamente infiammabile all'aria), e così via.

Altri esempi. Viene chiamata *fosforo* qualsiasi sostanza fosforescente che potrà contenere di tutto ma non il fosforo. Per semplificare, si usa chiamare *bario* (un elemento che reagisce violentemente con l'acqua) il bario solfato, un suo sale insolubile in acqua, usato in sospensione acquosa come mezzo di contrasto in radiologia. Sempre per semplificare, nell'industria tessile si definisce *candeggio al cloro* il candeggio con ipocloriti o cloriti.

Dalla cronaca nera di un quotidiano del 6.10.1997: «... per errore le è stata somministrata una dose letale di potassio puro». Il potassio è un metallo alcalino caustico che reagisce violentemente con l'acqua e sicuramente non si trova nella farmacia di un ospedale. Un altro quotidiano (22.9.2001), a proposito di una esplosione di ammonio nitrato verificatasi in uno stabilimento di Tolosa, parla di un «terreno ricoperto di polvere di azoto» (che è un gas incolore e inodore).

6.2. Molecole e ioni

R. I composti chimici sono costituiti da molecole?

D. Alcuni sì e altri no. E' consigliabile evitare, relativamente ai composti chimici, i termini *molecola, massa molecolare* e simili poiché, come vedremo, molti composti non sono costituiti da molecole ma da ioni. Nel dubbio, il termine «formula» funziona sempre.

Esempi. a) Il metano (CH_4) è sicuramente costituito da molecole per cui è esatto parlare di molecole di metano, massa molecolare del metano, ecc.
b) Il sodio cloruro, avente formula NaCl, non è costituito da molecole discrete NaCl ma da cationi Na^+ e anioni Cl^-; in questo caso i termini «molecola» di NaCl e «massa molecolare» di NaCl sono errati. La formula NaCl rappresenta soltanto il rapporto 1:1 con cui sodio e cloro sono combinati tra loro.

R. Nell'esempio precedente ha parlato di cationi e anioni ma non mi ha ancora detto che cosa sono.

D. Provvedo subito. Gli *ioni* sono atomi o aggruppamenti atomici aventi carica elettrica positiva (*cationi*) o negativa (*anioni*) dovuta rispettivamente alla perdita, o all'acquisto, di uno o più elettroni da parte di un atomo o del gruppo atomico.

Esempi. a) *F* rappresenta un atomo di fluoro ($Z = 9$) contenente 9 protoni e 9 elettroni. Il fluoro possiede grande tendenza ad acquistare un elettrone da altre sostanze: quando ciò accade, gli elettroni aumentano a 10 e si forma uno *anione* F^-.
b) *Na* rappresenta un atomo di sodio ($Z = 11$) contenente 11 protoni e 11 elettroni, avente grande tendenza a cedere un elettrone ad altre sostanze; quando ciò accade, i suoi elettroni si riducono a 10, prevale la carica positiva dei protoni e si forma un *catione* Na^+.

Attenzione. I *segni* (-) in apice nella formula di uno ione indicano la presenza di elettroni *in più* di quelli posseduti dall' atomo elettricamente neutro; i *segni* (+) elettroni *in meno.* Un po' come quando si tenne il referendum sul divorzio: dal modo come era posta la domanda, trattandosi di un referendum abrogativo, chi era favorevole al divorzio doveva votare *NO* mentre chi era contrario doveva votare *SI*.

Uno ione è una cosa ben diversa da un elemento. Ad esempio, il sodio Na è un metallo tenero che reagisce violentemente con l'acqua; lo ione sodio Na^+ (incoloro) è presente in tutti i sali di sodio e si riscontra libero nelle loro soluzioni acquose. Eppure, qualcuno confonde ancora atomo o molecola con ione, come quel cronista che ha scritto: «L' idrogenazione degli oli, ovvero l'aggiunta di ioni H^+». (Gli oli vegetali vengono fatti reagire con l'idrogeno, gas costituito da molecole H_2, per ottenere grassi solidi).

I *cationi semplici* hanno lo stesso nome dell'elemento da cui derivano.
Esempi. a) Dal calcio (Ca) e dall'alluminio (Al), per la perdita rispettivamente di due e tre elettroni, derivano i cationi calcio (Ca^{2+}) e alluminio (Al^{3+}).
b) Il ferro (Fe) può perdere due elettroni e tre elettroni: si formano in questo caso due ioni, il catione ferro(II) (Fe^{2+}) ed il catione ferro(III) (Fe^{3+}).

Gli *anioni semplici* prendono il nome dell'elemento da cui derivano, con il suffisso -*uro*. Ad esempio, dal fluoro (F) deriva l'anione *fluoruro* (F^-), dallo zolfo (S) l' anione *solfuro* (S^{2-}).

Ora le pongo una domanda: quando un atomo perde o acquista uno o più elettroni diventando uno ione, il suo numero atomico varia?

R. Direi di no. Nel passaggio da atomo a ione, e viceversa, il nucleo atomico non viene toccato; il numero di protoni del nucleo è sempre lo stesso.

D. a) Ora scriva le formule e denomini gli ioni che si formano quando il rame perde rispettivamente uno o due elettroni. b) Denomini i seguenti ioni: At^-, Ti^{4+}, As^{3-}.

R. a) Cu^+, catione rame(I); Cu^{2+}, catione rame(II). b) Astaturo, catione titanio(IV), arsenuro.

7. ALCUNI IMPORTANTI COMPOSTI CHIMICI

D. Occupiamoci ora di alcuni importanti composti binari e ternari. Prima, però, devo fornirle il concetto di **valenza**. Attualmente, si allude alla valenza soltanto quando si parla di elementi *monovalenti, bivalenti*, ecc. Tuttavia, il vecchio concetto di valenza è ancora utile per ricavare facilmente le formula di un composto binario.

La valenza di un elemento si può definire come il numero di atomi di idrogeno (avente valenza 1 per definizione) che si uniscono ad un atomo dell'elemento quando forma un vero, o ipotetico, composto con l'idrogeno. La valenza degli elementi è compresa tra 1 e 8 per cui un elemento può essere *mono*valente, *bi*valente, *tri*valente, *tetra*valente…

R. … *penta*valente, *esa*valente, *epta*valente, *octa*valente, …

D. Alt. Un elemento *E*, se forma con l'idrogeno un composto EH, è *monovalente*, se forma un composto EH_2 è *bivalente*, se forma un composto EH_3 è *trivalente*, ecc. Esempi. Lo iodio I, lo zolfo S e l'arsenico As, unendosi all'idrogeno, formano i tre composti HI, H_2S e H_3As. Lo iodio è monovalente, lo zolfo è bivalente e l'arsenico è trivalente.

R. Quindi, conoscendo la valenza di due elementi, si può trovare facilmente la formula di un loro composto.

D. Infatti. Quando due elementi aventi la *stessa valenza* (entrambi monovalenti, entrambi bivalenti, ecc.) reagiscono tra loro, nel composto risultante si trovano in rapporto 1:1.

Esempi. a) Il cloro Cl (monovalente), si unisce al bromo Br, (monovalente) formando il composto ClBr.
b) Il ferro Fe e lo solfo S (entrambi bivalenti), formano il composto FeS.
c) Il carbonio C e il silicio Si (entrambi tetravalenti), formano il composto SiC.

Quando un elemento A con valenza *a* e un elemento B con valenza *b* reagiscono, si forma un composto con formula A_bB_a.

Esempi. a) L'alluminio Al (trivalente) con l'ossigeno O (bivalente), forma un composto Al_2O_3.
b) Il piombo (tetravalente) con l'ossigeno O (bivalente), forma il composto Pb_2O_4, ovvero PbO_2.
c) Il manganese Mn (eptavalente), con l'ossigeno O (bivalente), forma un composto Mn_2O_7.
d) L'osmio Os (octavalente), con l'ossigeno O (bivalente) forma un composto Os_2O_8, ovvero OsO_4.

Risponda: quale valenza ha il carbonio nei composti CO e CO_2 ?

R. Due e quattro.

D. Ora, un cenno su due importanti proprietà degli elementi, l' *elettronegatività* (*en*) e il *numero di ossidazione* (n.o.).

Secondo il chimico statunitense Linus Pauling (1901-1994), Nobel 1954 per i suoi studi sul legame chimico: «L' **elettronegatività** di un atomo, in una molecola, è il potere di quell' atomo ad attrarre elettroni verso di sè». L'elettronegatività Pauling si esprime con numeri; l'elemento più elettronegativo è il fluoro (*en* = 4), il più non metallo dei non metalli. L'elemento meno elettronegativo è il francio (*en* = 0,7), il più metallo dei metalli. Noti che il primo, nella tavola periodica, si trova in alto a destra ed il secondo in basso a sinistra. Infatti, nella tavola periodica l' elettronegatività degli elementi *diminuisce dall'alto verso il basso* e *da destra verso sinistra*. Ritorneremo sull'argomento quando parleremo del legame chimico.

Tab. 7/1. Elettronegatività Pauling dei principali elementi.

1	*2*	*3d*	*4d*	*5d*	*6d*	*7d*	*8d*	*9d*	*10d*	*11d*	*12d*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*
H 2,20																
Li 0,97	**Be** 1,47											**B** 2,01	**C** 2,50	**N** 3,07	**O** 3,50	**F** 4,10
Na 1,01	**Mg** 1,23											**Al** 1,47	**Si** 1,74	**P** 2,06	**S** 2,44	**Cl** 2,83
K 0,91	**Ca** 1,04	**Sc** 1,20	**Ti** 1,32	**V** 1,45	**Cr** 1,56	**Mn** 1,60	**Fe** 1,64	**Co** 1,70	**Ni** 1,75	**Cu** 1,75	**Zn** 1,66	**Ga** 1,82	**Ge** 2,o2	**As** 2,20	**Se** 2,48	**Br** 2,74
Rb 0,89	**Sr** 0,99	**Y** 1,11	**Zr** 1,22	**Nb** 1,23	**Mo** 1,34	**Tc** 1,36	**Ru** 1,42	**Rh** 1,45	**Pd** 1,35	**Ag** 1,42	**Cd** 1,46	**In** 1,49	**Sn** 1,72	**Sb** 1,82	**Te** 2.01	**I** 2,21
Cs 0,86	**Ba** 0,97	**La** 1,08	**Hf** 1,23	**Ta** 1,33	**W** 1,40	**Re** 1,46	**Os** 1,52	**Ir** 1,55	**Pt** 1,44	**Au** 1,42	**Hg** 1,44	**Tl** 1,44	**Pb** 1,55	**Bi** 1,67	**Po** 1,76	**At** 1,96
Fr 0,86	**Ra** 0,97	**Ac** 1,00														

Il **numero di ossidazione** è un numero convenzionale, positivo o negativo, che si attribuisce, applicando alcune regole, ad un elemento presente in un composto.

Premesso che, in un composto, la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli elementi è uguale a zero:

* Il numero di ossidazione di un *elemento* allo stato libero, tanto sotto forma di atomi (es: C, Na) quanto sotto forma di molecole (es: Cl_2, O_2, O_3, P_4) è sempre uguale a zero.

* Il numero di ossidazione di uno *ione* è la sua carica elettrica.

* Il numero di ossidazione del *fluoro*, l'elemento più elettronegativo, nei suoi composti è sempre - 1.

* Il numero di ossidazione dell'*ossigeno*, l'elemento più elettronegativo dopo il fluoro, è - 2 nei composti con gli altri elementi; + 2 nel composto F_2O e - 1 nei perossocomposti (li incontreremo più avanti).

* Il numero di ossidazione dell'*idrogeno* è + 1 nei composti con gli elementi più elettronegativi (F, Cl, Br, I, O, S, N, C) mentre è - 1 nei composti con gli elementi meno elettronegativi.

Esempi. a) Il numero di ossidazione dello zolfo nel composto H_2S è - 2.
b) Il numero di ossidazione del calcio nel composto CaH_2 è + 2.
c) Il numero di ossidazione del carbonio nei composti CO e CO_2 è rispettivamente + 2 e + 4.

Ora provi a calcolare lei i numeri di ossidazione dell'azoto nelle seguenti sostanze: NH_3, N_2H_4, H_2NOH, N_2, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5.

R. Sono rispettivamente - 3, - 2, - 1, 0, + 1, + 2, + 3, + 4, + 4, + 5.

D. Calcoli ora il numero di ossidazione degli elementi uniti all'ossigeno nei seguenti composti: K_2O, CaO, F_2O, Cl_2O, Pb_3O_4, Fe_2O_3, P_4O_6, P_4O_{10}.

R. + 1, + 2, - 1, + 1, + 8/3, + 3, + 5.

D. Vediamo ora come si denominano i composti binari, applicando una regola dettata dalla IUPAC: il nome di uno dei due elementi rimane invariato mentre l'altro, se posto alla sua destra nella serie seguente

Metalli B Si C Sb As P N H Te Se S I Br Cl O F

assume desinenza *-uro*. L'ossigeno non diventa ossigenuro ma *ossido*.

Esempi. a) HF si chiama *fluoruro di idrogeno* (e non idruro di fluoro).
b) SiC si chiama *carburo di silicio* (e non siliciuro di carbonio).
c) Il cloro forma, con l'ossigeno, quattro ossidi: Cl_2O, ossido di *di*cloro; Cl_2O_3, *tri*ossido di *di*cloro: Cl_2O_5, *pent*ossido di *di*cloro; Cl_2O_7, *ept*ossido di *di*cloro.

Mi dica: l' acqua è ossido di diidrogeno o diidruro di ossigeno? Come denominerebbe i seguenti composti F_2O, CO, CO_2, P_2S_3, $FeCl_2$, N_2O_5, NH_3, N_2H_4, Pb_3O_4?

R. L'acqua è ossido di idrogeno e gli altri composti si chiamano difluoruro di ossigeno, ossido di carbonio, diossido di carbonio, trisolfuro di difosforo, dicloruro di ferro, pentossido di diazoto, triidruro di azoto, tetraidruro di diazoto, tetrossido di tripiombo.

Tutto ciò mi ricorda un tormentone del comico romagnolo Maurizio Ferrini in un varietà televisivo: «Lo dice la parola stessa!».

D. Vi è un sistema più semplice, tuttavia, per denominare un composto binario, la **notazione di Alfred Stock,** approvata dalla IUPAC. Quando un elemento forma con un altro più composti, anzichè usare i prefissi mono-, di-, tri- ... si scrive in parentesi, accanto al nome dell'elemento, il suo numero di ossidazione. Il nome del composto viene così «alleggerito» ma ciò non è sempre possibile.

Esempi. $SbCl_3$, cloruro di antimonio(III). $SbCl_5$, cloruro di antimonio(V). Sb_2S_3, solfuro di antimonio(III). Sb_2S_5, solfuro di antimonio(V). P_4O_{10} , decaossido di tetrafosforo (non si può denominare secondo Stock). Fe_3O_4, tetrossido di triferro (non si può denominare secondo Stock).

Ora provi lei a denominare secondo Stock i seguenti composti: Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7, Mn_2O_7, Cu_2S, CuS, h) RuO_4.

R. Direi ossido di cloro(I), ossido di cloro(III), ossido di cloro(V), ossido di cloro(VIII), ossido di manganese(VII), solfuro di rame(I), solfuro di rame(II), ossido di rutenio(VIII).

■ Il **monocloruro** S_2Cl_2 e il **dicloruro di zolfo** SCl_2 sono liquidi corrosivi di odore sgradevole, usati nella vulcanizzazione del caucciù per ottenere gomma elastica. Il **tricloruro** PCl_3 e il **pentacloruro di fosforo** PCl_5 sono rispettivamente un liquido e un solido corrosivi, fumanti all'aria, usati in chimica organica come cloruranti. Il **carbonio tetracloruro** o **tetraclorometano** CCl_4 è un liquido bassobollente, pesante, tossico, non infiammabile, non miscibile con l'acqua; è usato come solvente di sostanze non polari. Composti analoghi sono il triclorometano o *cloroformio* $CHCl_3$ e il diclorometano CH_2Cl_2.
I **solfuri di fosforo** P_xS_y si usano nell'industria dei fiammiferi. Il **trisolfuro di arsenico** As_2S_3, giallo, costituisce il minerale *orpimento*. Il **trisolfuro di antimonio** Sb_2S_3 costituisce il minerale *stibite*. Il **solfuro di carbonio** CS_2 è un liquido pesante, bassobollente, tossico, infiammabilissimo (per sicurezza si conserva sotto acqua, con cui non è miscibile), usato come solvente dello zolfo e di altre sostanze non polari.
Il **carburo di silicio** o **carborundo** SiC, il **carburo di boro** B_6C e il **carburo di wolframio** WC sono materiali duri, usati come abrasivi e nella produzione di leghe per utensili. Il **carburo di calcio** CaC_2 si usava un tempo per produrre l'acetilene; in determinate condizioni reagisce con l'azoto formando la *calciocianammide* $CaCN_2$, un fertilizzante.

7.1. Composti dei non metalli con l'idrogeno

D. Parliamo ora dei principali composti dei non metalli con l'idrogeno, costituiti da molecole. I composti dell'idrogeno con gli elementi meno elettronegativi si chiamano *idruri*. I composti dei non metalli con l'idrogeno conservano antichi nomi di fantasia; alcuni di essi sono acidi (vedremo molto più avanti il significato di *acido*) e prendono il nome del non metallo con desinenza *-idrico.*

Tab. 7/2. Alcuni composti di non metalli con l'idrogeno.

Gr.	*el.*	*n.o.*	.	*nome IUPAC*	*nome tradizionale*
17	F	- 1	HF	fluoruro di idrogeno	acido fluoridrico
	Cl	- 1	HCl	cloruro di idrogeno	acido cloridrico
	Br	- 1	HBr	bromuro di idrogeno	acido bromidrico
	I	- 1	HI	ioduro di idrogeno	acido iodidrico
16	S	- 2	H_2S	solfuro di idrogeno	acido solfidrico
15	N	- 3	NH_3	triidruro di azoto	ammoniaca
	P	- 3	PH_3	triidruro di fosforo	fosfano
14	C	- 4	CH_4	tetraidruro di carbonio	metano

Provi a scrivere le formule e denominare i composti del selenio e del tellurio con l'idrogeno.

R. SeH_2, seleniuro di idrogeno o acido selenidrico; TeH_2, tellururo di idrogeno o acido telluridrico.

■ L' **acido fluoridrico** HF è un gas tossico, corrosivo, di odore pungente, solubile in acqua; si trova in commercio in soluzione acquosa al 40 % m/m in recipienti di polipropene. Attacca il vetro e i materiali ceramici per formazione di tetrafluoruro di silicio e si usa per incidere e smerigliare il vetro. L' **acido cloridrico** HCl è un un gas corrosivo di odore pungente, solubile in acqua; si trova in commercio allo stato liquido, compresso in bombole, e in soluzione acquosa al 36 % m/m. Si produce bruciando idrogeno in atmosfera di cloro ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$) e trova numerose applicazioni industriali.
L'**acido solfidrico** H_2S è un gas tossico, infiammabile, di odore sgradevole, discretamente solubile in acqua. Si commercia allo stato liquido, compresso in bombole, e trova scarse applicazioni. Costituisce un sottoprodotto dell'industria petrolifera, in cui viene usato per produrre acido solforico.
L'**ammoniaca** NH_3 è un gas tossico, di odore caratteristico, molto solubile in acqua. Si trova in commercio allo stato liquido, compressa in bombole, e in soluzione acquosa al 32 % m/m. E' un importante intermedio nella produzione dei fertilizzanti azotati e si produce per sintesi da idrogeno e azoto, ad alta temperatura e alta pressione, in presenza di catalizzatori a base di ferro ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$). Esistono, oltre all'ammoniaca, altri idruri di azoto e sono: tetraidruro di diazoto N_2H_4 (***idrazina***), idruro di triidrogeno HN_3 (***acido azotidrico***). Il **fosfano** PH_3 è un gas molto tossico; esiste anche un *difosfano* P_2H_4, spontaneamente infiammabile all'aria, a cui si deve il fenomeno dei fuochi fatui.
Il **metano** CH_4 è il costituente principale dei *gas naturali* e, oltre che come fonte di energia, costituisce una materia prima per la produzione industriale di numerosi composti organici.

7.2. Composti degli elementi con l'ossigeno

R. Tutti i composti degli elementi con l'ossigeno (ad eccezione di F_2O, fluoruro di ossigeno) si chiamano *ossidi*. Vi sono ossidi molecolari e ossidi ionici. Alcuni ossidi di non metalli, e di qualche metallo di transizione, si chiamavano anche **anidridi.**

Selenio e tellurio sono simili allo zolfo: consultando la tab. 7/3 scriva formule e nomi dei composti di questi due elementi con l'ossigeno.

R. SeO_2, diossido di selenio o anidride seleniosa; SeO_3, triossido di selenio o anidride selenica; TeO_2, diossido di tellurio o anidride tellurosa; TeO_3, triossido di tellurio o anidride tellurica.

R. Ho sentito parlare anche di anidrite e anidrone. Che composti sono?

D. L'*anidrite* (o gesso morto) è solfato di calcio anidro, ottenuto riscaldando la pietra da gesso a temperature superiori a 200 °C. L'*anidrone* (magnesio perclorato granulare) è un disidratante.

R. In un quotidiano del 14.12.1996 si poteva leggere: «E' una sostanza che impedisce all'anidride solforosa di trasformarsi in biossido di zolfo». Ma non sono la stessa cosa?

D. Chi ha commesso l'errore è stato ingannato dalla doppia nomenclatura degli ossidi, tradizionale e IUPAC. Si tratta infatti della stessa sostanza, avente formula SO_2.

Per la IUPAC, tutti i composti degli elementi con l'ossigeno (escluso F_2O, fluoruro di ossigeno) si devono chiamare ossidi.

Il vecchio termine anidride (dal greco *ánydros*, privo di acqua), «fuorilegge» ma tuttora in uso, è riservato a quei particolari ossidi di non metalli, e di elementi di transizione, da cui derivano gli ossoacidi.

7.3. Un ossido tutto particolare, l'acqua

R. E' stato affermato che l'acqua presenta un comportamento anomalo rispetto a quello di altre sostanze aventi composizione simile. E' vero?

D. Sì. L'acqua, così familiare e dalla formula così (apparentemente) semplice, è liquida alla temperatura ambiente mentre ci si aspetta sia gassosa, e solidifica con aumento di volume. I valori del calore di vaporizzazione, del calore specifico, della tensione superficiale e della costante dielettrica dell'acqua sono particolarmente elevati.

R. Perchè l'acqua è liquida alla temperatura ambiente?

D. I composti dell' idrogeno con gli elementi del gruppo 16 della tavola di Mendeleev (H_2S, H_2Se, H_2Te), sono gassosi alla temperatura ambiente. L'acqua è liquida perchè tra le sue molecole, per la forte elettronegatività dell'ossigeno, si stabiliscono legami di idrogeno, come vedremo più avanti, che portano ad aggregazioni molecolari $(H_2O)_n$.

R. Che cosa sono il BOD ed il COD di un'acqua?

D. BOD è acronimo di *biochemical oxygen demand* ed è la concentrazione, nelle acque, di sostanze ossidabili, espressa in parti per milione di ossigeno necessario per decomporle, in condizioni anaerobiche, dopo un certo tempo di incubazione in appropriati sistemi biologici.

COD è acronimo di *chemical oxygen demand* ed è la concentrazione, nelle acque, di sostanze ossidabili, espressa in parti per milione di ossigeno necessario per decomporle, valutabile mediante titolazione con potassio dicromato o potassio permanganato.

R. Cosa sono le acque minerali ?

D. Sono acque naturali o artificiali contenenti sali; alcune hanno proprietà terapeutiche (a. clorurate, a. solfuree, a. solfate, a. bicarbonate, a. ferruginose, a. arsenicali, a. salsobromoiodiche, ecc.).

Per *residuo fisso* di un'acqua si intende la quantità in grammi di sostanza solida (sali + silice) che rimane dopo l' evaporazione di 1 l di acqua ed il riscaldamento del residuo a 180 °C. Secondo il residuo fisso, le acque minerali si classificano in *oligominerali* (< 0,2 g/l), *mediominerali* (0,2÷1,0 g/l) *e minerali* (> 1 g/l).

R. Sull'etichetta di un' acqua minerale ho letto: «Ione magnesio, 28 mg/l; ione cloridrico, 2,4 mg/l; ione nitrico, 6,6 mg/l; ione idrocarbonico, 287,0 mg/l; ione anidride silicica, 18 mg/l. Contenente gas acido carbonico». I nomi non mi sembrano corretti.

D. Infatti. E' corretto soltanto il primo. Secondo la IUPAC, infatti, i cationi prendono lo stesso nome dell'elemento; il nome degli anioni semplici deriva da quello dell'elemento con desinenza -uro e gli anioni costituiti da due o più elementi assumono desinenza -ato. Si dirà quindi ione cloruro e non cloridrico, ione nitrato e non nitrico, ione idrogenocarbonato e non idrocarbonico. Lo ione anidride silicica non esiste, esistono gli ioni silicati, le cui concentrazioni vengono però espresse in diossido di silicio SiO_2. Il gas dissolto nell'acqua non è acido carbonico ma diossido di carbonio, o anidride carbonica.

R. L' acqua distillata è diversa dall' acqua deionizzata?

D. Entrambe sono acque prive di sali; la differenza risiede soltanto nel metodo per ottenerle.

L' *acqua distillata* si ottiene per ebollizione dell'acqua comune e successiva condensazione del vapore; l' operazione è lenta e costosa per il grande consumo di energia richiesto. L'acqua distillata non contiene sali ma piccole quantità di sostanze organiche varie e pirogeni (poliosi prodotti da batteri). Per distruggere le sostanze organiche e i pirogeni si esegue una seconda distillazione, aggiungendo all'acqua distillata del potassio permanganato, ottenendo così l' *acqua bidistillata*.

L' *acqua deionizzata* si ottiene facendo passare l'acqua, alla temperatura ambiente, attraverso resine scambiatrici di ioni in forma granulare. Le sostanze organiche e i pirogeni non vengono trattenuti dalle resine. Incontreremo le resine a scambio ionico in chimica organica.

Tanto l'acqua distillata quanto quella deionizzata contengono sempre piccole quantità di gas disciolti, in particolare diossido di carbonio. Per evitare cessioni di sostanze da parte del vetro, si conservano in contenitori di polietene o polipropene.

L'acqua di pioggia e la neve, non contenendo sali, possono essere usate, in certi casi, come sostituti dell'acqua distillata o dell'acqua deionizzata. Eppure, in un giornale del 12.1.1999, si trovava questa affermazione: «La neve disciolta è ottima per annaffiare le piante essendo ricca di sali minerali». E' esattamente il contrario.

R. Che cosa sono l' acqua pesante, l' acqua semipesante e l' acqua ultrapesante?

D. L' *acqua pesante* è l' ossido di deuterio D_2O; ha una densità superiore a quella dell'acqua (d = 1,108 g/ml a 25 °C); fonde e bolle a temperature superiori (t_{fus} = 3,6 °C; t_{eb} = 101,42 °C) ed è presente in piccole quantità (0,018 % m/m) nell'acqua naturale, costituita quasi totalmente da ossido di prozio. L'*acqua semipesante* è ossido di prozio e deuterio HDO; l' *acqua ultrapesante* è l'ossido di trizio T_2O.

Tab. 7/3. Alcuni ossidi.

Gr.	*El.*	*n.o.*	*nome IUPAC*	*nome tradizionale*

1	H	+ 1	H_2O	ossido di idrogeno	acqua
	Na	+ 1	Na_2O	ossido di sodio	
	K	+ 1	K_2O	ossido di potassio	
2	Mg	+ 2	MgO	ossido di magnesio	magnesia
	Ca	+ 2	CaO	ossido di calcio	calce
	Ba	+ 2	BaO	ossido di bario	barite
4 d	Ti	+ 4	TiO_2	diossido di titanio	biossido di titanio
5 d	V	+ 5	V_2O_5	ossido di vanadio(V)	*anidride vanadica*
6 d	Cr	+ 3	Cr_2O_3	ossido di cromo(III)	ossido di cromo
		+ 6	CrO_3	ossido di cromo(VI)	*anidride cromica*
7 d	Mn	+ 2	MnO	ossido di manganese(II)	ossido di manganese
		+ 4	MnO_2	ossido di manganese(IV)	biossido di manganese
		+ 6	MnO_3	ossido di manganese(VI)	*anidride manganica*
		+ 7	Mn_2O_7	ossido di manganese(VII)	*anidride permanganica*
8 d	Fe	+ 2	FeO	ossido di ferro(II)	ossido ferroso
		+ 3	Fe_2O_3	ossido di ferro(III)	ossido ferrico
		+ 2	CoO	ossido di cobalto(II)	
		+ 3	NiO	ossido di nichelio(II)	
11 d	Cu	+ 1	Cu_2O	ossido di rame(I)	ossido rameoso, o cuproso
		+ 2	CuO	ossido di rame(II)	ossido rameico, o cuprico
12 d	Zn	+ 2	ZnO	ossido di zinco	
	Hg	+ 2	HgO	ossido di mercurio(II)	
13	B	+ 3	B_2O_3	ossido di boro(III)	*anidride borica*
	Al	+ 3	Al_2O_3	ossido di alluminio	allumina
14	C	+ 2	CO	ossido di carbonio	
		+ 4	CO_2	diossido di carbonio	*anidride carbonica*
	Si	+ 2	SiO	ossido di silicio	monox
	Sn	+ 2	SnO	ossido di stagno	ossido stannoso
		+ 4	SnO_2	diossido di stagno	ossido stannico
	Pb	+ 2	PbO	ossido di piombo	litargirio
		+ 4	PbO_2	diosssido di piombo	biossido di piombo
15	N	+ 1	N_2O	ossido di azoto(I)	protossido di azoto
		+ 2	NO	ossido di azoto	ossido nitrico
		+ 3	N_2O_3	ossido di azoto(III)	*anidride nitrosa*
		+ 4	NO_2	diossido di azoto	ipoazotide
		+ 5	N_2O_5	assido di azoto(V)	*anidride nitrica*
	P	+ 3	P_2O_3	ossido di fosforo(III)	*anidride fosforosa*
			P_2O_5	ossido di fosforo(V)	*anidride fosforica*
16	S	+ 4	SO_2	diossido di zolfo	*anidride solforosa*
		+ 6	SO_3	triossido di zolfo	*anidride solforica*
17	Cl	+ 1	Cl_2O	ossido di cloro(I)	*anidride ipoclorosa*
			Cl_2O_3	ossido di cloro(III)	*anidride clorosa*
			ClO_2	ossido di cloro(IV)	*ipocloride*
			Cl_2O_5	ossido di cloro(V)	*anidride clorica*
			Cl_2O_7	ossido di cloro(VII)	*anidride perclorica*

R. che cosa è l'acqua borica?

D. Anticamente il termine «acqua» si usava per indicare liquidi e soluzioni di ogni genere; i termini sopravvissuti sono elencati nella tabella.

Tab.7/4. Antiche «acque».

acqua di barite	soluzione acquosa di idrossido di bario
acqua borica	soluzione acquosa di acido borico
acqua di bromo	soluzione acquosa di bromo
acqua di calce	soluzione acquosa di idrossido di calcio
acqua di cloro	soluzione acquosa di cloro
acqua di Colonia	soluzione idroalcolica di essenze
acqua epatica	soluzione acquosa di acido solfidrico
acquaforte	acido nitrico
acqua di Javel	soluzione acquosa di sodio ipoclorito
acqua di Labarraque	soluzione acquosa di potassio ipoclorito
acqua ossigenata	soluzione acquosa di perossido di idrogeno
acqua ragia	trementina
acqua regia	acido cloridrico conc. + acido nitrico conc.
acqua vegeto-minerale	soluzione acquosa di piombo idrossoacetato
acquaviti	bevande aventi gradazione alcolica non inferiore a 40°

R. Che cosa rappresenta la formula NO_x ?

D. Simboleggia la miscela di ossido di azoto NO e diossido di azoto NO_2, tossici, presenti nell'atmosfera delle città, inquinata dagli scarichi degli autoveicoli, degli impianti industriali e di riscaldamento.

Alla presenza, nell'aria, degli ossidi di azoto e di zolfo, è dovuta la formazione delle piogge acide, contenenti rispettivamente i loro prodotti di ossidazione, acido nitrico e acido solforico.

R. L'inquinamento atmosferico e idrico sono fenomeni tipici dei nostri giorni?

D. No. Ancora nei primi anni del '900, per esempio, i Comuni italiani, in maggioranza, erano privi di fognature ed attraversati da canali scoperti dove finiva di tutto. L'aria era spesso ammorbata dai miasmi di uno dei tanti pozzi neri in fase di spurgo. (Nel mio paese provvedeva all' opera una pompa a mano manovrata da un certo C.P., più conosciuto come Pédar d'la merda). Gli scarti di lavorazione delle industrie chimiche, delle concerie, delle cartiere, delle tintorie, venivano tranquillamente scaricati

nel corso d'acqua più vicino. Le ciminiere delle fabbriche, i camini delle abitazioni, le locomotive a vapore vomitavano un denso fumo nero, prodotto della combustione incompleta del carbone: soltanto un forte vento lo poteva disperdere. Ne «I quaderni postumi del Circolo Pickwick» (1837) Charles Dickens così scrive, a proposito della città di Birmingham: «…il colore fosco di ogni oggetto, l' atmosfera fumosa, le strisce di cenere e di polvere di mattoni, le masse di fumo denso che uscivano pesantemente dalle alte ciminiere annerendo e oscurando tutto all' intorno….».

Tuttavia, per i nostalgici di un'età dell'oro mai esistita, in passato tutto era bello, pulito, profumato. «Molti sognano una vita semplice che, a coloro che l'hanno vissuta in realtà, non è apparsa tanto semplice» (Isaac Asimov).

Gli ecoestremisti sono stati impietosamente definiti, da Alberto Ronchey, «una minoranza utopica che insegue ancora l'estremismo, malattia infantile dell'ecologismo, e vorrebbe sopprimere l'industria secondo il famoso appello di Henry D. Thoreau: 'Stop the machine!'. Impossibile ormai, dopo un secolo e mezzo, almeno per chi abbia qualche nozione storica sulle miserie della società preindustriale».

Il predicatore Beppe Grillo si è scagliato contro le sostanze plastiche e poi ha accettato di fare pubblicità ad uno yogurt, guarda caso, venduto in contenitori di plastica. Ha dichiarato in una intervista: «Mi rifiuto di riscaldare casa mia con il metano algerino o con l'elettricità prodotta nelle centrali nucleari francesi. L'energia necessaria la produrrò da me». Bravo.

R. Che cosa si intende per inquinamento fotochimico?

D. La formazione, nell'aria, di composti tossici o cancerogeni (ozono, aldeidi acetica, acrilica, formica, perossocomposti organici, ecc.) iniziata dai raggi solari, particolarmente dai raggi UV, a partire da sostanze (idrocarburi, ossidi di azoto e altre) presenti nello smog delle città.

■ L' **ossido di magnesio** MgO una polvere bianca poco solubile in acqua, fusibile ad alta temperatura (2800 °C), usato come refrattario. Si ottiene riscaldando minerali contenenti magnesio carbonato, come la magnesite e la dolomite ($MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$). L '**ossido di calcio** CaO è una polvere bianca; reagisce con acqua formando l'idrossido di calcio; la reazione è esotermica, da cui gli antichi termini *calce viva*, *calce spenta* e «spegnimento» della calce. Si ottiene per riscaldamento di rocce contenenti calcio carbonato ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$).
Il **diossido di titanio** TiO_2 è una polvere bianca usata come pigmento nelle industrie ceramica, delle vernici, dei plastomeri, delle tecnofibre. I **pigmenti** sono sostanze bianche o colorate usate per colorare

un materiale per sovrapposizione (dispersi in una vernice) o per incorporazione. A differenza di altri pigmenti bianchi, il diossido di titanio è leggero, non tossico e non annerisce per azione dell'acido solfidrico.
L' **ossido di cromo(III)** Cr_2O_3 è una polvere verde insolubile in acqua e inattaccabile dagli acidi; è usato come pigmento e abrasivo. L' **ossido di cromo(VI),** o **anidride cromica,** CrO_3 è invece una sostanza cristallina rossa molto solubile in acqua. Il **diossido di manganese(IV**), MnO_2, è una polvere bruna usata come catalizzatore e ossidante.
L' **ossido di ferro(III)** Fe_2O_3 costituisce la base di molti pigmenti il cui colore varia dal giallo, al rosso, al verde, al bruno (terra di Siena, terra d'ombra, ocre, ecc). L'**ossido di cobalto(II)** CoO è una polvere nera e si usa come pigmento nell'industria ceramica. Pigmenti derivanti dall'ossido di cobalto sono il *verde di Rinmann* (cobalto zincato) e *l'azzurro di Thenard* (cobalto alluminato).
L' **ossido di zinco** ZnO è una polvere bianca usata come pigmento. L' **ossido di mercurio(II)** HgO esiste in due forme allotropiche, rossa e gialla; si usa nell'industria ceramica.
L' **ossido di alluminio** Al_2O_3 è una polvere bianca inattaccabile dagli acidi; si prepara per riscaldamento dell'idrossido di alluminio ($2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$) e trova applicazione nell'industria e nei laboratori chimici. E' un componente dei cementi.
Il **monossido di carbonio** (o semplicemente **ossido di carbonio**) CO è un gas inodoro, poco solubile in acqua, *tossico* perchè si unisce all'emoglobina del sangue formando la carbossiemoglobina che non permette il trasporto di ossigeno ai tessuti. Si forma quando un combustibile brucia in difetto di aria. E' presente nei gas di scarico degli autoveicoli.ed è il costituente combustibile di gas industriali quali il *gas d'acqua* (ottenuto inviando vapor d'acqua sul carbone rovente), il *gas di distillazione* del carbone, i *gas delle raffinerie di petrolio*, i *gas degli altiforni* dove si produce la ghisa. Il **diossido di carbonio** o **anidride carbonica** CO_2 è un gas più pesante dell'aria; *non è tossico,* ma è un *asfissiante:* presente in un ambiente diventa pericoloso quando la concentrazione dell'ossigeno si abbassa al disotto del 18 %. E' il prodotto della combustione completa dei composti organici, della respirazione di animali e vegetali, delle fermentazioni. E' poco solubile in acqua alla pressione ambiente ma la sua solubilità aumenta con la pressione: è presente in tutte le bibite gassate. Si trova in commercio allo stato liquido, compreso in bombole e anche allo stato solido (*ghiaccio secco*, così chiamato perchè, a differenza del ghiaccio, sublima senza fondere). Costituisce un sottoprodotto della fabbricazione della calce, dell'industria enologica, della birra, dell'alcole etilico. Del **biossido di silicio** SiO_2 si conoscono varie forme allotropiche; una di queste è il *quarzo*, cristallizzato nel sistema esagonale, molto duro, altofondente, incolore quando è puro, colorato quando contiene tracce di impurezze (ametista, calcedonio, agata, onice). La *farina fossile*, usata come abrasivo e adsorbente, è costituita da silice microcristallina e costituisce un avanzo fossile di microrganismi. Il biossido di silico è inattaccabile dagli acidi, acido fluoridrico escluso, per formazione di tetracloruro di silicio, volatile ($SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$). Il **biossido di stagno** SnO_2 è una polvere bianca usata nella produzione degli smalti L' **ossido di piombo**, o *litargirio*, PbO, è una polvere rossa ed è usato nell'industria del vetro e delle ceramiche. Il **diossido di piombo** PbO_2 è una polvere bruna usata come ossidante. Il **minio** Pb_3O_4, rosso, è usato come pigmento nelle vernici antiruggine.
L' **ossido di azoto(I)** o **protossido di azoto**, o *ossido nitroso*, è un gas che fu usato come anestetico (*gas esilarante*). L' **ossido di azoto(II)** è un gas incoloro ma a contatto con l'ossigeno dell'aria diventa **ossido di azoto(IV***)* o **diossido di azoto,** di colore rosso. Entrambi (indicati comunemente con NO_x) si trovano nei prodotti della combustione del carbone e dei derivati del petrolio e sono nocivi, provocando affezioni alle vie respiratorie.
Il **diossido di zolfo(IV)** o **anidride solforosa** SO_2 è un gas di odore pungente, solubile in acqua, tossico. Si trova nei prodotti della combustione dei carboni e dei derivati del petrolio e provoca affezioni alle vie respiratorie e alla pelle. Ad esso è dovuto il fenomeno delle *pioggie acide*, potendo ossidarsi, nell'aria, ad anidride solforica da cui, con acqua, si forma acido solforico. Si commercia liquido, compresso in

bombole ma è importante soprattutto come intermedio nella produzione dell'acido solforico; si ottiene bruciando lo zolfo o le piriti.

7.4. Ossoacidi

D. Gli *ossoacidi* sono composti ternari costituiti da molecole contenenti idrogeno, ossigeno ed un altro elemento. La loro formula, per i più semplici e importanti, si ricava sommando una formula dell'anidride ad una formula di acqua. Il nome di un ossoacido è quello dell'anidride da cui deriva.

Esempi. a) Il carbonio forma una sola anidride, l'anidride carbonica CO_2. Da questa deriva un ossoacido, l' *acido carbonico*, la cui formula si ottiene facendo la somma: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$.
b) Lo zolfo forma due anidridi, l'anidride solforosa SO_2 e l'anidride solforica SO_3. Da queste derivano:

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ acido solforoso
$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ acido solforico

3) Il cloro forma quattro anidridi, l'anidride ipoclorosa Cl_2O, l'anidride clorosa Cl_2O_3, l'anidride clorica Cl_2O_5 e l'anidride perclorica Cl_2O_7. Da esse derivano:

$Cl_2O + H_2O = H_2Cl_2O_2 = HClO$ acido ipocloroso
$Cl_2O_3 + H_2O = H_2Cl_2O_4 = HClO_2$ acido cloroso
$Cl_2O_5 + H_2O = H_2Cl_2O_6 = HClO_3$ acido clorico
$Cl_2O_7 + H_2O = H_2Cl_2O_8 = HClO_4$ acido perclorico

La regola suddetta non si applica alle *anidridi* del *fosforo*, dell'*arsenico*, dell'*antimoni*o e del *boro,* i cui *principali* ossoacidi risultano sommando *una* formula di anidride con *tre* formule di acqua. Esempi.

anidride fosforosa $P_2O_3 + 3H_2O = H_6P_2O_6 = H_3PO_3$ acido fosforoso
anidride fosforica $P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_2O_8 = H_3PO_4$ acido fosforico

Trovi le formule degli acidi cromico e permanganico.

R.
anidride cromica $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$ acido cromico
anidride permanganica $Mn_2O_7 + H_2O = H_2Mn_2O_8 = HMnO_4$ acido permanganico

D. Trovi la formula dell'acido borico.

R. Il boro è trivalente e l'anidride borica ha la formula B_2O_3, per cui $B_2O_3 + H_2O = H_2B_2O_4 = HBO_2$. La formula dell'acido borico è HBO_2.

D. Ora cerchi la formula dell'acido borico in questo catalogo di prodotti chimici.

R. Trovo H_3BO_3…

D. Ha dimenticato le tre molecole di acqua; il procedimento esatto è: $B_2O_3 + 3H_2O = H_6B_2O_6 = H_3BO_3$.

Agli ossoacidi incontrati finora sono stati attribuiti i nomi tradizionali con le desinenze *-oso* e *-ico*; secondo la IUPAC, *tutti* gli ossoacidi hanno desinenza *-ico* e si denominano in base al numero degli atomi dell'elemento, di idrogeno (n.o. = + 1) e di ossigeno (n.o. = - 2) presenti nella formula. Nel nome dell' ossoacido, il numero di ossidazione dell'elemento (può anche essere un numero frazionario) si indica con numeri romani.

Tab. 7/5. Formule e denominazioni dei quattro ossoacidi del cloro.

	nome IUPAC.	*nome tradiz.*	*calcolo n.o.*	*n.o. Cl*
$HClO$	ac. ossoclorico(I)	ac. ipocloroso	- 2 + 1 = - 1	+ 1
$HClO_2$	ac. diossoclorico(III)	ac. cloroso	- 4 + 1 = - 3	+ 3
$HClO_3$	ac. triossoclorico(V)	ac. clorico	- 6 + 1 = - 5	+ 5
$HClO_4$	ac. tetraossoclorico(VII)	ac. perclorico	- 8 + 1 = - 7	+ 7

La notazione IUPAC non è usata per gli ossoacidi più comuni. Vi sono però molti altri ossoacidi, derivanti formalmente da vere o ipotetiche anidridi; alcuni non sono stati isolati perchè troppo instabili, mentre si conoscono i loro sali. Particolarmente numerosi sono gli ossoacidi dello zolfo e dell'azoto: sono stati assegnati loro nomi fantasiosi che quasi sempre non danno nessuna indicazione sulla composizione. Per individuare questi acidi la notazione IUPAC è utilissima.

Assegni il nome IUPAC ai seguenti acidi poco comuni: acido iponitroso, $H_2N_2O_2$; acido nitrossilico, H_2NO_2; acido fosfinico o ipofosforico, H_3PO_2; acido ortoperiodico, H_5IO_6; acido trimetafosforico, $H_3P_3O_9$; acido dicromico, $H_2Cr_2O_7$.

R. $H_2N_2O_2$, acido diossodinitrico(I); H_2NO_2, acido diossonitrico(II); H_3PO_2, acido diossofosforico(I); H_5IO_6, acido esaossoiodico(VII); $H_3P_3O_9$, acido enneaossotrifosforico(IV); $H_2Cr_2O_7$, acido eptaossodicromico(VI).

Tab. 7/6. Denominazione IUPAC e tradizionale di acidi dello zolfo poco comuni.

n.o.		*nome IUPAC*	*nome tradizionale*
+ 1	$H_2S_2O_2$	ac. diossosolforico(I)	*ac. tiosolforoso*
+ 2	$H_2S_5O_6$	ac. esaossopentasolforico(II)	*ac. pentationico*
+ 2	H_2SO_2	ac. diossosolforico(II)	*ac. solfossilico*
+ 2	$H_2S_2O_3$	ac. triossosolforico(II)	*ac. iposolforoso*
+ 2,5	$H_2S_4O_6$	ac. esaossotetrasolforico(2,5)	*ac. tetrationico*
+ 3	$H_2S_2O_4$	ac. tetraossodisolforico(III)	*ac. iposolforoso* o *ditionoso*
+ 10/3	$H_2S_3O_6$	ac. esaossotrisolforico(10/3)	*ac. tritionico*
+ 4	$H_2S_2O_5$	ac. pentaossodisolforico(IV)	*ac. disolforoso* o *pirosolforoso*
+ 5	$H_2S_2O_6$	ac. esaossodisolforico(V)	*ac. ditionico*
+6	$H_2S_2O_7$	ac. eptaossodisolforico(VI)	*ac. disolforico* o *pirosolforico*

■ L' **acido perclorico** $HClO_4$ si trova in commercio in soluzione acquosa ed è un acido forte e un forte ossidante; a contatto con sostanze organiche può dar luogo a esplosioni..
L' **acido solforico** H_2SO_4 è uno dei prodotti chimici più usati nell'industria. L'acido solforico concentrato del commercio è una soluzione acquosa al 98 % m/m, pesante, viscosa. fortemente corrosiva. Si ottiene per ossidazione catalitica con aria dell'anidride solforosa e assorbimento in acqua dell'anidride solforica ($SO_2 + 0{,}5O_2 \rightarrow SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$). L'anidride solforosa è ottenuta bruciando l'acido solfidrico ($H_2S + 1{,}5O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$) o la pirite, un minerale di ferro ($2FeS_2 + 6{,}5O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$).
L'**acido nitrico** HNO_3 è un acido molto forte e un forte ossidante; l'acido nitrico concentrato del commercio è una soluzione acquosa al 62-67 % m/m, corrosiva.E' largamente impiegato nell'industria organica e dei fertilizzanti e si ottiene dall'ammoniaca attraverso le reazioni: a) combustione dell'ammoniaca in aria , catalizzatore platino ($2NH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 3H_2O + 2NO$); b) ossidazione dell'ossido di azoto a diossido ($NO + 0{,}5O_2 \rightarrow NO_2$); c) assorbimento in acqua del diossido di azoto ($3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$; l'ossido di azoto sviluppato torna in ciclo). L' **acido fosforico** H_3PO_4 forma cristalli bianchi deliquescenti; in commercio si trovano soluzioni acquose concentrate, viscose. Trova applicazione nell'industria dei fertilizzanti.
Gli **acidi silicici** $H_mSi_nO_o$ sono numerosi e si considerano, per semplificare, composti aventi formula generale $mSiO_2 \cdot nH_2O$ (es: $H_2SiO_3 = SiO_2 \cdot H_2O$, acido metasilicico; $H_4SiO_4 = SiO_2 \cdot 2H_2O$, acido ortosilicico; $H_4Si_3O_8 = 3SiO_2 \cdot 2H_2O$, acido trisilicico).
L'**acido borico** H_3BO_3 è un solido cristallino, usato nell'industria vetraria insieme al *borace* (un suo sale, sodio eptaossotetraborato, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Si trova nei soffioni boriferi di Larderello, da cui si estrae dopo avere utilizzato la loro energia in una centrale elettrica.

7.5. Aggruppamenti atomici - L'idrossile

D. In chimica rivestono particolare importanza gli aggruppamenti atomici, gruppi di atomi che risultano, *sulla carta*, sottraendo atomi o gruppi di atomi alla formula di un composto chimico; non esistono liberi, o hanno vita brevissina, ed alcuni caratterizzano la struttura di certe classi di composti.

Un importante aggruppamento atomico è l'*idrossile* OH, risultante *formalmente* dall'acqua per sottrazione di un atomo di idrogeno (i trattini, per il momento, indicano le valenze)

H — O — H acqua — OH idrossile

L'ossigeno è bivalente, l'idrogeno è monovalente e l'idrossile, considerato come un tutto unico, è *monovalente*. L'idrossile è presente in numerosi composti inorganici (es. ossoacidi e idrossidi) e organici (es. alcoli e fenoli). Negli idrossidi e nelle soluzioni acquose delle basi, come vedremo in seguito, è presente come *ione idrossido* OH^-.

7.6. Idrossidi

D. Gli idrossidi sono composti ionici ternari risultanti dall'unione di un catione con uno o più ioni idrossido OH^-. I cationi monovalenti formano idrossidi CatOH, i cationi bivalenti idrossidi $Cat(OH)_2$ e i cationi trivalenti idrossidi $Cat(OH)_3$. Così ad esempio, il sodio Na^+ forma l'idrossido di sodio NaOH; il magnesio Mg^{2+} forma l'idrossido di magnesio $Mg(OH)_2$; l'alluminio Al^{3+} forma l'idrossido di alluminio $Al(OH)_3$.

Scriva le formule degli idrossidi di litio, calcio, ferro(II) e ferro(III).

R. LiOH, $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$.

R. Che cosa sono gli alcali caustici?

D. Sono gli idrossidi di potassio KOH (potassa caustica), di sodio NaOH (soda caustica), di calcio $Ca(OH)_2$ (calce idrata), di bario $Ba(OH)_2$ (barite caustica) e l' ammoniaca NH_3, corrosivi. L'aggettivo deriva dal greco *kaustikós*, bruciante, e non indica, come alcuni studenti credono, base

forte. Sono caustici anche gli acidi forti e alcuni acidi deboli, come ad esempio l'acido fluoridrico e l'acido formico.

Tab. 7/7. Alcuni idrossidi

Gr.	*el.*	*n.o.*		*nome IUPAC*	*nome tradizionale*
1	Na	+ 1	NaOH	idrossido di sodio	soda caustica
	K	+ 1	KOH	idrossido di potassio	potassa caustica
2	Mg	+ 2	$Mg(OH)_2$	idrossido di magnesio	magnesia idrata
	Ca	+2	$Ca(OH)_2$	idrossido di calcio	calce idrata
	Ba	+ 2	$Ba(OH)_2$	idrossido di bario	barite caustica
6 d	Cr	+ 3	$Cr(OH)_3$	idrossido di cromo	
7 d	Mn	+ 2	$Mn(OH)_2$	idrossido di manganese	
8 d	Fe	+ 2	$Fe(OH)_2$	idrossido di ferro(II)	idrossido ferroso
		+ 3	$Fe(OH)_3$	idrossido di ferro(III)	idrossido ferrico
12 d	Zn	+ 2	$Zn(OH)_2$	idrossido di zinco	
13	Al	+ 3	$Al(OH)_3$	idrossido di alluminio	allumina idrata
14	Sn	+ 2	$Sn(OH)_2$	idrossido di stagno	
	Pb	+ 2	$Pb(OH)_2$	idrossido di piombo	

■ L' **idrossido di sodio** o **soda caustica** NaOH è una sostanza bianca molto solubile in acqua, corrosiva, da cui il nome. E' una base forte e le sue soluzioni acquose sono usate nelle industrie chimica, tessile, cartaria, petrofilera, ecc. Si prepara per elettrolisi delle soluzioni acquose di sodio cloruro. L' **idrossido di potassio** o **potassa caustica** KOH ha le stesse proprietà dell'idrossido di sodio ma è meno usato perchè più costoso.
L' **idrossido di magnesio** $Mg(OH)_2$ è una polvere bianca poco solubile in acqua; il *latte di magnesia*, usato in terapia e in alcune industrie, è una sospensione acquosa di $Mg(OH)_2$. L' **idrossido di calcio** o **calce idrata** $Ca(OH)_2$, polvere bianca poco solubile in acqua, è un materiale da costruzione ma si impiega anche nell'industria chimica e in agricoltura e per la correzione dei terreni troppo acidi. L' *acqua di calce* è una soluzione satura di $Ca(OH)_2$; il *latte di calce* una sospensione acquosa di $Ca(OH)_2$. L' **idrossido di bario** o **barite caustica** $Ba(OH)_2$ si usa nei laboratori e in un processo di estrazione dello zucchero dal melasso.
L' **idrossido di alluminio** o **allumina idrata** $Al(OH)_3$ è una polvere bianca; per il suo potere adsorbente si usa nel processi di chiarificazione delle acque e nell'analisi cromatografica.

7.7. Acili

D. Gli *acili* sono aggruppamenti atomici che risultano, *sulla carta,* sottraendo uno o più idrossili alla formula di un ossoacido. Non esistono allo stato libero ma alcuni di essi hanno un nome derivante da quello dell'ossoacido, con desinenza *-ile*. Per trovare la loro formula si scrive quella dell'ossoacido mettendo in evidenza gli idrossili presenti nella sua formula ma attenzione: *non sempre il numero degli idrossili corrisponde a quello degli atomi di idrogeno*.

Esempi. a) Dall'acido nitroso HNO_3, che si può scrivere ON—OH, deriva l'aggruppamento monovalente ON— (*nitrosile*). b) Dall'acido nitrico HNO_3, ovvero O_2N—OH, deriva l'aggruppamento monovalente O_2N— (*nitroile).* c) Dall'acido fosforico H_3PO_4 derivano tre acili; quello derivante togliendo formalmente tre idrossili all'acido fosforico $OP(OH)_3$

ha la formula OP—, è trivalente e si chiama *fosforile.*

Vorrebbe scrivere le formule e denominare gli acili risultanti formalmente togliendo tutti gli idrossili agli acidi cloroso, clorico, perclorico, cromico H_2CrO_4, uranico H_2UO_4, vanadico H_3VO_4?

R. ClO— , clorosile; O_2Cl— , clorile; O_3Cl— , perclorile; —CrO_2— , cromile; —UO_2— , uranile; —VO— , vanadile.

Tab. 7/8. Acili degli acidi solforoso, solforico e carbonico.

Acido.		*acili monov.*		*acili biv.*	
HO— SO— OH	solforoso	HO— SO—	solfossile	—SO—	tionile
HO— SO_2— OH	solforico	HO— SO_2—	solfonile	—SO_2—	solforile
HO— CO— OH	carbonico	HO— CO—	carbossile	—CO—	carbonile

7.8. Ammidi

D. Sono composti derivanti dagli ossoacidi; le loro formule si ricavano per sostituzione formale di uno o più idrossili di un acido con aggruppamenti monovalenti —NH_2.

Tab. 7/9. Ammidi degli acidi carbonico e solforico

Acido	*monoammidi*	*diammidi*
HO— CO— OH ac. carbonico	HO—CO— NH_2 ac. carbammico	H_2N—CO— NH_2 carbammide o urea
HO— SO_2— OH ac. solforico	HO—SO_2— NH_2 ac. solfammico	H_2N—SO_2— NH_2 solfammide

7.9. Reazioni chimiche

D. Iniziamo ora a parlare delle reazioni chimiche, trasformazioni che implicano un cambiamento della composizione di una o più sostanze. In altri termini, una reazione chimica è un fenomeno in cui si spezzano dei legami chimici tra atomi e si stabiliscono nuovi legami.

In una reazione chimica, da una o più sostanze (*reagenti*) si formano una o più sostanze diverse (*prodotti*).

Nella rappresentazione grafica di una reazione, reagenti e prodotti sono separati da una freccia che indica il senso in cui decorre la reazione stessa.

In una reazione chimica *la somma delle masse dei prodotti e uguale alla somma delle masse dei reagent*i. E' questa la *legge della conservazione della materia*, dovuta al chimico francese Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794, ghigliottinato durante il Terrore; sono famose le parole pronunciate da un giudice: «La République n'a pas besoin des savants»).

Questa legge non è rigorosamente valida; tuttavia, alle relativamente piccole variazioni di energia che accompagnano una reazione chimica sono associate variazioni di massa tanto piccole da diventare trascurabili.

Esempio. Volendo calcolare la diminuzione della massa durante la combustione di 1 kg di carbone, in cui si sviluppano ottomila kilocalorie, equivalenti a $3{,}4 \cdot 10^4$ kJ, applicando l' equazione di Einstein $E = m\,c^2$ si ottiene $m = E/c^2 = 3{,}4 \cdot 10^7$ J / $(3 \cdot 10^8)^2$ m s^{-1} = $3{,}8 \cdot 10^{-10}$ kg, una quantità trascurabile.

Le variazioni della massa non diventano più trascurabili in una reazione nucleare, come vedremo.

Nelle reazioni chimiche il nucleo degli atomi non è coinvolto per cui nei prodotti vi sono gli stessi atomi dei reagenti. In altre parole, i numeri atomici e i numeri di massa degli atomi non variano da reagenti a prodotti. Per questo motivo nelle reazioni chimiche le variazioni dell'energia sono relativamente modeste, non oltre quattromila kilojoule alla mole.

Le principali reazioni chimiche si classificano in: *protolisi*, *precipitazione*, *complessazione*, *ossidoriduzione*, sulle quali ci soffermeremo a lungo. Nelle prime tre non si verificano scambi di elettroni; nell'ultima si verificano scambi di elettroni.

Dopo aver scritto le formule dei reagenti e quelle dei prodotti, una reazione deve essere *bilanciata*, assegnando dei coefficienti alle formule, in modo che il numero totale degli atomi delle sostanze che si trovano a sinistra della freccia sia uguale al numero totale degli atomi delle sostanze che si trovano a destra.

Una classificazione puramente formale delle reazioni chimiche è la seguente: *sintesi, decomposizione*, *sostituzione e doppia sostituzione*.

* *Sintesi*. E' una reazione in cui da due sostanze A e B si forma un composto AB.

Esempi. a) La reazione di sintesi $Fe + S \rightarrow FeS$ informa che un atomo di ferro reagisce con un atomo di zolfo ed il prodotto è una formula di ferro solfuro. La reazione è automaticamente bilanciata. b) La reazione di sintesi $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ informa che una molecola biatomica di idrogeno reagisce con una molecola biatomica di cloro ed il prodotto è il cloruro di idrogeno HCl, un composto costituito da molecole. La reazione non è però bilanciata ma lo diventa assegnando coefficiente 2 alla formula del cloruro di idrogeno: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. La reazione è ora bilanciata; vi sono due atomi di idrogeno a sinistra e a destra della freccia e due atomi di cloro a sinistra e a destra della freccia. La traduzione in parole della reazione è: quando una molecola di idrogeno (biatomico) reagisce con una molecola di cloro (biatomico) si ottengono *due* molecole di cloruro di idrogeno. c) La reazione di sintesi dell'ammoniaca NH_3, un composto costituito da molecole, è: $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$. Per bilanciarla, poichè vi sono 3 atomi di idrogeno a destra della freccia e due atomi a sinistra si deve assegnare coefficiente 2 all'ammoniaca e coefficiente 3 all'idrogeno: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. In questo modo anche gli atomi di azoto risultano bilanciati. La traduzione in parole è: nella reazione tra una molecola di azoto (biatomico) e tre molecole di idrogeno (biatomico) si ottengono due molecole di ammoniaca.

R. Quale differenza intercorre tra sinterizzazione e sintetizzazione?

D. Anche se i nomi differiscono soltanto per una lettera, sono due processi industriali molto diversi: uno fisico e l'altro chimico. La *sinterizzazione* (dall'inglese *to sinter*, diventare massa solida) è un «trattamento termico che determina la coesione dei granuli di una polvere allo scopo di ottenere pezzi aventi caratteristiche fisico-meccaniche prestabilite» (UNI 4878).

La *sintetizzazione* o, più semplicemente, *sintesi* (dal greco *sýnthesis*, composizione) in senso stretto, come abbiamo appena visto, è la produzione di un composto dagli elementi che lo costituiscono. Si parla di sintesi anche quando il chimico edifica, mattone per mattone, attraverso la formazione di prodotti intermedi, una sostanza complessa partendo da sostanze più semplici. Così ad esempio, le materie prime per la sintesi della poliammide 6 (policaprolattame, una tecnofibra) sono gas petroliferi; le tappe sono benzene → fenolo → cicloesanolo → cicloesanone → cicloesanonossima → caprolattame → policaprolattame. Ma continuiamo con la nostra classificazione delle reazioni chimiche.

* *Decomposizione* o *dissociazione*. E' una reazione in cui un composto si scinde formando due o più sostanze diverse.

Esempi. a) Il calcio carbonato $CaCO_3$, riscaldato, forma ossido di calcio e diossido di carbonio: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. La reazione è già bilanciata. b) Il tetrossido di diazoto, riscaldato, si scinde formando diossido di azoto: $N_2O_4 \rightarrow NO_2$. Per il bilanciamento basta porre coefficiente 2 al prodotto della reazione: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$.

* *Sostituzione*. E' una reazione del tipo $A + BC \rightarrow AC + B$.

Esempio. Inviando cloro (biatomico) in una soluzione di potassio ioduro (KI), si forma potassio cloruro (KCl) e si libera iodio (biatomico); il cloro sostituisce lo iodio nel composto: $Cl_2 + KI \rightarrow KCl + I_2$. Per bilanciare la reazione basta mettere coefficiente 2 al potassio ioduro e al potassio cloruro: $Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$.

* *Doppia sostituzione*. E' una reazione del tipo $AB + CD \rightarrow AC + BD$.

Esempi. a) L'idrossido di sodio (NaOH) reagisce con l'acido cloridrico (HCl) formando sodio cloruro (NaCl) e acqua: $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$. Si tratta di una reazione di doppia sostituzione, già bilanciata.
b) L'ossido di magnesio (MgO) reagisce con acido cloridrico (HCl) formando magnesio cloruro ($MgCl_2$) e acqua: $MgO + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$. Per bilanciare la reazione basta mettere coefficiente 2 all'acido cloridrico: $MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$.

Ora provi a bilanciare le seguenti reazioni, anche se al momento molte le appariranno incomprensibili:

D.	**R.**
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	Già bilanciata
$NO + O_2 \rightarrow NO_2$	$NO + ½O_2 \rightarrow NO_2$
$Al + S \rightarrow Al_2S_3$	$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$
$P_2O_5 + CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$	$P_2O_5 + 3CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
$PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$	Già bilanciata
$H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½O_2$
$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al^{3+} + SO_4^{2-}$	$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$
$KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$	$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$
$Al + H_3PO_4 \rightarrow AlPO_4 + H_2$	$2Al + 2H_3PO_4 \rightarrow 2AlPO_4 + 3H_2$
$Al + CuCl_2 \rightarrow AlCl_3 + Cu$	$2Al + 3CuCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3Cu$
$ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$	Già bilanciata
$AlCl_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + HCl$	$2AlCl_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6HCl$
$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)_2 + H_2O$	$C_6H_6 + 2H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)_2 + 2H_2O$
$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$	$2NH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$

D.

Per le reazioni un poco più complesse occorre soltanto un poco di pazienza. Un suggerimento: «conti» per ultimi gli atomi delle sostanze che compaiono in più reagenti o prodotti. Così ad esempio, dovendo bilanciare la reazione $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ si procederà per gradi. Un primo passo è: $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$. Ora a destra vi sono 13 atomi di O per cui $C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$.

8. SALI

D. I *sali* sono composti costituiti da un catione unito all'anione di un acido.

8.1. Formule e denominazioni dei sali

D. Per ricavare la *formula di un sale* si deve conoscere la formula dell'acido da cui il sale deriva; poi, si unisce il catione all'anione dell'acido (tab. 8/1).

Tab. 8/1. Come si ricava la formula di un sale.

acidi	**anioni**	catione	catione	catione
		K^+	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**
HCl	**Cl^-**	KCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
H_2S	**S^{2-}**	K_2S	MgS	Al_2S_3
$HClO_4$	**ClO_4^-**	$KClO_4$	$Mg(ClO_4)_2$	$Al(ClO4)_3$
H_2SO_4	**SO_4^{2-}**	K_2SO_4	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
H_3PO_4	**PO_4^{3-}**	K_3PO_4	$Mg_3(PO_4)_2$	$AlPO_4$

Per *denominare un sale* si adottano i suffissi della tab. 8/2. Il nome di un sale deriva da quello dell'acido.

Tab. 8/2. Come si denomina un sale.

Suffisso dell' acido	*Suffisso del sale*
-idrico	**-uro**
-oso	**-ito**
-ico	**-ato**

Esempi. a) Dall' acido cloridrico derivano i cloruri, dall' acido cloroso i cloriti e dall' acido clorico i clorati.
b) Il *lutezio malato* non è un parigino in ospedale ma un sale del lutezio derivante dall'acido malico. Lo *scandio adipato* non è uno svedese obeso ma un sale di scandio dell'acido adipico.
c) I sali degli acidi solforoso, solforico, fosforoso e fosforico si denominano rispettivamente solfiti, solfati, fosfiti e fosfati.
d) Anticamente, si chiamava soda l'ossido di sodio Na_2O. Attualmente, si denomina soda il sodio carbonato anidro Na_2CO_3 (ingl. *soda ash*), soda cristalli il sodio carbonato decaidrato $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ e soda caustica l'idrossido di sodio NaOH, fortemente

alcalini. E lo whisky and soda? In questo caso, per soda si intende acqua potabile contenente sodio idrogenocarbonato e soprassaturata con diossido di carbonio. e) La liscivia, ideale per le pelli delicate, era una miscela fortemente alcalina a base di sodio carbonato, sodio silicato, sapone e polveri abrasive, usata per pulire il pentolame e altro prima della comparsa dei tensioattivi sintetici vituperati dai laudatores temporis acti.

Ora completi lo schema

D. *Nome dell'acido*	R. *Nome del sale*
iodidrico	ioduro
perclorico	perclorato
ipocloroso	ipoclorito
telluridrico	tellururo
maleico	maleato
malonico	malonato
malico	malato
nitriloltriacetico	nitritoltriacetato
etilenicamminotetracetico	etilendiamminotetracetato
telluroso	tellurito
vanadico	vanadato
uranico	uranato
ipofosforoso	ipofosfito
fosfonico	fosfonato
4-4'-dimetilamminoazobenzensolfonico	4,4'-dimetilamminobenzensolfonato

Scriva le formule dei sali di sodio (monovalente), di ferro(II) e di alluminio (trivalente) degli acidi bromidrico, solforico, arsenioso.

R. Le formule dei tre acidi sono HBr, H_2SO_4, H_3AsO_3 per cui quelle dei loro sali saranno: NaBr, $FeBr_2$, $AlBr_3$; Na_2SO_4, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$; Na_3AsO_3, $Fe_3(AsO3)_2$, $AlAsO_3$.

Esistono anche *sali doppi*, costituiti da due cationi e un anione in comune. Tra questi, si chiamano *allumi* i solfati dodecaidrati di cationi trivalenti (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}) e cationi monovalenti (K^+, Na^+, Tl^+ e anche NH_4^+). L' *allume di rocca* (che non significa leggere le scritte sulle pareti alla luce delle fiaccole in un castello medievale) è l' antico nome, ancora in uso, del solfato di alluminio e potassio dodecaidrato, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Altri allumi sono l'allume ferrico-ammonico $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e l' allume di cromo $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, usato in conceria.

8.2. Come si ottiene un sale

D. In linea generale, si ottiene un sale quando un *non metallo* (o un suo derivato: *idracido*, *anidride, ossoacido*) reagisce con un *metallo* (o un suo derivato: *ossido, idrossido*). I metodi sono, teoricamente, otto:

1. Acido + metallo	**2. Acido + ossido**	**3. Acido + idrossido**
4. Anidride + metallo	5. Anidride + ossido	6. Anidride + idrossido
7. Non metallo + metallo	8. Non metallo + ossido	9. Non metallo + idrossido

Il metodo 4 è assimilabile al metodo 1; per i metodi 8 e 9 non vi è una regola generale.

I sali degli *idracidi* si ottengono con i metodi 1, 2, 3 e 7.

I sali degli *ossoacidi* si ottengono con i metodi 1, 2, 3, 4, 5, 6.

1° metodo*: acido + metallo.*

Come vedremo in seguito i metalli si possono classificare in *metalli comuni* e *metalli nobili* e gli acidi in *acidi comuni* e *acidi ossidanti*.

Sono *metalli comuni* il ferro, l'alluminio, lo zinco e molti altri; sono *metalli nobili* l'oro, il platino, il mercurio, l'argento, il rame e pochi altri. Sono *acidi comuni* l'acido cloridrico, l'acido solforico diluito, l'acido fosforico e molti altri. Sono *acidi ossidanti* l'acido perclorico, l'acido solforico concentrato, l'acido nitrico e pochi altri.*1° metodo*. Come vedremo in seguito i metalli si possono classificare in *metalli comuni* e *metalli nobili* e gli acidi in *acidi comuni* e *acidi ossidanti*.

Sono *metalli comuni* il ferro, l'alluminio, lo zinco e molti altri; sono *metalli nobili* l'oro, il platino, il mercurio, l'argento, il rame e pochi altri. Sono acidi comuni l'acido cloridrico, l'acido solforico diluito, l'acido fosforico e molti altri. Sono acidi ossidanti l'acido perclorico, l'acido solforico concentrato, l'acido nitrico e pochi altri.

I metalli *comuni* sono attaccati dalle soluzioni acquose degli acidi *comuni*: si forma il sale dell'acido, che rimane in soluzione, mentre si sviluppa idrogeno

acido + metallo → sale + $H_2\uparrow$

La freccia rivolta verso l'alto indica che l'idrogeno si sviluppa allo stato gassoso. E' questa una reazione di sostituzione del tipo A + BC → AB + C: il metallo sostituisce l'idrogeno dell'acido unendosi al residuo dell'acido stesso formando il sale.

Esempi. Lo zinco, bivalente, è attaccato dagli acidi cloridrico e solforico diluito secondo le reazioni

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ $\qquad$ $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

Scriva le reazioni tra alluminio, trivalente, con acido cloridrico e con acido solforico dil.

R. $Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$ $\qquad$ $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

2° metodo*: acido + ossido.*

Molti ossidi metallici reagiscono con le soluzioni acquose degli acidi: si formano il sale dell'acido, che rimane in soluzione, e acqua

acido + ossido → sale + H_2O

E' questa una reazione di doppia sostituzione del tipo AB + CD → AC + BD; il metallo si unisce al residuo dell'acido formando il sale; l'idrogeno dell'acido si unisce all'ossigeno formando acqua. Alcuni ossidi metallici (es. Al_2O_3, Cr_2O_3) sono inattaccabili dagli acidi.

Esempio. L'ossido di zinco reagisce con gli acidi cloridrico e solforico dil. secondo le reazioni

$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$ $\qquad$ $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

Scriva le reazioni tra l'ossido di ferro(III) con acido nitrico dil. e acido solforico dil.

R. $Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$
$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Alcuni ossidi metallici (es: Al_2O_3, Cr_2O_3) sono inattaccabili dagli acidi.

3° metodo: *acido + idrossido.*

Gli idrossidi metallici reagiscono con le soluzioni acquose degli acidi: si formano il sale, che rimane in soluzione, e acqua

acido + idrossido $\rightarrow$ sale + H_2O

Si tratta anche in questo caso di una di una reazione di doppia sostituzione: il metallo si unisce al residuo dell'acido formando il sale; l'idrogeno dell'acido si unisce allo ione idrossido dell'idrossido formando acqua. Il bilanciamento della reazione è facile: ad ogni H dell'acido corrisponde un OH dell'idrossido.

Esempi. L' idrossido di zinco $Zn(OH)_2$ reagisce con gli acidi cloridrico e solforico diluiti

$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$ $\quad (1H + 1OH \rightarrow H_2O)$
$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$ $\quad (2H + 2OH \rightarrow 2H_2O)$

Scriva le reazioni tra l'idrossido di di alluminio con l'acido nitrico dil. E l'acido solforico dil.

R. $Al(OH)_3 + 3HNO_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 + 3H_2O$ $\quad (3H + 3OH \rightarrow 3H_2O)$
$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ $\quad (6H + 6OH \rightarrow 6H_2O)$

4° metodo: *anidride + metallo.*

Questa reazione avviene soltanto in presenza di acqua: si forma l'ossoacido che poi attacca il metallo.

5° metodo: *anidride + ossido metallico.*

Quando un'anidride solida viene mescolata con un ossido metallico solido e la miscela viene riscaldata a fusione, si forma il sale dell'ossoacido corrispondente all'anidride

anidride + ossido → sale

Un consiglio: prima di scrivere la reazione ricavi la formula e il nome del sale partendo dalla formula e dal nome dell'acido.

Esempio. Quando si fonde una miscela di anidride silicica e ossido di calcio, in rapporto 1:1, si forma silicato di calcio.

La formula dell'ossoacido si può così ricavare: $SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$ (acido silicico).
Il sale di calcio (Ca^{2+}) dell'acido silicico avrà formula $CaSiO_3$ e si chiamerà calcio silicato.
Reazione: $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$.

Scriva la reazione che avviene quando si fonde una miscela di anidride fosforica con ossido di magnesio, in rapporto 1:3.

R. La formula dell'ossoacido si può così ricavare: $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$ (acido fosforico).
Il sale di magnesio (Mg^{2+}) dell'acido fosforico avrà formula $Mg_3(PO_4)_2$ e si chiamerà magnesio fosfato.
Reazione: $P_2O_5 + 3MgO \rightarrow Mg_3(PO_4)_2$.

D. Provi ora a scrivere le reazioni tra anidride fosforica e ossido di sodio, in rapporto a) 1:1; b) 1:2; c) 1:3 senza passare attraverso l'acido fosforico ma semplicemente sommando gli atomi dei due composti.

R. a) $P_2O_5 + Na_2O \rightarrow Na_2P_2O_6 = 2NaPO_3$
b) $P_2O_5 + 2Na_2O \rightarrow Na_4P_2O_7$
c) $P_2O_5 + 3Na_2O \rightarrow Na_6P_2O_8 = 2Na_3PO_4$

L'ultima formula dei tre sali è quella del sodio fosfato ma le prime due?

D. Si tratta di sali derivanti da acidi diversi dall'acido fosforico (nome IUPAC acido tetraossofosforico(V)) e precisamente dall'acido triossofosforico(V) (HPO_3) e acido eptaossodifosforico(V) ($H_4P_2O_7$).

6° metodo: *anidride + idrossido metallico.*

Le anidridi reagiscono con le soluzioni acquose degli idrossidi formando il sale dell'ossoacido corrispondente e acqua

anidride + idrossido → sale + H_2O

Come nel caso precedente, per trovare la formula del sale è necessario conoscere la formula dell'acido.

Esempio. Quando si invia una corrente di anidride carbonica in una soluzione di acquosa di idrossido di bario, la soluzione si intorbida per formazione di bario carbonato, insolubile.

La formula dell'acido si può così ricavare: $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$ (acido carbonico).
Il sale di bario (Ba^{2+}) dell'acido carbonico avrà formula $BaCO_3$ e si denominerà bario carbonato
Reazione: $CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$

Quale reazione avviene facendo reagire diossido di zolfo, in rapporto 2:1, con sodio idrossido in soluzione acquosa?

R. Il diossido di zolfo è l'anidride solforosa SO_2. La formula dell'acido si può così ricavare: $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ (acido solforoso).
Il sale di sodio (Na^{2+}) dell'acido solforoso avrà formula Na_2SO_3 e si denominerà sodio solfito.
Reazione: $SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$

7° metodo: *non metallo + metallo.*

D. La reazione, mancando l'ossigeno, può servire soltanto per preparare i sali degli idracidi (sali -*uro*).

Esempio. Quando si riscalda una miscela di zolfo e limatura di ferro si forma una sostanza nera, il ferro(II) solfuro

$S + Fe \rightarrow FeS$

Scriva tutte le possibili reazioni che conducono alla formazione di: a) zinco solfato. b) zinco solfuro.

R. $H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$
$H_2SO_4 + ZnO \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$
$H_2SO_4 + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$
$SO_3 + ZnO \rightarrow ZnSO_4$
$SO_3 + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

$H_2S + Zn \rightarrow ZnS + H_2$
$H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$
$H_2S + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnS + H_2$
$S + Zn \rightarrow ZnS$

8° metodo: *non metallo + ossido.*

Le reazioni sono diverse per ogni coppia non metallo/ossido.

Esempio. Il cloro viene assorbito dall'ossido di calcio con formazione di due sali, calcio cloruro e calcio ipoclorito

$2Cl_2 + 2CaO \rightarrow CaCl_2 + Ca(ClO)_2$

(La miscela dei due sali si usava come disinfettante sotto il nome di *cloruro di calce*).

9° metodo: *non metallo + idrossido.*

Anche in questo caso le reazioni sono diverse per ogni coppia non metallo/idrossido.

Esempio. Il cloro reagisce con le soluzioni di sodio idrossido con formazione di due sali, sodio cloruro e sodio ipoclorito

$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

(La soluzione costituisce la nota *candeggina*).

Provi a scrivere la reazione tra il fosforo (molecola P_4) e una soluzione acquosa di potassio idrossido; i prodotti sono potassio diossofosfato(I) KH_2PO_2 e fosfano (nella reazione interviene anche l'acqua).

R. $P_4 + 3KOH + 3H_2O \rightarrow 3KH_2PO_2 + PH_3$

D. Un sale si può ottenere anche per reazione tra *un acido e un altro sale* e tra *un idrossido e un altro sale.*

Esempi. a) Quando si riscalda sodio cloruro con acido solforico concentrato, si sviluppa acido cloridrico gassoso

$$\underset{\text{sale}}{2NaCl} + \underset{\text{acido}}{H_2SO_4} \rightarrow \underset{\text{sale}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{acido}}{2HCl} \uparrow$$

b) Quando si tratta una soluzione acquosa di ferro(III) cloruro con una soluzione acquosa di sodio idrossido si separa idrossido di ferro(III), rosso-bruno

$$\underset{\text{sale}}{FeCl_3} + \underset{\text{idrossido}}{3NaOH} \rightarrow \underset{\text{sale}}{3NaCl} + \underset{\text{idrossido}}{Fe(OH)_3} \downarrow$$

La freccia rivolta verso il basso indica che la sostanza si separa allo stato solido dalla soluzione; nel gergo dei chimici si dice che si forma un *precipitato.*

Scriva le reazioni tra: a) calcio carbonato e acido cloridrico (l'acido che si libera non è stabile e si decompone in acqua e nella sua anidride); b) alluminio solfato e potassio idrossido.

R. a) $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$
b) $Al_2(SO_4)_3 + 6KOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4$

8.3. Idrogenosali

D. Gli *idrogenosali* sono sali derivanti dagli acidi per sostituzione formale, *soltanto in parte*, degli atomi di idrogeno con cationi. Per ricavare la formula degli idrogenosali si unisce il catione con gli anioni dell'acido contenenti ancora atomi di idrogeno (tab. 8/3).

Tab. 8/3. Come si ricava la formula di un idrogenosale.

acidi	**anioni**	catione	catione	catione
		K^+	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**
H_2S	**S^{2-}**	K_2S solfuro	MgS solfuro	Al_2S_3 solfuro
	HS^-	KHS idrogenosolfuro	$Mg(HS)_2$ idrogenosolfuro	$Al(HS)_3$ idrogenosolfuro

H_2SO_4	$\mathbf{SO_4^{2-}}$	K_2SO_4 solfato	$MgSO_4$ solfato	$Al_2(SO_4)_3$ solfato
	$\mathbf{HSO_4^-}$	$KHSO_4$ idrogenosolfato	$Mg(HSO_4)_2$ idrogenosolfato	$Al(HSO_4)_3$ idrogenosolfato
H_3PO_4	$\mathbf{PO_4^{3-}}$	K_3PO_4 fosfato	$Mg_3(PO_4)_2$ fosfato	$AlPO_4$ fosfato
	$\mathbf{HPO_4^{2-}}$	K_2HPO_4 idrogenofosfato	$MgHPO_4$ idrogenofosfato	$Al_3(HPO_4)_2$ idrogenofosfato
	$\mathbf{H_2PO_4^-}$	KH_2PO_4 diidrogenofosfato	$Mg(H_2PO_4)_2$ diidrogenofosfato	$Al(H_2PO_4)_3$ diidrogenofosfato

Scriva le formule e denomini i sali di sodio dell'acido ortosilicico H_4SiO_4.

R. Na_4SiO_4, ortosilicato; Na_3HSiO_4, idrogenoortosilicato; $Na_2H_2SiO_4$, diidrogenoortosilicato; NaH_3SiO_4, triidrogenoortosilicato.

D. Gli idrogenosali di sodio e potassio si ottengono per reazione tra gli acidi (o le anidridi) con gli idrossidi in particolari rapporti.

Esempio. Quando si tratta l'acido solforico con sodio idrossido in rapporto 1:1 si forma sodio idrogenosolfato; in rapporto 1:2 si forma sodio solfato

$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$ $\qquad$ $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

R. Bicarbonato significa due volte carbonato?

D. Per rispondere alla sua domanda si deve tornare nel XVIII secolo, quando i sali venivano considerati come prodotti di addizione tra una «base» (l'attuale ossido metallico) e un «acido» (l'attuale ossido non metallico) e talvolta acqua. L'ossido di sodio Na_2O veniva detto *soda* e il diossido di carbonio CO_2, *acido carbonico*. Quindi, il sodio carbonato Na_2CO_3 veniva scritto in *formula dualistica* $Na_2O{\cdot}CO_2$ e chiamato *carbonato di soda*. Il sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ si scriveva $Na_2O{\cdot}2CO_2{\cdot}H_2O$ e si chiamava coerentemente *bicarbonato di soda*. Nella formula $NaHCO_3$ non si vede nulla che possa giustificare il prefisso *bi-*.

R. Perchè il fertilizzante $CaHPO_4$, pur contenendo un solo atomo di calcio, è chiamato *fosfato bicalcico*?

D. Dall'acido fosforico H_3PO_4 derivano tre sali di calcio, i cui nomi IUPAC non lasciano dubbi: calcio fosfato $Ca_3(PO_4)_2$, calcio idrogenofosfato $CaHPO_4$ e calcio diidrogenofosfato $Ca(H_2PO_4)_2$. Un tempo, per denominare gli idrogenosali, ci si riferiva non agli atomi di idrogeno presenti nella loro formula ma a quelli sostituiti nell'acido,

da cui i nomi di fosfato tricalcico, bicalcico e monocalcico. La confusione era aumentata da chi li chiamava rispettivamente trifosfato, bifosfato e monofosfato di calcio.

8.4. Idrossosali

D. Gli *idrossosali* si possono considerare come derivanti dagli idrossidi per sostituzione formale di *parte* degli idrossili con anioni di un acido.

Esempi. Oltre al bismuto cloruro $BiCl_3$ esistono il bismuto idrossocloruro $Bi(OH)Cl_2$ e il bismuto diidrossocloruro $Bi(OH)_2Cl$. Dal bismuto cloruro, per reazione con acqua, si ottengono successivamente i seguenti composti

$BiCl_3 + HOH \rightarrow HCl + Bi(OH)Cl_2$ bismuto idrossocloruro
$Bi(OH)Cl_2 + HOH \rightarrow HCl + Bi(OH)_2Cl$ bismuto diidrossocloruro
$Bi(OH)_2Cl + HOH \rightarrow HCl + Bi(OH)_3$ bismuto idrossido

Scriva le formule dei seguenti composti: a) rame(II) solfato; b) rame(II) idrogenosolfato; c) rame(II) idrossosolfato.

R. a) $CuSO_4$ b) $Cu(HSO_4)_2$ c) $Cu_2(OH)_2SO_4$.

8.5. Durezza delle acque.

In un quotidiano del 16.9.1996 si affermava: «La durezza dell'acqua è compresa tra i valori pH 7,2 e pH 7,6». Il cronista ha fatto un po' di confusione tra *durezza* e *basicità*. Durezza, riferito all'acqua, è un termine gergale e non ha nulla a che vedere, ovviamente, con la resistenza di un materiale alla scalfittura. Le acque sono dette *dure* quando contengono più o meno grandi quantità di sali di calcio, magnesio, ferro, manganese e altri elementi; *dolci* quando la durezza è bassa.

Esempi. a) La durezza temporanea, dovuta agli idrogenocarbonati di calcio e magnesio, scompare con l'ebollizione poichè si separano rispettivi carbonati, insolubili; la durezza permanente è dovuta soprattutto al calcio solfato. La durezza delle acque si esprime in gradi convenzionali; es. *gradi francesi* (grammi di $CaCO_3$ in 100 l di acqua), *gradi tedeschi* (grammi di CaO in 100 l di acqua). b) Quando ci si lava con un' acqua dura usando una comune saponetta, l'acqua non scorre facilmente sulla pelle. I saponi, sali di

sodio di acidi grassi, sono solubili in acqua. Nelle regioni in cui l'acqua è molto dura, si formano sulla pelle saponi di calcio e magnesio, insolubili, provocando una sensazione sgradevole. In questi casi è consigliabile l'uso di saponette a base di tensioattivi sintetici, i cui sali di calcio e magnesio sono solubili in acqua, oppure di saponi liquidi (soluzioni acquose di tensioattivi sintetici).

■ *Fluoruri*. Il **calcio fluoruro** CaF_2 costituisce il minerale *fluorite*.
Cloruri. Il **sodio cloruro** NaCl si trova nell'acqua marina (2-3 %), da cui si estrae, e costituisce anche il minerale *salgemma*. Oltre che come alimento, è la materia prima per la produzione dell'idrossido e degli altri sali di sodio. Il **potassio cloruro** KCl costituisce il minerale silvite e si usa come fertilizzante. Il **calcio cloruro** $CaCl_2$ è un sottoprodotto della fabbricazione del sodio carbonato; assorbe facilmente acqua per cui si impiega come disidratante. Lo **zinco cloruro** $ZnCl_2$ è deliquescente e le sue soluzioni acquose si usano nell'industria tessile e nella conservazione del legno. Il **mercurio(I) cloruro** o **calomelano** Hg_2Cl_2 è una sostanza bianca poco solubile in acqua. L' **alluminio cloruro** $AlCl_3$ è un importante catalizzatore di reazioni organiche.
Ipocloriti e cloriti. Le soluzioni acquose di **sodio ipoclorito** NaClO sono usate come candeggianti nell'industria cotoniera e nella vita domestica. Il **sodio clorito** $NaClO_2$ è una polvere bianca, usata come candeggiante nell'industria tessile.
Clorati e perclorati. Il **potassio clorato** $KClO_3$ è un diserbante e in certi casi può provocare esplosioni; il **potassio perclorato** $KClO_4$ è un esplosivo.
Solfuri. Il **sodio solfuro** $Na_2S{\cdot}9H_2O$ si usa in conceria per la depilazione. Il **ferro disolfuro** FeS_2 costituisce il minerale *pirite*. Sono usati come pigmenti i solfuri di **zinco** ZnS, bianco, di **cadmio** CdS, giallo, di **mercurio** HgS, rosso e di **stagno(IV)** SnS_2 (*oro musivo*); il pigmento bianco *litopone* è una miscela di ZnS e $BaSO_4$.
Solfiti, solfati e altri. Il potassio pentaossodisolfato(IV) o **potassio metabisolfito** $K_2S_2O_5$ è usato nell'industria enologica. Il sodio tetraossodisolfato(III) o **sodio idrosolfito** $Na_2S_2O_4$ si usa in tintoria come riducente e così pure il prodotto dell'addizione, ad una molecola di formaldeide CH_2O, del sodio diossosolfato(II) o **sodio solfossilato**, $NaHSO_2{\cdot}CH_2O{\cdot}2H_2O$. Il sodio triossodisolfato(II) o **sodio tiosolfato** $Na_2S_2O_3{\cdot}5H_2O$ è usato come riducente nei laboratori di analisi chimica. Il **sodio solfato** Na_2SO_4 si usa nell'industria vetraria e il sodio idrogenosolfato o **sodio bisolfato** $NaHSO_4$ in conceria. Il **potassio solfato** K_2SO_4 è un fertilizzante e si ricava dal minerale *leucite*, un silicato di alluminio e potassio. Il **calcio solfato biidrato** $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ è il minerale *gesso*; riscaldato a 130 °C forma un *semiidrato* $CaSO_4{\cdot}½H_2O$ (ovvero $CaSO_4{\cdot}2H_2O$), il *gesso da presa*, usato soltanto per interni essendo discretamente solubile ìn acqua. Il **bario solfato** $BaSO_4$ costituisce il minerale *barite*; il prodotto artificiale si usa come pigmento bianco e come mezzo di contrasto in radiologia. Il **rame solfato** $CuSO_4{\cdot}5H_2O$ forma cristalli azzurri ed è usato in agricoltura contro la peronospora della vite. Il **piombo solfato** $PbSO_4$ costituisce il minerale *anglesite*.
Sali di ammonio. L'ammoniaca NH_3, come vedremo molto più avanti. è una base potendo addizionare un protone formando il catione ammonio NH_4^+. L' **ammonio nitrato** NH_4NO_3 è un un esplosivo; opportunamente stabilizzato si usa come fertilizzante. L' **ammonio solfato** $(NH_4)_2SO_4$ è un concime.
Nitriti e nitrati. Il **sodio nitrito** $NaNO_2$ si usa nell'industria dei coloranti e in tintoria. Il **sodio nitrato** $NaNO_3$ e il **calcio nitrato** $Ca(NO_3)_2$ sono usati come fertilizzanti. Il **potassio nitrato** KNO_3 (*salnitro*) è un componente della polvere pirica.
Fosfati. Il **sodio fosfato** Na_3PO_4 si usa in un processo di depurazione delle acque. Il **calcio fosfato** $Ca_3(PO_4)_2$ costituisce il minerale *fosforite* ed è il costituente principale delle ossa e dei denti. Come fertilizzanti sono largamente usati i **perfosfati**, miscele di calcio idrogenofosfato $CaHPO_4$, calcio diidrogenofosfato $Ca(H_2PO_4)_2$ e gesso. Il sodio decaossopentafosfato(V) o **sodio tripolifosfato** $Na_5P_3O_{10}$, formando complessi solubili con calcio e magnesio, veniva aggiunto ai detergenti per ridurre gli

inconvenienti dovuti alla precipitazione sui tessuti di solfato di calcio e dei carbonati di calcio e magnesio. Per legge, il contenuto di fosforo nei detergenti non deve superare lo 0,5 % e ciò per ridurre l' eutrofizzazione, abnorme crescita della flora acquatica, «supernutrita» dai fosfati degli scarichi agricoli, civili e industriali. I **fertilizzanti** sono sostanze atte a conservare ed aumentare la fertilità di un terreno. I concimi sono fertilizzanti contenenti i tre elementi fondamentali per la vita delle piante: azoto, fosforo e potassio. I *concimi composti* contengono due elementi (es: NH_4HPO_4). I *concimi complessi* sono miscele di concimi semplici, come il PKN, miscela di perfosfati, ammonio solfato e sali potassici. I *concimi fluidi a pressione* sono a base di ammoniaca liquida o in soluzione acquosa, applicata al terreno mediante iniezione in profondità (metodo vietato in Italia per la pericolosità dell'ammoniaca). Nei *concimi bilanciati* il rapporto N : P_2O_5 : K_2O è 1:1:1.

Carbonati. Il **sodio carbonato** (*soda Solvay*) Na_2CO_3 è una sostanza bianca igroscopica, impiegata nell'industria tessile, dei detergenti, del vetro, ecc. Si prepara facendo reagire ammoniaca e diossido di carbonio con una soluzione di sodio cloruro: si forma sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ poco solubile ($CO_2 + NH_3 + NaCl + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$). Dopo separazione il sodio idrogenocarbonato viene riscaldato: si forma sodio carbonato ($2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2$). Il diossido di carbonio torna in ciclo e dalle acque contenenti ammonio cloruro si ricupera l'ammoniaca per trattamento con idrossido di calcio ($2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3$). Il sodio idrogenocarbonato, o **sodio bicarbonato**, $NaHCO_3$ si usa per per produrre bevande effervescenti e nell'industria dolciaria. Il **potassio carbonato** (*potassa*) K_2CO_3 a differenza del sodio carbonato è deliquescete e più costoso; si usa nelle industrie vetraria e saponiera. Il **magnesio carbonato** $MgCO_3$ costituisce i minerali *magnesite* e *dolomite* e si usa come refrattario. Il **bario carbonato** $BaCO_3$ costituisce il minerale *whiterite*. Un **piombo idrogenocarbonato** $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ è la *biacca,* pigmento bianco, nocivo.

Silicati. Sono numerosissime sostanze naturali e artificiali derivanti formalmente dagli acidi silicici $H_mSi_nO_o$ ovvero $mSiO_2{\cdot}nH_2O$, e contengono anioni del silicio quali ad esempio SiO_3^{2-} , triossosilicato; SiO_4^{4-} , tetraossosilicato; $Si_3O_9^{6-}$, enneatrisilicato. La loro composizione viene solitamente espressa in percentuale di *silice*, *acqua* e *ossidi* (Na_2O, K_2O, MgO, CaO, Al_2O_3, ecc.) per cui sono ancora usate le antiche *formule dualistiche*. Così ad esempio, l'alluminio e potassio octaossotrisilicato $KAlSi_3O_8$ si scrive anche $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$ e il magnesio dodecaossodiidrogenotetrasilicato $Mg_3H_2Si_4O_{12}$ si scrive $3MgO{\cdot}H_2O{\cdot}4SiO_2$. Il **caolino**, bianco, è un idrogenosilicato di alluminio, $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ Per cottura di impasti con acqua di **argille** (rocce sedimentarie costituite da silicati di alluminio contenenti anche ferro, manganese, sodio, potassio e altri cationi;) si producono i **materiali ceramici** (terrecotte, maioliche, faenze, porcellane, gres, vitreous-china, fire-clay, laterizi, refrattari). Per cottura a 1500 °C di miscele di calcare e argilla si ottiene un materiale duro (*clinker*) da cui, per macinazione e aggiunta di gesso, si produce il **cemento Portland.**

Gli **agglomeranti**, o **leganti,** sono materiali i quali, mescolati con acqua, in presenza o meno di sostanze inerti, formano impasti molli (*malte*) atte a collegare gli elementi di una costruzione, o costituenti essi stessi il materiale da costruzione. I *leganti aerei* (calce e gesso) fanno presa e induriscono soltanto all'aria e non sotto acqua; i *leganti idraulici* (calci idrauliche e cementi) fanno presa e induriscono anche sotto acqua. L'indurimento della calce è lento ed è dovuto alla reazione tra ossido di calcio e diossido di carbonio dell'aria ($CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$). La presa e l'indurimento dei cementi sono dovuti a complesse reazioni. I **vetri** sono "materiali duri e fragili, trasparenti, traslucidi o opachi, ottenuti per fusione di miscele a prevalenza silicea. (UNI 5832)." Sono soluzioni solide di due silicati in silice vetrosa: un silicato alcalino (Na, K) ed uno alcalino-terroso (Mg, Ca, Ba) o di zinco, o di piombo. In alcuni vetri la silice è sostituita parzialmente dall'anidride borica. Il *vetro pyrex*, usato nei laboratori chimici per la sua resistenza agli sbalzi di temperatura, è un vetro borosilicico in cui il calcio è parzialmente sostituito con l'alluminio. Per *vetro solubile* si intende una soluzione acquosa di silicati di sodio. Gli *smalti ceramici* sono borosilicati di calcio, bario, piombo.

8.6. Perossocomposti

D. I *perossocomposti* **s**ono ossidi**,** ossoacidi, sali e composti organici, ionici (contenenti lo ione perossido O_2^{2-}) e covalenti (contenenti l'aggruppamento perossido —O—O—). Sono buoni ossidanti e alcuni sono esplosivi; qualcuno si usa nel candeggio delle fibre tessili.

Tab. 8/4 Alcuni perossocomposti

.

		Nome IUPAC
H_2O_2	HO—OH	*perossido di idrogeno(*)*
Na_2O_2	$2Na^+O_2^{2-}$	*perossido di sodio*
H_2SO_5	HO—O—O—SO_2H	*acido perossomonosolfonico*
$H_2S_2O_8$	HSO_3—O—O—SO_3H	*acido perossodisolfonico*
$NaBO_3$	$Na^+BO—O_2^-$	*sodio perossoborato*
$2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$		*sodio perossocarbonato*
	$C_6H_5CO—O—O—OCC_6H_5$	*perossido di benzoile*

(*) L'acqua ossigenata è una soluzione acquosa diluita di perossido di idrogeno.

9. STRUTTURA DELL'ATOMO

9.1. Orbitali atomici

D. Occupiamoci ancora degli atomi parlando anzitutto del *principio di indeterminazione,* dovuto al fisico tedesco Werner Heisenberg (1901-1976), che viene enunciato in vari modi. Uno di questi è: «Il valore di una grandezza viene modificato nel momento stesso in cui si procede alla sua misurazione».

Esempi. a) Quando si misura la pressione dei pneumatici, applicando il manometro alla valvola esce un poco di aria: la pressione viene così leggerissimamente (direbbe il ragionier Fantozzi) modificata nel momento stesso in cui viene misurata.
b) Quando si misura la temperatura dell'acqua di una piscina, il termometro assorbe calore e modifica leggerissimamente la temperatura dell'acqua.
c) Quando si misura una corrente elettrica con un galvanometro, una piccolissima quantità di corrente viene consumata per muovere l'ago dello strumento.

Nel macrocosmo, l'alterazione prodotta su ciò che si sta misurando è tanto piccola da diventare trascurabile. Non lo è più nel campo delle particelle subatomiche. Per queste il principio di Heisenberg viene così enunciato: «Non è possibile determinare rigorosamente la *posizione* di una particella subatomica senza che resti una incertezza sul suo *moto*». Ovvero: «Non è possibile determinare con precisione il *moto* di una particella subatomica senza che resti una notevole incertezza sulla sua *posizione*»

Esempio. Ipotizziamo l'esistenza di un microscopio che ci permetta di vedere un elettrone e seguirne la traiettoria. Per far ciò l'elettrone deve essere illuminato ma, essendo tanto piccolo, nel momento il cui viene colpito da un fotone di luce, si sposterebbe. La posizione dell'elettrone cambia nel momento stesso in cui si cerca di determinarla.

Per il principio di indeterminazione è dunque impossibile determinare contemporaneamente la posizione e la velocità di un elettrone. E' però possibile valutare la *probabilità* di trovare un elettrone in un determinato punto dello spazio intorno al nucleo.

Un **orbitale atomico** è una regione dello spazio intorno al nucleo di un atomo in cui si ha la pratica certezza (probabilità > 90 %) di trovare un determinato elettrone. Intorno al nucleo atomico non sono più ipotizzati, come un tempo, elettroni rotanti su orbite più o meno complesse ma «nuvole elettroniche di probabilità», «sciami di elettroni», spazi tridimensionali dagli incerti confini in cui si muovono gli elettroni. Sono descritti dalle *equazioni di Schrödinger* (Erwin Schrödinger, fisico austriaco, 1887-1961) e i meno complessi si possono rappresentare con figure geometriche orientate nello spazio. Così ad esempio, la massima probabilità di trovare l'elettrone dell'atomo di idrogeno si ha alla distanza di 53 pm dal nucleo.

9.2. Numeri quantici

D. Un orbitale è definito da quattro numeri quantici: *numero quantico principale, numero quantico angolare, numero quantico magnetico* e *numero quantico di spin.*

Il fisico danese *Niels Bohr* (1885-1962) postulò che per gli atomi non valessero le leggi della meccanica classica, sostenendo che il momento angolare P di un elettrone può assumere soltanto valori discreti, *quantizzati*, multipli del rapporto $h/2\pi$

$$P = n \times h / 2 \pi$$

dove h è una costante universale, *la costante di Planck* (h = 6,626 176·10^{-34} J·s). (Max Karl Planck, fisico tedesco, 1858-1947).

R. Ha parlato di momento angolare; di che cosa si tratta?

D. Abbiamo incontrato il momento angolare di un oggetto parlando di grandezze fisiche. Per un oggetto molto piccolo in moto rotatorio, è il prodotto $P = m \times r \times v$, dove m è la massa dell'oggetto, r il raggio dell'orbita descritta e v la sua velocità periferica.

Nell'equazione di Bohr, n può assumere soltanto valori interi 1, 2, 3, 4… , si chiama *numero quantico principale* e determina il *livello*

energetico occupato dagli elettroni. Più alto è *n*, maggiore è la distanza tra l'elettrone e il nucleo.

R. Ritengo di avere capito che cosa è il momento angolare ma che significano i termini *quantico* e *livello energetico*?

D. Numerose esperienze eseguite da grandi scienziati hanno dimostrato che non è possibile considerare le particelle subatomiche e le onde elettromagnetiche come entità distinte e diverse. Alcune proprietà delle particelle subatomiche sono comprensibili soltanto considerandole come *onde di materia* e alcune proprietà delle onde elettromagnetiche sono state spiegate ipotizzando l'esistenza di particelle prive di massa che si muovono alla velocità della luce, i *quanti di energia* o *fotoni*.

L'energia *E* di un fotone associato ad un onda elettromagnetica è direttamente proporzionale alla frequenza

$E = h\ f$ ovvero $E = h\ c / \lambda$

dove *c* è la velocità della luce ($3 \cdot 10^8$ m/s), λ la lunghezza d'onda e *h* una costante universale, la *costante di Planck* ($h = 6{,}626\ 176 \cdot 10^{-34}$ J·s). Come si vede, tanto più alta è la frequenza, tanto maggiore è l'energia trasportata da un'onda elettromagnetica.

Questa forma di energia, l' *energia radiante*, si propaga anche nel vuoto.

Una unità di misura non SI dell'energia radiante è l'*elettronvolt* (eV), energia acquistata da un elettrone quando si sposta in un campo elettrico uniforme sotto la differenza di potenziale di 1 V; $1\ \text{eV} = 1{,}602\ 189\ 2 \cdot 10^{-19}$ J.

Calcoli l'energia, in joule e in elettronvolt, di un fotone di luce arancione avente lunghezza d'onda di 600 nm.

R. $E = 6{,}6 \cdot 10^{-34}\ \text{J·s} \times 3 \cdot 10^8\ \text{m/s} \ /\ 600 \cdot 10^{-9}\ \text{m} = 3{,}3 \cdot 10^{-19}\ \text{J}$

$3{,}3 \cdot 10^{-19}\ \text{J} \ /\ 1{,}6 \cdot 10^{-19} = 2{,}1\ \text{eV}$

D. Possiamo tornare al nostro atomo ed ai suoi numeri quantici. Gli elettroni, in un atomo, sono disposti secondo un ordine preciso, in una serie

di *livelli energetici* (nuvole elettroniche molto lontane dal nucleo) e tendono ad occupare quelli più vicini al nucleo stesso; quando un livello è occupato, gli elettroni non sistemati devono trovare posto in livelli successivi.

L'energia dei vari livelli (o meglio l'energia degli elettroni occupanti quei livelli) aumenta con l'aumentare della distanza dal nucleo.

I livelli energetici di un atomo sono stati paragonati, non mi ricordo da chi, ai ripiani di una libreria: i libri possono trovare posto soltanto sui ripiani e non tra un ripiano e l'altro. L'energia minima necessaria per trasportare un oggetto da un ripiano ad uno più alto è legata alla distanza tra i due; volendo «spendere» energie inferiori l'operazione diventa impossibile.

Un sistema è tanto più stabile quanto più bassa è la sua energia. Un atomo può assorbire o cedere energia non in quantità qualunque ma soltanto se la differenza di energia ΔE è quella esistente tra due livelli energetici. Quando ad un atomo viene fornita energia sotto varie forme (calore, radiazioni elettromagnetiche) alcuni elettroni passano da un livello *fondamentale* di energia a livelli energetici superiori E_2, E_3,.. . L'atomo così *eccitato* è instabile e l'elettrone tende (in un tempo brevissimo, dell'ordine di 10^{-8} s) a ritornare nello stato fondamentale emettendo un *fotone*: $\Delta E = h f$, dove h è la costante di Planck e f e la frequenza della radiazione emessa, che dipende dal salto energetico ed è tanto più alta quanto è maggiore la differenza di energia tra i due livelli E_m e E_n tra cui avviene la transizione elettronica.

Esempio. Quando l'elettrone dell'atomo di idrogeno «sale» dal livello $n = 1$ al livello $n = 2$ assorbe 10,2 eV. E' possibile calcolare la frequenza della radiazione emessa dall'atomo di idrogeno quando il suo elettrone «ridiscende» dal livello $n = 2$ al livello $n = 1$ applicando l'equazione $E = h f$. Ne deriva che $f = E / h$ *quindi* $f = 10{,}2 \text{ eV} \times 1{,}5 \cdot 10^{-19} \text{ J} / 6{,}6 \cdot 10^{-34} \text{ J/s} = 2{,}47 \cdot 10^{15}$ Hz. Come si vede, si tratta di una radiazione UV.

La frequenza emessa per una generica transizione elettronica tra due livelli energetici a e b, quando $a > b$ si ricava dalla relazione

$$f = c\ R\ (1 / b^2 - 1 / a^2)$$

dove *c* è la velocità della luce e *R* una costante universale, la *costante di Rydberg* (Johannes Rydberg, fisico svedese, 1854-1919). $R = 1{,}097\,373\,177 \cdot 10^7\ m^{-1}$.

Esempio. Per la transizione dell'elettrone dai livelli $n = 2, 3, 4, 5,...$ al livello $n = 1$, l'atomo di idrogeno emette radiazioni UV (*serie di Lyman*). Per la transizione dai livelli $n = 3, 4, 5,...$ al livello $n = 2$, in cui le differenze di energia sono minori, l'idrogeno emette radiazioni visibili, aventi frequenza più bassa di quella delle radiazioni UV (*serie di Balmer*). Per la transizione da $n = 4, 5, 6,...$ al livello $n = 3$, le differenze di energia sono ancora minori è l'idrogeno emette radiazioni infrarosse, aventi frequenza più bassa delle radiazioni VIS (*serie di Paschen*).

Passiamo ora al *numero quantico secondario*, o *angolare* (*l*) il quale rappresenta l'intensità del momento angolare dell'orbitale; semplificando al massimo, si può affermare che *l* definisce la *forma* dell'orbitale, dipende dal numero quantico principale e può assumere i valori 0, 1, 2, 4, ... ma sempre uguali o inferiori a *n,* cioè compresi tra *0* e *n - 1*.

Secondo il valore di *l* gli orbitali si indicano con nomi e simboli usati in spettroscopia. Per ciascun valore di *n*, quando

* $l = 0$**,** vi è *un solo* orbitale ***s*** (da *sharp*, nitido), di forma sferica.

* $l = 1$, vi sono *tre* orbitali ***p*** (da *principal*), di forma lobata, aventi la stessa energia ma orientati nello spazio perpendicolarmente tra loro. Si indicano con p_x, p_y, p_z.

* $l = 2$, vi sono *cinque* orbitali ***d*** (da *diffuse*) aventi la stessa energia e di forma complessa.

* $l = 3$**,** vi sono *sette* orbitali ***f*** (da *fundamental*) aventi la stessa energia, non rappresentabili con figure geometriche.

Il *numero quantico magnetico* (*m*) rappresenta l' orientamento dell'orbitale nello spazio, determinato dal campo magnetico generato dal movimento degli elettroni intorno al nucleo. Dipende dal numero quantico secondario e può assumere valori compresi tra $-l$ e $+l$, zero compreso.

Il *numero quantico di spin*, o semplicemente *spin* (m_s) è una proprietà caratteristica dell'elettrone, come la massa e la carica elettrica. Vi sono due tipi di elettroni, rotanti sul loro asse alla stessa velocità ma l'uno

in senso orario e l'altro antiorario. Il numero quantico di spin può assumere soltanto due valori, + ½ e - ½.

Tab. 9/1. Numeri quantici.

n	*l*	*m*							*tipo*
1	0				0				***s***
2	0				0				***s***
	1			-1	0	+1			***p***
3	0				0				***s***
	1			-1	0	+1			***p***
	2		-2	-1	0	+1	+2		***d***
4	0				0				***s***
	1			-1	0	+1			***p***
	2		-2	-1	0	+1	+2		***d***
	3	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	***f***

La presenza di elettroni in un orbitale è governata dal **principio di esclusione**, dovuto al fisico austriaco *Wolfgang Pauli* (1900-1958): «Un orbitale può contenere al massimo due elettroni. Quando sono due, hanno spin opposto».

Un orbitale può essere quindi essere *vuoto*, *semivuoto* (occupato da un solo elettrone, rappresentato con una freccia) o *completo* (occupato da due elettroni). In quest'ultimo caso i due elettroni hanno spin opposto e si rappresentano con due frecce di senso opposto.

Un orbitale *s* si rappresenta con un quadratino; i tre orbitali *p* con una serie di *tre* quadratini, i cinque orbitali *d* con una serie di *cinque* quadratini e i sette orbitali *f* con una serie di *sette* quadratini

[ ] orbitale vuoto [↑] orbitale semivuoto [↑↓] orbitale completo

Risponda alla domanda: quando gli orbitali *s*, *p*, *d* e *f* sono completi?

R. Per il principio di esclusione, quando contengono in totale, rispettivamente, 2; 3 × 2 = 6; 5 × 2 = 10; 7 × 2 = 14 elettroni.

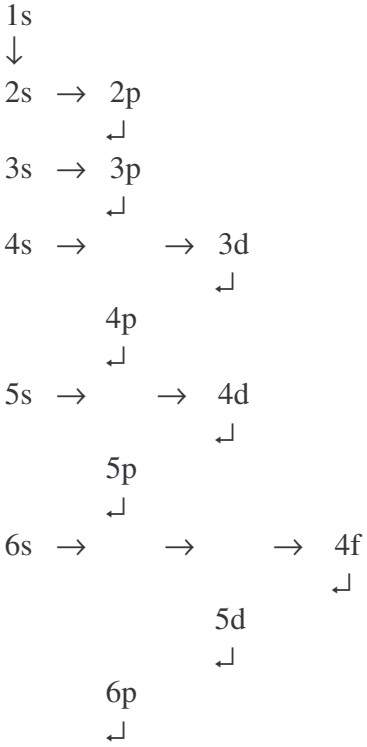
D. Un orbitale si rappresenta anche scrivendo il numero quantico principale (1 ,2, 3, ...) seguito dal tipo di orbitale (*s, p, d, f*) avente come esponente il numero di elettroni presenti.

Esempi. a) $1s^0$, $1s^1$ e $1s^2$ rappresentano orbitali del tipo *s*, aventi $n = 1$, rispettivamente vuoto, semivuoto e completo.
b) $5p^4$ e $5p^6$ rappresentano orbitali del tipo *p*, aventi $n = 5$, il primo ancora incompleto e il secondo completo.

L 'energia di un orbitale (cioè l'energia degli elettroni che occupano quell' orbitale) dipende dal numero quantico principale *n* ma anche dal numero quantico secondario *l* e quindi dalla forma dell' orbitale. Ne deriva che l'energia degli orbitali non aumenta regolarmente con l'aumentare di *n* poichè, per esempio, gli orbitali *4s* hanno energia inferiore a quella degli orbitali *3d* e gli orbitali *7s* hanno energia inferiore a quella degli orbitali *5f*, pur essendo *n* superiore in entrambi i casi. Ecco gli orbitali in ordine di energia crescente:

1s (2s 2p) (3s 3p) (4s 3d 4p) (5s 4d 5p) (6s 4f 5d 6p) (7s 5f 6d)

La successione degli orbitali (detta *aufbau*, dal tedesco «costruzione») può essere anche rappresentata con la sequenza:



7s → → → 5f
↵
6d

D. Saprebbe schematizzare la configurazione elettronica dell'atomo di germanio (Z = 32)?

R . Credo di sì: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$.

D. Mi dica ora a quale elemento si riferisce la configurazione elettronica $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$.

R. Allo iodio; infatti, $Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 10 + 2 + 6 + 10 + 2 + 5 = 53$.

D. Procediamo esponendo la **regola di Hund** che recita: «quando due elettroni occupano due orbitali aventi la stessa energia, per la repulsione elettrostatica si dispongono nel maggiore numero possibile di tali orbitali, alla massima distanza possibile».

Esempio. Nell'atomo di carbonio (Z = 6) due elettroni si dispongono nell'orbitale *1s* e altri due nell'orbitale *2s*. I rimanenti due elettroni non si dispongono in uno dei tre orbitali *p*: si collocano invece uno in un orbitale *p*, e l'altro in un secondo orbitale *p*; il terzo orbitale *p* rimane vuoto

Errato: [↑↓] [↑↓] [↑↓] [ ] [ ] Esatto: [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [ ]
s s p p p s s p p p

9.3. Energia di ionizzazione

D. L' *energia di ionizzazione* (E_i), detta anche *potenziale di ionizzazione*, è l'energia necessaria per «strappare» da un atomo uno, due, tre, ... elettroni nel loro stato fondamentale. L'energia di *prima* ionizzazione è alta per i gas nobili e i non metalli mentre è bassa per i metalli. Il valore dell'energia di prima ionizzazione, nella sequenza Li, Be, B, C, N, O, F varia irregolarmente ma tende a crescere.

L'energia di prima ionizzazione di gas nobili più pesanti non è eccezionalmente alta rispetto a quella degli altri elementi; per lo xeno, E_i = 12,1 eV, inferiore a quella dell'ossigeno (13,6 eV) e questo spiega la

possibilità di ottenere composti dei gas nobili, operazione creduta impossibile fino al 1962.

Tab. 9/2. Energie di prima ionizzazione di alcuni elementi (eV)

H																	**He**
13,6																	24,6
Li	**Be**											**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
5,4	9,3											8,3	11,3	14,5	13,6	17,4	21,6
Na	**Mg**											**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**
5,1	7,6											6,0	8,1	10,5	10,4	13,0	15,8
K	**Ca**	**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
4,3	6,1	6,5	6,8	6,7	6,8	7,4	7,9	7,9	7,6	7,7	9,4	6,0	7,9	9,8	9,7	11,8	14,0
Rb	**Sr**	**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
4,2	5,7	6,4	6,8	6,9	7,1	7,3	7,4	7,4	8,3	7,6	9,0	5,8	7,3	8,6	9,0	10,4	12,1
Cs	**Ba**	**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
3,9	5,2	5,6	7,0	7,9	8,0	7,9	8,7	9,1	9,0	9,2	10,4	6,1	7,4	7,3	8,4		10,7
Fr	**Ra**	**Ac**															
	5,3	6,9															

L'energia necessaria per «strappare» due, tre, ... elettroni aumenta progressivamente perchè risulta sempre più difficile staccare elettroni da un atomo che diventa uno ione via via sempre più positivo.

Concludo accennando agli *spettri di emissione* e di *assorbimento* degli elementi.

Lo **spettro di emissione** è l'insieme delle frequenze emesse da un atomo eccitato. Abbiamo visto che un atomo si trova nel suo *stato fondamentale* quando i suoi elettroni sono disposti negli orbitali aventi energia minore. Quando ad un elemento viene fornita energia sotto varie forme (termica, elettrica, radiante) alcuni elettroni dei suoi atomi passano su orbitali vuoti aventi maggiore energia (*stato eccitato*); dopo brevissimo tempo ritornano nello stato fondamentale emettendo radiazioni la cui frequenza, come abbiamo già visto, dipende dalla differenza di energia tra i due livelli in cui avviene la transizione elettronica.

Esempio. Gli atomi di alcuni elementi aventi bassa energia di ionizzazione (metalli alcalini e alcalino-terrosi) vengono facilmente eccitati dall'energia di una fiamma, ritornando allo stato fondamentale emettendo radiazioni visibili di vario colore (es. sodio, gialla; potassio: violetta). E' quindi possibile individuare (analisi *qualitativa*) la presenza di questi elementi semplicemente riscaldando nella fiamma bunsen una piccolissima quantità di campione posto su un filo di platino.

«Un sistema, in un certo stato, assorbe le stesse radiazioni che emetterebbe quando, trovandosi in quello stato, venisse eccitato». E' questo il *principio di Kirchhoff* (Gustav Robert Kirchhoff, fisico tedesco, 1824-21887). In altre parole, gli atomi nello stato fondamentale *assorbono* le radiazioni aventi la stessa frequenza di quelle che *emettono* quando, dallo stato eccitato, ritornano nello stato fondamentale.

Esempio. Negli *spettrofotometri di assorbimento atomico* il campione, portato ad alta temperatura, è attraversato da una radiazione avente la stessa frequenza che emetterebbe un determinato elemento: è così possibile individuare quell' elemento (analisi qualitativa) in presenza di altri e stabilire la sua concentrazione in una miscela (analisi quantitativa).

10. TAVOLA PERIODICA DI MENDELEEV

D. Nel 1869 il chimico russo *Dmitri Ivanovic Mendeleev* (1834-1907) inviò una comunicazione alla Società fisico-chimica russa, usando un linguaggio ammirevole per la sua semplicità: «Disponendo gli elementi in ordine successivo di peso atomico ed andando a capo nello scriverli, in opportuna guisa, si vengono a trovare in colonna gli elementi simili». Tutto questo quando la struttura dell'atomo era ancora sconosciuta, quindi si ignorava l'esistenza di protoni ed elettroni. Mendeleev lasciò persino quattro caselle vuote nel suo edificio, sostenendo che avrebbero dovuto essere occupate da elementi allora sconosciuti; si spinse persino ad indicare non soltanto i pesi atomici di questi elementi ma anche a descrivere le loro proprietà e quelle dei loro composti. Denominò gli elementi previsti, poi scoperti anni dopo, *ekaboro* (scandio, 1879) *ekasilicio* (germanio, 1886), *ekamanganese* (renio, 1925) ed *ekaalluminio* (gallio, 1875) .

R. Non mi aveva detto che nella tavola periodica gli elementi sono elencati in ordine crescente di *numero* atomico? Perché adesso parla di *peso* atomico? Sono la stessa cosa?

D. Non sono la stessa cosa. Troveremo più avanti la definizione di peso atomico. Nella versione attuale della tavola periodica di Mendeleev gli elementi sono classificati in ordine crescente di *numero atomico*.

Le righe orizzontali sono detti *periodi* e rappresentano la sequenza di riempimento degli orbitali. Le diciotto colonne sono chiamate *gruppi* e comprendono elementi aventi caratteristiche simili.

Tab 10/1. Gli elementi conosciuti all'epoca di Mendeleev.

1	2	3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d	10d	11d	12d	13	14	15	16	17	18
1 H																	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
19 K	20 Ca		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn			33 As	34 Se	35 Br	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42Mo		44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	
55 Cs	56 Ba	57 La		73 Ta	74W		76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi			

58 Ce													
90 Th		92 U											

10.1. Periodi

D. Riscriviamo la sequenza di riempimento degli orbitali

1s (2s 2p) (3s 3p) (4s 3d 4p) (5s 4d 5p) (6s 4f 5d 6p) (7s 5f 6d)

ricordando anche il numero massimo possibile di elettroni per ogni orbitale; 2 nell' orbitale *s*; 6 nei tre orbitali *p*; 10 nei cinque orbitali *d*; 14 nei sette orbitali *f*.

* Il **primo periodo** comprende soltanto *due* elementi in cui vi sono rispettivamente 1 e 2 elettroni nell'orbitale *1s*:

1	idrogeno	H	$1s^1$
2	**elio**	**He**	**$1s^2$**

Noti che il breve periodo si chiude con un gas nobile, l'elio.

* Il **secondo periodo c**omprende *otto* elementi in cui l'orbitale *1s* è completo; vengono occupati progressivamente l'orbitale *2s* e i tre orbitali *2p*. Nell'ultima colonna, e anche nei successivi schemi, indicheremo il numero degli elettroni periferici:

3	Litio	Li	(He) $2s^1$	1
4	berillio	Be	(He) $2s^2$	2
5	boro	B	(He) $2s^2$ $2p^1$	3
6	carbonio	C	(He) $2s^2$ $2p^2$	4
7	azoto	N	(He) $2s^2$ $2p^3$	5
8	ossigeno	O	(He) $2s^2$ $2p^4$	6
9	fluoro	F	(He) $2s^2$ $2p^5$	7
10	**Neo**	**Ne**	**(He) $2s^2$ $2p^6$**	**8**

Anche il secondo periodo si chiude con un gas nobile, il neo, avente *otto* elettroni sul livello 2.

* *Il* **terzo periodo c**omprende *otto* elementi in cui gli orbitali *1s*, *2s, 2p* sono completi; vengono successivamente occupati l'orbitale *3s* e i tre orbitali *3p*

_

11	sodio	Na	(Ne) $3s^1$	1
12	magnesio	Mg	(Ne) $3s^2$	2
13	alluminio	Al	(Ne) $3s^2$ $3p^1$	3
14	silicio	Si	(Ne) $2s^2$ $3p^2$	4
15	fosforo	P	(Ne) $3s^2$ $3p^3$	5
16	zolfo	S	(Ne) $3s^2$ $3p^4$	6
17	cloro	Cl	(Ne) $3s^2$ $3p^5$	7
18	**argo**	**Ar**	**(Ne) $3s^2$ $3p^6$**	**8**

D. Come vede, anche il terzo periodo si chiude con un gas nobile, l'argo, avente *otto* elettroni sul livello 3.

* Il **quarto periodo** comprende 18 elementi in cui gli orbitali (*1s, 2s, 3s*) (*2p, 3p*) sono completi. Riprenda l'elenco.

R. Viene occupato l'orbitale *4s*…:

19	potassio	K	(Ar) $4s^1$	1
20	calcio	Ca	(Ar) $4s^2$	2

Poi l'orbitale *4p*… .

D. Alt. Osservi attentamente l'aufbau, noterà che *prima dell'orbitale 4p si riempiono gli orbitali 3d. Quindi,* gli *orbitali 4p rimangono vuoti* e vengono progressivamente occupati i cinque orbitali *3d*: è iniziata una *prima transizione.* Nei dieci elementi, dallo scandio allo zinco, detti appunto *elementi di transizione*, si verifica qualche anomalia ed in questo caso l'elemento è contrassegnato con un asterisco:

21	scandio	Sc	(Ar) $3d^1$ $4s^2$ $4p^0$	2
22	titanio	Ti	(Ar) $3d^2$ $4s^2$ $4p^0$	2
23	vanadio	V	(Ar) $3d^3$ $4s^2$ $4p^0$	2
24	cromo(*)	Cr	(Ar) $3d^5$ $4s^1$ $4p^0$	1
25	manganese	Mn	(Ar) $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$	2
26	ferro	Fe	(Ar) $3d^6$ $4s^2$ $4p^0$	2
27	cobalto	Co	(Ar) $3d^7$ $4s^2$ $4p^0$	2
28	nichelio	Ni	(Ar) $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$	2
29	rame(*)	Cu	(Ar) $3d^{10}$ $4s^1$ $4p^0$	1
30	zinco	Zn	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^0$	2

Terminata la prima transizione, negli ultimi sei elementi del quarto periodo inizia l'occupazione degli orbitali *4p.*

31	gallio	Ga	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^1$	3
32	germanio	Ge	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$	4
33	arsenico	As	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^3$	5
34	selenio	Se	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$	6
35	bromo	Br	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^5$	7
36	**cripto**	**Kr**	**(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$**	**8**

Anche il quarto periodo si chiude con un gas nobile, il cripto, avente *otto* elettroni sul livello 4.

* Il **quinto periodo** comprende 18 elementi in cui gli orbitali (*1s, 2s, 3s, 4s*) (*2p, 3p, 4p*) e *3d* sono completi. Nei primi due elementi viene occupato l'orbitale *5s.*

37	rubidio	Rb	(Kr) $5s^1$	1
38	stronzio	Sr	(Kr) $5s^2$	2

A questo punto gli orbitali *5p* rimangono vuoti e vengono occupati progressivamente i 5 orbitali *4d*; questa *seconda transizione* si sviluppa dall'ittrio al cadmio:

39	ittrio	Y	(Kr) $4d^1$ $5s^2$	2
40	zirconio	Zr	(Kr) $4d^2$ $5s^2$	2
41	niobio(*)	Nb	(Kr) $4d^4$ $5s^1$	1
42	molibdeno(*)	Mo	(Kr) $4d^5$ $5s^1$	1
43	tecnezio	Tc	(Kr) $4d^5$ $5s^2$	2
44	rutenio(*)	Ru	(Kr) $4d^7$ $5s^1$	2
45	rodio(*)	Rh	(Kr) $4d^8$ $5s^1$	1
46	palladio	Pd	(Kr) $4d^{10}$	0
47	argento(*)	Ag	(Kr) $4d^{10}$ $5s^1$	1
48	cadmio	Cd	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$	2

Terminata la seconda transizione, negli ultimi 6 elementi del periodo inizia l'occupazione degli orbitali *5p*:

49	indio	In	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^1$	3
50	stagno	Sn	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$	4
51	antimonio	Sb	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^3$	5
52	tellurio	Te	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^4$	6
53	iodio	I	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^5$	7
54	**xeno**	**Xe**	**(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$**	**8**

Anche il quinto periodo si chiude con un gas nobile, lo xeno, avente *otto* elettroni sul livello 5.

* Il **sesto periodo** comprende 32 elementi in cui gli orbitali (*1s, 2s, 3s, 4s, 5s*) (*2p, 3p, 4p, 5p*) (*3d, 4d*) sono completi. Nei primi due elementi viene occupato l' orbitale *6s*

55	cesio	Cs	(Xe) $6s^1$	1
56	bario	Ba	(Xe) $6s^2$	2

A questo punto gli orbitali *6p* rimangono vuoti mentre, con il lantanio, inizia una *terza transizione* e vengono occupati progressivamente gli orbitali *5d*, dal lantanio al mercurio

57	lantanio	La	(Xe) $5d^1$ $6s^2$	2

ma a questo punto le cose si complicano ulteriormente perchè inizia una *transizione nella transizione*, o *transizione interna*, l'occupazione degli orbitali *4f*. Nella casella 57 trovano posto 14 elementi (58 ÷ 71), molto simili al lantanio, i *lantanoidi.* Nella tavola periodica sono elencati a parte.

58	cerio	Ce	(Xe) $4f^2$ $5d^0$ $6s^2$
59	praseodimio	Pr	(Xe) $4f^3$ $5d^0$ $6s^2$
60	neodimio	Nd	(Xe) $4f^4$ $5d^0$ $6s^2$
61	promezio	Pm	(Xe) $4f^5$ $5d^0$ $6s^2$
62	samario	Sa	(Xe) $4f^6$ $5d^0$ $6s^2$
63	europio	Eu	(Xe) $4f^7$ $5d^0$ $6s^2$
64	gadolinio(*)	Gd	(Xe) $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$
65	terbio	Tb	(Xe) $4f^9$ $5d^0$ $6s^2$
66	disprosio	Dy	(Xe) $4f^{10}$ $5d^0$ $6s^2$
67	olmio	Ho	(Xe) $4f^{11}$ $5d^0$ $6s^2$
68	erbio	Er	(Xe) $4f^{12}$ $5d^0$ $6s^2$
69	tulio	Tm	(Xe) $4f^{13}$ $5d^0$ $6s^2$
70	itterbio	Yb	(Xe) $4f^{14}$ $5d^0$ $6s^2$
71	lutezio(*)	Lu	(Xe) $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$

Terminata la transizione interna, gli elettroni riprendono ad occupare gli orbitali 5d:

72	afnio	Hf	(Xe) $4f^{14}$ $5d^2$ $6s^2$	2
73	tantalio	Ta	(Xe) $4f^{14}$ $5d^3$ $6s^2$	2
74	wolframio	W	(Xe) $4f^{14}$ $5d^4$ $6s^2$	2
75	renio	Re	(Xe) $4f^{14}$ $5d^5$ $6s^2$	2
76	osmio	Os	(Xe) $4f^{14}$ $5d^6$ $6s^2$	2
77	iridio	Ir	(Xe) $4f^{14}$ $5d^7$ $6s^2$	2
78	platino(*)	Pt	(Xe) $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$	1
79	oro(*)	Au	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^1$	1
80	mercurio	Hg	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6d^2$	2

Terminata la terza transizione negli ultimi 6 elementi del periodo inizia l'occupazione degli orbitali *6p*:

81	tallio	Tl	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^1$	3
82	piombo	Pb	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^2$	4
83	bismuto	Bi	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^3$	5
84	polonio	Po	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^4$	6
85	astato	At	(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^5$	7
86	**rado**	**Rn**	**(Xe) $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^6$**	**8**

Anche il sesto periodo si chiude con un gas nobile, il rado, avente *otto* elettroni sul livello 6.

* Il **settimo periodo** (l' ultimo) comprende (anno 2005) elementi i cui orbitali (*1s, 2s, 3s. 4s, 5s, 6s*) (*2p, 3p, 4p, 5p , 6p*) (*3d, 4d, 5d*) e *4f* sono completi. Nei primi due elementi viene occupato l'orbitale *7s*

87	francio	Fr	(Rn) $7s^1$	1
88	radio	Ra	(Rn) $7s^2$	2

A questo punto gli orbitali *6p* rimangono vuoti mentre, nell'attinio, inizia una *quarta transizione* con l'occupazione progressiva degli orbitali *6d*, dall'attinio all' ununottio (n. 118). Nell'attinio viene occupato il primo orbitale *6d*

89	attinio	Ac	(Rn) $6d^1\ 7s^2$	3

ma inizia una *seconda transizione interna* con l'occupazione progressiva degli orbitali *5f.* Nella casella 89 trovano posto 14 elementi (90 ÷ 103) molto simili all'attinio, gli *attinoidi* , elencati a parte nella tavola periodica

90	torio	Th	(Rn) $5f^0\ 6d^2\ 7s^2$
91	protoattinio	Pa	(Rn) $5f^2\ 6d^1\ 7s^2$
92	uranio	U	(Rn) $5f^3\ 6d^1\ 7s^2$
93	nettunio	Np	(Rn) $5f^4\ 6d^1\ 7s^2$
94	plutonio	Pu	(Rn) $5f^6\ 6d^0\ 7s^2$
95	americio	Am	(Rn) $5f^7\ 6d^0\ 7s^2$
96	curio	Cm	(Rn) $5f^7\ 6d^1\ 7s^2$
97	berkelio	Bk	(Rn) $5f^9\ 6d^0\ 7s^2$
98	californio	Cf	(Rn) $5f^{10}\ 6d^0\ 7s^2$
99	einsteinio	Es	(Rn) $5f^{11}\ 6d^0\ 7s^2$
100	fermio	Fm	(Rn) $5f^{12}\ 6d^0\ 7s^2$
101	mendelevio	Md	(Rn) $5f^{13}\ 6d^0\ 7s^2$
102	nobelio	No	(Rn) $5f^{14}\ 6d^0\ 7s^2$
103	laurenzio	Lw	(Rn) $5f^{14}\ 6d^1\ 7s^2$

L' uranio è l'elemento più pesante esistente in natura; tutti quelli aventi $Z > 92$ sono stati prodotti artificialmente e vengono detti elementi *transuranici*. Gli elementi aventi $Z < 92$ (elementi *cisuranici*) ad eccezione del n. 43 (tecnezio), del n. 85 (astato) e del n. 61 (promezio) si trovano in natura.

Terminata la seconda transizione interna, gli elettroni riprendono ad occupare gli orbitali 5d. Gli elementi con numero atomico superiore a 103 vengono detti *transattinoidi*, non esistono in natura, sono molto instabili e sono stati prodotti artificialmente in quantità piccolissime. Ad alcuni sono stati assegnati due nomi; così ad esempio, l'elemento 104 è stato «battezzato» *kurciatovio* in URSS e *rutherfordio* negli USA. Per evitare controversie la IUPAC ha proposto una denominazione basata sulle cifre che compongono il numero atomico, con il suffissio *-io;* come simboli si usano gli acronimi.

Tab. 10/2. Radici dei nomi degli elementi ultrapesanti.

1		3	4	5	6	7	8	9	0
un	bi	tri	quadr	pent	es	sett	ott	enn	nil
u	b	T	q	p	h	s	o	e	n

Tab. 10/3. Denominazione dei transattinoidi.

Z	*nome IUPAC*	*simb.*	*nome tradizionale*
104	un nil quadio	Unq	kurchiatovio, rutherfordio
105	un nil pentio	Unp	nielsbohrio, hanio, dubnio
106	un nil esio	Unh	seaborghio [5]
107	un nil settio	Uns	bohrio
108	un nil ottio	Uno	assio
109	un nil ennio	Une	meitnerio
110	un un nilio	Uun	darmstadtio
111	un un unio	Uuu	
112	un un bio	Uub	
113	…		
114	un un quadrio	Uuq	
115	…		
116	un un esio	Uuh	
117	…		
118	un un ottio	Uuo	

Nel 1964 un gruppo di ricercatori di Dubna (URSS) bombardando il plutonio con ioni accelerati di neo, ottenne l'isotopo 260 dell'elemento 104 e lo chiamò **kurciatovio**, in onore di Igor Vasilievic Kurchatov (1903-1960), il «padre» della prima bomba nucleare sovietica. Tre anni dopo l'equipe di Albert Ghiorso, del Lawrence Berkeley Laboratory (California), ottenne l'isotopo 257 dello stesso elemento, bombardando il californio con nuclei di carbonio 12. Lo chiamarono **rutherfordio**, in onore di Ernest R. Rutherford of Nelson, fisico neozelandese (1871-1937). Nel 1967 Flerow e Coll. (Dubna) comunicarono di aver prodotto un isotopo dell'elemento 105: proposero di chiamarlo **dubnio** o **nielsbohrio** in onore di Niels H. Bohr, fisico danese (1885-1962). Tre anni dopo gli americani produssero lo stesso elemento e lo denominarono **hanio**, in onore di Otto Hahn, fisico tedesco (1879-1968). Seguirono l'elemento 106, o **seaborghio** (1974, in onore del fisico statunitense Glenn Theodore Seaborg (1912-1999) e l'elemento 107, detto anche (ma ciò crea confusione, **bohrio** (sempre da Niels Bohr). Nel

1982 scese in campo l'equipe di Peter Armbruster dell'università di Darmstadt, a cui si devono gli elementi **108**, o **assio** (da Assia); **109** o **meitnerio** (in onore di Lise Meitner, fisica tedesca, 1878-1968); **110**, o **darmstadtio**; **111** e **112**. L'elemento **114** è stato prodotto a Dubna e, nel 1999, a Berkeley, furono prodotti gli elementi **116** e **118.**

Tab.10/4. Configurazioni elettroniche degli elementi: tabella riassuntiva.
(La configurazione elettronica degli elementi sottolineati presenta anomalie).

	1s	*2s*	*2p*	*3s*	*3p*	*3d*	*4s*	*4p*	*4d*	*4f*	*5s*	*5p*	*5d*	*5f*	*6s*	*6p*	*6d*	*7s*
H	1																	
He	**2**																	
Li	2	1																
Be	2	2																
B	2	2	1															
C	2	2	2															
N	2	2	3															
O	2	2	4															
F	2	2	5															
Ne	2	2	**6**															
Na	2	2	6	1														
Mg	2	2	6	2														
Al	2	2	6	2	1													
Si	2	2	6	2	2													
P	2	2	6	2	3													
S	2	2	6	2	4													
Cl	2	2	6	2	5													
Ar	2	2	6	2	**6**													
K	2	2	6	2	6		1											
Ca	2	2	6	2	6		2											

Inizio della prima transizione.

Sc	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	2	2	6	2	6	2	2											
V	2	2	6	2	6	3	2											
<u>Cr</u>	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	2	2	6	2	6	6	2											
Co	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	2	2	6	2	6	8	2											
<u>Cu</u>	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	2	2	6	2	6	10	2											

Fine della prima transizione.

Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	2	2	6	2	6	10	2	5										

Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							

Inizio della seconda transizione.

Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5		2							
Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1							
Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							

Fine della seconda transizione.

In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2			

Inizio della terza transizione.

La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			

Inizio della prima transizione interna.

Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6			2			
Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6			2			
Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2			
Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2			
Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2			
Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2			
Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2			
Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2			
Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2			
Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2			
Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2			
Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2			
Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2			
Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2			

Riprende la terza transizione.

Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2			
Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2			
W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2			
Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2			
Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2			

Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	**7**		2			
Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1			
Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1			
Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2			

Fine della terza transizione.

Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1		
Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2		
Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3		
Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4		
At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5		
Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		
Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2

Inizio della seconda transizione interna.

Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lw	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	*1*	2

Esaminiamo ora qualche proprietà degli elementi legata alla loro posizione nella tavola periodica.

Con l'aumentare del numero atomico aumentano la massa di un atomo e le sue dimensioni. Queste dipendono però anche dalla natura del legame in cui l'atomo è impegnato e dalla disposizione spaziale degli atomi circostanti. Nella tavola periodica:

* In ogni gruppo, dall'alto verso il basso, le dimensioni degli atomi aumentano perchè aumenta il numero quantico principale *n*. Aumenta quindi la distanza dagli elettroni dal nucleo e l'energia di ionizzazione diminuisce.

* In ogni periodo, da sinistra verso destra le dimensioni degli atomi (gas nobili esclusi) diminuiscono perchè, aumentando progressivamente il numero dei protoni, aumenta l'attrazione coulombiana verso gli elettroni che in tal modo tendono ad avvicinarsi al nucleo. Di conseguenza, l'energia di ionizzazione aumenta.

10.2. Gruppi

D. Come abbiamo visto, la tavola periodica è costituita da diciotto colonne (*gruppi*), in cui si trovano elementi aventi proprietà fisiche e chimiche simili (*congeneri*). Generalmente, le proprietà del primo e del secondo elemento di ogni gruppo si discostano da quelle dei successivi, aventi raggi atomici molto superiori ed energie di ionizzazione inferiori.

Nella tavola periodica, da destra a sinistra e dall'alto verso il basso (gas nobili esclusi):

* l'energia di prima ionizzazione *diminuisce*;
* l'elettronegatività *diminuisce*;
* il carattere metallico *aumenta*;
* il volume atomico *aumenta.*

* **Idrogeno.** E' collocato nel primo gruppo ma, per la sua particolare conformazione elettronica ($1s^1$) possiede proprietà molto diverse da quelle degli altri elementi del gruppo, i metalli alcalini. La sua elettronegatività (2,2), per esempio, è molto più alta di quella dei metalli alcalini (< 1); secondo l'elettronegatività, l'idrogeno dovrebbe essere collocato in una casella sovrastante boro e carbonio.

■ L' **idrogeno** è abbondante in natura combinato nell'acqua e nelle sostanze organiche. La prima testimonianza sull'idrogeno risale probabilmente allo svizzero Paracelso (Philippe Theophrast von Hoenheim, 1493-1541) che studiò un' «aria infiammabile», ottenuta per azione degli acidi sul ferro. Altri studiosi del XVII secolo, compreso il chimico irlandese Robert Boyle (1627-1691) fecero indagini sul gas, ma l'idrogeno puro fu ottenuto soltanto nel 1724 dallo scienziato inglese Henry Cavendish (1731-1810) il quale lo distinse dagli altri gas infiammabili. Cavendish dimostrò che l'idrogeno brucia nell'ossigeno formando acqua e la decomposizione dell'acqua in idrogeno e ossigeno fu realizzata pochi anni dopo. Il nome idrogeno (dal gr. *hydro,* acqua e *ghenes*, generatore) è dovuto allo scienziato francese Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) che ottenne il gas inviando vapor d'acqua sul ferro rovente. L'idrogeno è un gas molto leggero (≈ 14 volte meno dell'aria), insolubile in acqua; è combustibile, bruciando con formazione di vapor d'acqua; le miscele di idrogeno e ossigeno contenenti dall' 8 % al 84 % di H_2 sono esplosive. L'idrogeno si commercia in bombole di acciaio alla pressione di 150-200 atm. Si ottiene industrialmente dal metano e costituisce un sottoprodotto dell'industria del sodio idrossido. E'

usato per la sintesi dell'ammoniaca, del metanolo, nell'industria dei grassi, petrolifera ed è prevista una sua utilizzazione come carburante non inquinante per autoveicoli.

* **Gruppo 1** (*metalli alcalini*). Comprende *litio, sodio, potassio, rubidio, cesio* e *francio*. Gli atomi dei metalli alcalini sono caratterizzati da un orbitale periferico *s* semivuoto. La struttura più interna è quella del gas nobile che li precede nella tavola periodica. I metalli alcalini sono molli, leggeri, facilmente fusibili. Reagiscono facilmente con molte sostanze. Con l'acqua reagiscono violentemente formando i rispettivi idrossidi e sviluppando idrogeno; la reazione è tanto esotermica da condurre all'accensione del metallo e dell'idrogeno. Esposti all'aria umida, si ricoprono di una miscela di ossidi e idrossidi, che nasconde la lucentezza metallica. Per le basse energie di prima ionizzazione tendono a donare il loro elettrone *s* periferico ad elementi elettronegativi, con cui reagiscono violentemente, diventando ioni Li^+, K^+, Na^+, ... aventi la configurazione elettronica periferica del gas nobile che li precede nella tavola periodica e quindi più stabili del metallo da cui derivano. Per questi motivi i metalli alcalini debbono essere conservati *fuori dal contatto dell'aria e dell'acqua*, immersi in cherosene.

Nelle successive tabelle sono riportate, per ogni elemento, alcune costanti fisiche degli elementi: *numero atomico* (Z); *massa atomica relativa* (m.a.r.); *densità* (*d*); *temperatura di fusione normale* (t° fus.); *temperatura di ebollizione normale* (t° eb.); *elettronegatività Pauling* (en); *configurazione elettronica periferica; energia di prima ionizzazione (H° i); raggio atomico,* o *raggio metallico* (r.a.); *raggio covalente* (r.c.); *numero di ossidazione* (n.o.); per i radioisotopi è riportato il *semiperiodo di trasformazione* (t½).

Tab. 10/4 (1). Gruppo 1 (idrogeno e metalli alcalini) (*)

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
idrogeno	H	1	1,008	0,07(*)	- 259	- 253	2,1	$1s^1$
litio	Li	3	6,94	0,53	180	1330	1,0	$...2s^1$
sodio	Na	11	22,99	0,97	98	892	0,9	$...3s^1$
potassio	K	19	39,10	0,86	64	760	0,8	$...4s^1$
rubidio	Rb	37	85,47	1,53	39	688	0,8	$...5s^1$
cesio	Cs	55	132,91	1,87	29	690	0,7	$...6s^1$
francio	Fr	87	(223)		(27)	(680)	0,7	$...7s^1$

(*) In g/dm^3.

Tab 10/4 (2). Gruppo 1 (idrogeno e metalli alcalini).

elemento		*H°i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
idrogeno	H	1318		37	-1 +1
litio	Li	526	152		+1
sodio	Na	502	186		+1
potassio	K	425	227		+1
rubidio	Rb	409	248		+1
cesio	Cs	382	265		+1
francio	Fr				+1

■ Il **litio** è abbastanza diffuso, in piccole quantità, come silicato, nei minerali *lepidolite* e *spodumene*. Nel 1818, il chimico inglese sir Humpry Davy (1778-1829) ottenne il litio per elettrolisi del litio cloruro. Il nome (dal gr. gr. *líthos*, pietra) è dovuto al fatto che il metallo fu identificato per la prima volta in un minerale. Il litio è bianco argenteo, facilmente fusibile ed è il più leggero dei metalli. Si ottiene per elettrolisi del litio cloruro fuso e si usa per produrre leghe con magnesio e alluminio.
Il **sodio** e il **potassio** abbondano in natura ma sempre come composti; il sodio cloruro costituisce il *salgemma* e il *salmarino* ed il potassio si trova in vari minerali (*silvite*, *carnallite*, *kainite*, ecc.). Il sodio cloruro è conosciuto da tempo immemorabile ed il suo uso per condire e conservare i cibi è all'origine di una delle più antiche forme di commercio internazionale. I carbonati di sodio e potassio, *al-kali* in arabo (da cui il termine *alcalinità* usato tuttora), sono conosciuti fin dall'antichità; soltanto nel 1736 il francese Jean Baptiste Duhamel de Monceau distinse la potassa dalla soda, chiamandole rispettivamente alcali vegetali (ing. *potash*) e alcali minerali (ingl. *soda ash*, termine ancora usato nei Paesi anglosassoni). Soltanto nel 1807, tuttavia, sir Humpry Davy produsse per la prima volta il potassio, mediante elettrolisi dell'idrossido fuso e, poco dopo, il sodio, per la stessa via. Il simbolo Na deriva dal lago egiziano Natron e il nome sodio dal latino medievale *sodanum*, rimedio contro l'emicrania. Il simbolo K deriva dall'arabo *kali,* che significa cenere (la potassa è presente nelle ceneri dei vegetali) e il nome potassio da *potash.* Sodio e potassio sono molli, bassofondenti, posseggono alta conduttività elettrica ed sono molto reattivi. Sono energici riducenti e come tali trovano impiego in chimica organica. Si ottengono per elettrolisi di loro cloruri e idrossidi fusi.
Il **rubidio** e il **cesio** sono diffusi in natura ma in piccole quantità; i loro cloruri accompagnano il potassio in alcuni suoi minerali. Nel 1860 gli scienziati tedeschi Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887)e Robert Wilhelm von Bunsen (1811-1899), tedeschi, mentre analizzavano l'acqua minerale delle sorgenti di Durkeim, scoprirono nuove linee brillanti nella regione blu dello spettro: erano dovute ad un nuovo metallo alcalino che chiamarono cesio, dal lat. *caesius*, celeste. L'anno seguente i due scienziati scoprirono nuove linee nella regione rosso-viola, eseguendo l'analisi spettrale di un campione di lepidolite: corrispondevano ad un altro metallo alcalino che fu chiamato rubidio, dal lat. *rubidus*, rosso. I due metalli sono usati in elettronica.
L'isotopo 223 del **francio**, l'ultimo metallo alcalino, radioattivo, fu identificato da Margueritte Perey, dell'Istituto Pasteur di Parigi (da cui il nome) soltanto nel 1919. E' presente in tracce come prodotto di decadimento dell'attinio 227 e il suo tempo di dimezzamento è di 21,8 min.

* **Gruppo 2** (*metalli alcalino-terrosi*). Comprende *berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario* e *radio*. Gli atomi dei metalli alcalino-terrosi sono caratterizzati da un orbitale *s* periferico completo. Le loro energie di prima ionizzazione sono superiori a quelli dei metalli alcalini ma anche calcio, stronzio, bario e radio tendono a cedere i due elettroni

periferici ad elementi elettronegativi diventando ioni Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, aventi la configurazione elettronica periferica del gas nobile che li precede nella tavola periodica e quindi più stabili del metallo da cui derivano. Il berillio, per l'energia di ionizzazione più alta e le piccole dimensioni, tende a formare legami covalenti; il magnesio forma tanto legami covalenti quanto legami ionici (vedremo più avanti che cosa sono questi legami).

Tab. 10/5 (1). Gruppo 2 (metalli alcalino-terrosi).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm$^{3)}$	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
berillio	Be	4	9,01	1,85	1280	2480	1,5	...$2s^2$
magnesio	Mg	12	24,31	1,74	650	1110	1,2	...$3s^2$
calcio	Ca	20	40,08	1,55	838	1490	1,0	...$4s^2$
stronzio	Sr	38	87,62	2,6	770	1380	1,0	...$5s^2$
bario	Ba	56	137,34	3,50	714	1640	0,9	...$6s^2$
radio	Ra	88	226,03	5	700	1530	0,9	...$7s^2$

Tab. 10/5 (2). Gruppo 2. (metalli alcalino-terrosi).

elemento		*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
berillio	Be	906	112		+2
magnesio	Mg	744	160		+2
calcio	Ca	596	197		+2
stronzio	Sr	556	215		+2
bario	Ba	509	217		+2
radio	Ra	516			+2

■ Il **berillio** è un metallo bianco, leggero, fragile, tossico. Si trova in natura come silicoalluminato nel *berillo.* Sebbene composti del berillio (berillo, acquamarina, smeraldo) siano noti da secoli, soltanto nel 1798 il chimico francese Jaques Nicolas Vauquelin isolò dal berillio un nuovo ossido, simile all'allumina ma che non formava allumi. Ciò spinse Vauquelin ad ipotizzare l'esistenza di un nuovo elemento che chiamò *glucinio*, per il sapore dolce dei suoi sali. Il nome berillio (dal gr. *béryllos*) fu introdotto dal chimico tedesco Friedrich Wöhler che nel 1828 lo ottenne mediante riduzione del cloruro con calcio. Il berillio e si usa nell'industria nucleare e delle leghe ultraleggere. Si ottiene per elettrolisi del suo fluoruro.
Il **magnesio** è un metallo bianco, lucente; è poco duttile e malleabile e all'aria umida si ricopre di uno strato bianco di idrossido. E' abbondante in natura come cloruro nella *carnallite,* come carbonato nella *magnesite* e nella *dolomite* e come silicato nel *talco*. Tre diverse sostanze furono descritte nell'antichità come magnesia, nome collegato tanto a *magnes*, magnete, quanto ad una città della Tessaglia; *lapis magnes* si riferiva alla magnetite e alla pirolusite mentre il termine *magnesia* era probabilmente usato per indicare il talco, un silicato di magnesio. Il magnesio fu ottenuto nel 1829 da Bussy per riduzione del cloruro con potassio. Brucia con fiamma bianca vivissima e si usa per produrre leghe ultraleggere e in chimica organica. Si prepara per elettrolisi della carnallite fusa.
Calcio, stronzio e bario sono metalli bianchi, molto reattivi e si usano in metallurgia come disossidanti; il calcio è abbondante in natura come carbonato nel *calcare*, nel *marmo*, nella *dolomite*, come silicato

nelle *argille*, come solfato nel *gesso*. Lo stronzio si trova in natura come carbonato nella *stronzianite* e come solfato nella *celestite.* Il bario è simile al calcio e si trova in natura come carbonato nella *whiterite* e come solfato nella *barite*. Il minerale ora conosciuto come barite fu scoperto, nel XVII secolo, dall'alchimista dilettante bolognese Vincenzo Casciarolo. Un minerale, trovato in una miniera di piombo di Strontian, in Scozia, nel 1787, ritenuto dapprima carbonato di bario, non lo era, come dimostrò A. Crawford nel 1790. Sir Humpry Davy, nel 1808, fu in grado di ottenere, mediante elettrolisi dei cloruri fusi, i metalli alcalino-terrosi. Calcio deriva dal lat. *calx*, calce; stronzio da Strontian, località scozzese, bario dal gr. *barýs*, pesante.
In piccolissima quantità, il **radio** accompagna l'uranio nella *pechblenda.* Nel 1896 il fisico francese Antoine Henry Becquerel osservò che una lastra fotografica protetta dalla luce e posta vicino ad un composto dell'uranio, rimaneva impressionata. Si dimostrò poi che il fatto era causato dalla emissione di radiazioni da parte dell'uranio. Continuando il lavoro di Becquerel, la scienziata francese Maria Sklodowska (1867-1934) scoprì che, tra gli elementi di cui disponeva, soltanto torio e uranio emettevano radiazioni. Notò anche che il minerale pechblenda mostrava maggiore attività di quanta attribuibile al suo contenuto in uranio. Procuratasi parecchie tonnellate di residui di minerali di uranio provenienti dalle miniere di Joachimstahl, in Boemia, insieme al marito, lo scienziato francese Pierre Curie (1859-1906) e M..G. Bémont, eseguì lunghe e faticose precipitazioni frazionate che portò gli scienziati alla scoperta di un nuovo elemento che chiamarono **polonio**, per ricordare l'origine polacca di Maria Curie. Più tardi trovarono che una forte radioattività accompagnava il bario nelle precipitazioni e furono in grado di ottenere, come prodotto finale della cristallizzazione del bario cloruro, il cloruro di un nuovo elemento che chiamarono **radio**, dal lat. *radium*, raggio. Il radio fu isolato nel 1910, da Maria Curie e dal francese André Louis Debierne, per elettrolisi del suo cloruro. Il tempo di dimezzamento dell'isotopo 226 e di 1 620 y. Usato un tempo in terapia, il radio è ora sostituito con radioisotopi artificiali.

* **Gruppo 17** (*alogeni*). Comprende i non metalli *fluoro, cloro, bromo, iodio* e *astato*. Gli atomi degli alogeni contengono 7 elettroni periferici: un orbitale *s* e due orbitali *p* sono completi mentre un orbitale *p* è semivuoto

... [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑]
s p p p

Possedendo alte energie di ionizzazione non tendono a cedere elettroni ma, al contrario, tendono ad acquistare un elettrone da un elemento poco elettronegativo diventando anioni F^-, Cl^-, ... , aventi configurazione simile a quella del gas nobile che li segue nella tavola periodica e quindi più stabili dei non metalli da cui derivano. Formano anche legami covalenti in cui possono avere più numeri di ossidazione.

Tab. 10/6 (1). Gruppo 17 (alogeni).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
fluoro	F	9	19,0	1,51(*)	- 220	- 188	4,0	...2s^2 2p^5
cloro	Cl	17	35,45	1,56(*)	- 101	- 35	3,0	...3s^2 3p^5

bromo	Br	35	79,9	3,12	- 7	58	2,8	...$4s^2$ $4p^5$
iodio	I	53	126,9	4,94	114	183	2,5	...$5s^2$ $5p^5$
astato	At	85	(210)		302	335	2,2	...$6s^2$ $6p^5$

(*) In g/dm^3.

Tab. 10/6 (2). Gruppo 17 (alogeni).

elemento		*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o*
fluoro	F	1687		71	-1
cloro	Cl	1257		99	-1 +1 +3 +4 +5 +7
bromo	Br	1146		114	-1 +1 +3 +4 +5
iodio	I	1015		133	-1 +1 +4 +5 +7
astato	At				-1 +1 +3 +5 +7

■ Il **fluoro** è un gas giallognolo di odore soffocante, tossico, estremamente reattivo. Reagisce violentemente con l'acqua che viene letteralmente bruciata ($F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + 0{,}5O_2$). Si trova in natura come calcio fluoruro nella *fluorite* e come fluoroalluminato nella *criolite.* L'acido fluoridrico fu preparato dal chimico svedese Karl Wilhelm Scheele nel 1871 ma per oltre un secolo tutti i tentativi per ottenere il fluoro fallirono, per l'estrema reattività dell'alogeno, isolato soltanto nel 1886, da Henry Ferdinand Moissan, chimico francese, mediante elettrolisi dell'acido fluoridrico anidro, reso conduttore per aggiunta di potassio idrogenofluoruro. Il nome fluoro deriva dal latino *fluere*, scorrere, perchè un suo minerale, la fluorite, è usato da secoli come fondente in metallurgia. Il fluoro si usa in chimica organica e si ottiene per elettrolisi del potassio fluoruro in acido fluoridrico anidro.
Il **cloro** è un gas giallo-verdastro di odore soffocante, pesante, tossico, poco solubile in acqua, molto reattivo. Si trova in natura come cloruro in molti minerali. Nel 1774 Karl Wilhelm Scheele produsse il cloro per riscaldamento dell'acido cloridrico con diossido di manganese; ritenuto un composto (*acido ossimuriatico*) soltanto nel 1810 sir Humpry Davy comprese la sua natura elementare proponendo il nome *cloro*, dal gr. *chlorós*, verde. Il cloro si commercia allo stato liquido, compresso in bombole, costituisce un sottoprodotto dell'industria del sodio idrossido e si usa per produrre l'acido cloridrico e in chimica organica.
Il **bromo** è un liquido rosso di odore soffocante, bassobollente, tossico, corrosivo, poco solubile in acqua. In natura, come bromuro, accompagna il potassio cloruro in alcuni minerali (es. *sali di Stassfurt*) e si trova in piccola quantità nelle acque marine e nelle acque salsobromoiodiche di Salsomaggiore. Il bromo fu scoperto nel 1826 dal chimico francese Antoine Jerome Balard nel corso di studi sulle acque madri della cristallizzazione dei sali delle acque di Montpellier. La sostanza fu dapprima chiamata *muride* ma il nome bromo, dal gr. *brômos*, fetore, fu poi preferito. Il bromo si usa in chimica organica e si ricava, in Italia, dalle acque madri di alcune saline.
Lo **iodio** si presenta in scagliette brune di odore caratteristico che, riscaldate, non fondono ma sublimano producendo vapori violetti. Si trova come ioduro e iodato nell'acqua marina e in alcune alghe. E' poco solubile in acqua ma, per il carattere apolare della sua molecola, è solubile in molti solventi organici non polari o poco polari. In Italia si ricava dalle acque di Salsomaggiore. Lo iodio fu scoperto dal chimico francese Bernard Curtois nel 1812: trattando con acido solforico un estratto acquoso delle ceneri di alghe marine; il precipitato nero liberava, per riscaldamento, un nuovo elemento allo stato di vapore violetto. Il nome iodio, dal gr. *iodes*, viola, fu proposto nel 1813 da Gay-Lussac. Lo iodio si usa in chimica organica.
Dell'ultimo alogeno, l'elemento n. 85, non esiste nessun isotopo stabile. L' isotopo 210 (tempo di dimezzamento 8,3 h) è stato ottenuto nel 1940 negli USA da Dale Raymond Corson, Emilio Gino Segré e Kennet Ross Mackenzie in un ciclotrone, bombardando il bismuto 290 con particelle alfa. Fu chiamato **astato**, dal gr. *ástatos*, instabile. Tracce di astato sono state riscontrate in seguito nei prodotti del decadimento dell'uranio e del torio.

* **Gruppo 16** (*calcogeni*). Comprende gli elementi *ossigeno, zolfo, selenio, tellurio, polonio* ed un elemento artificiale, l' *ununesio* (Z = 116). Gli atomi dei calcogeni contengono 6 elettroni periferici: un orbitale *s* e un orbitale *p* sono completi mentre due orbitali *p* sono semivuoti

... [↑↓] [↑↓] [↑] [↑]
s p p p

Le loro energie di ionizzazione sono elevate (anche se minori di quelle degli alogeni) e tendono ad acquistare due elettroni, per raggiungere la configurazione del gas nobile che li segue nella tavola periodica, diventando ioni O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, ... Formano anche legami covalenti ove hanno numeri di ossidazione + 4 e +6.

Il carattere metallico aumenta con l'aumentare del numero atomico: ossigeno e zolfo sono non metalli, selenio e tellurio semimetalli; il polonio è un metallo.

Tab. 10/7 (1). Gruppo 16 (calcogeni).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
ossigeno	O	8	16,0	1,15(*)	- 219	- 183	3,5	...2s^2 2p^4
zolfo	S	16	32,06	2,07	113	445	2,5	...3s^2 3p^4
selenio	Se	34	78,96	4,80	217	685	2,4	...4s^2 4p^4
tellurio	Te	52	127,6	6,24	450	1390	2,1	...5s^2 5p^4
polonio	Po	84	(209)	9,4	254	962	2,0	...6s^2 6p^4

(*) In g/dm^3

Tab. 10/7 (2). Gruppo 16 (calcogeni).

elemento		*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
ossigeno	O	320		74(H_2O_2)	-2 +2
zolfo	S	1006		102 (H_2S_2)	-2 +1 +2 +3 +4 +6
selenio	Se	947		116(Se_8)	-2 +4 +6
tellurio	Te	876	143		-2 +4 +6
polonio	Po	818	167		+2 +4

■ L' **ossigeno** si trova libero nell'aria e combinato nell'acqua e in moltissimi minerali. E' un gas poco solubile in acqua. Nella metà del secolo XVII fu constatato che l'aria contiene un componente associato alla respirazione ed alla combustione. Nella prima teoria sulla combustione questo componente fu chiamato *flogisto*. Quando qualcosa bruciava, si credeva liberasse flogisto. Il chimico inglese Joseph Priestley (1733-1804) e lo scienziato svedese Karl Wilhelm Scheele (1742-1786), ai quali si attribuisce la

scoperta dell'ossigeno, credevano nella teoria del flogisto. Entrambi trovarono che il gas prodotto per riscaldamento di nitrati e ossidi metallici mantiene la combustione meglio dell'aria. Lavoisier ripetè ed estese le esperienze dei due ricercatori e i risultati confermarono l'inattendibilità della teoria del flogisto. Lavoisier bruciò dello stagno in un recipiente chiuso e mostrò che, dopo la combustione, la massa del recipiente rimaneva immutata finchè non veniva rotto il sigillo. Concluse che, quando un metallo brucia, si combina con qualcosa presente nell'aria e quel qualcosa era il gas scoperto da Priestley e Scheele. Lavoisier lo chiamò «principe oxygine» (da cui il nome ossigeno) ritenendo fosse il principio di acidità; *oxýs*, in greco, significa aguzzo e, in quel tempo, si credeva che le proprietà corrosive degli acidi fossero dovute alla forma appuntita delle loro molecole. Fu invece l'acutezza di mente di Lavoisier a portare al crollo della teoria de flogisto e allo sviluppo della chimica moderna. L'ossigeno si ricava dall'aria liquida e si commercia sotto pressione in bombole di acciaio, contraddistinte da una fascia bianca. Trova applicazione come comburente nella saldatura dei metalli e per la condotta di forni e gasogeni.

L' ***aria*** è una miscela gas, in cui predomina l'azoto. La composizione dell'aria è pressoché costante; il tenore di diossido di carbonio, che dovrebbe aumentare in seguito all'immissione, nell'atmosfera, dei prodotti della combustione e delle emanazioni vulcaniche, si mantiene entro limiti tollerabili (almeno finora...) in quanto le piante assorbono questo gas emettendo ossigeno durante la fotosintesi clorofilliana. La composizione media della troposfera, (h = 6-18 km), in % V/V, è la seguente: azoto, 78,09; ossigeno, 20,95; argo, 0,93; diossido di carbonio, 0,03; neo, $1{,}8\cdot10^{-3}$; elio, $5{,}2\cdot10^{-4}$; metano, $2{,}2\cdot10^{-4}$, kripto, ossido di azoto, $1\cdot10^{-4}$; xeno, $8\cdot10^{-5}$; idrogeno, $5\cdot10^{-5}$. Nell'aria è presente anche vapor d'acqua in quantità variabile entro ampi limiti. L' *umidità relativa* dell'aria, ad una certa temperatura, è il rapporto, espresso in percentuale, tra la quantità di vapor d'acqua presente nell'aria e la quantità di vapor d'acqua presente nell'aria satura di vapore alla stessa temperatura. L' *aria condizionata* per le abitazioni e gli uffici dovrebbe avere una umidità relativa compresa tra il 45 % e il 55 %. L' *aria liquida* si ottiene per liquefazione dell'aria secca privata di diossido di carbonio; da essa, per distillazione frazionata, si ottengono azoto, ossigeno e argo.

Lo **zolfo** si trova in natura libero e come solfuro nei minerali *pirite, calcopirite, blenda, galena, stibite* e altri, come solfato nei minerali *gesso*, *barite, alunite* e altri e come acido solfidrico nelle *acque solfuree* (Abano, Tabiano, ecc.). Si presenta in varie forme allotropiche; la varietà più comune è lo *zolfo* α (rombico) che, a 95 °C, si trasforma in *zolfo* β (monoclino). In entrambe gli atomi di zolfo si legano in molecole octatomiche S_8. Lo zolfo è insolubile in acqua ma solubile nel carbonio solfuro. Lo zolfo era conosciuto dagli antichi. In testi Assiri è citato come «il prodotto della riva del fiume» ed è stato usato come farmaco (Omero cita «lo zolfo che previene la peste» e le «divine purificanti fumigazioni») e per scacciare i demoni. Per gli antichi Ebrei rappresentava l'ira di Dio. Il nome e il simbolo derivano dal latino *sulphur*. Lo zolfo si ricava dai giacimenti (*solfare* e *solfatare*) e per combustione dell'acido solfidrico, sottoprodotto dell'industria petrolifera. Si usa in agricoltura contro l'oidio e nell'industria della gomma. Negli USA è impiegato per produrre acido solforico.

Il **selenio** è un elemento raro e accompagna lo zolfo in alcuni minerali; esiste in due forme allotropiche, selenio grigio e selenio rosso, più leggero. I depositi di uno zolfo rosso, già noti nel XIV secolo, indicavano la presenza di un nuovo elemento, poi scoperto nel 1817 dagli svedesi Jöns Jacob Berzelius e Johann Gottlieb Gahn mentre analizzavano, come una possibile sorgente di tellurio, il fango che si formava nelle camere di piombo quando l' acido solforico era ottenuto partendo dalla pirite cuprifera. Poichè il nuovo elemento assomigliava al tellurio, fu chiamato selenio, dal gr. *Selene*, Luna. Il selenio grigio è usato in elettronica come materiale fotosensibile e costituisce un sottoprodotto della raffinazione del rame.

Il **tellurio** è raro e accompagna oro e argento. Fu isolato nel 1792 da P. Müller von Reichenstein, che lo chiamò «metallum problematicum», da un minerale d'oro della Transilvania, ritenuto in precedenza una lega di antimonio e bismuto, dimostrando che nè l'uno nè l'altro erano presenti. Il nome tellurio, derivato dal lat. *Tellus*, Terra, è dovuto al tedesco Heinrich Martin Klaproth (1743-1817). Il tellurio ha un aspetto

metallico e trova qualche applicazione in metallurgia, per esempio per aumentare la resistenza degli acciai.

R. Ho letto che esiste un altro ossigeno chiamato ozono: di che cosa si tratta?

D. Gli *allotropi* (termine derivante dal greco *állos*, altro e *tropos*, trasformazione), sono forme differenti con cui si presenta una sostanza, per il modo diverso in cui gli atomi legati tra loro. Ne derivano proprietà fisiche e chimiche diverse. L'ossigeno (molecola O_2) è inodoro; l' *ozono* è una sua forma allotropica (molecola O_3), di odore agliaceo, da cui il nome dal greco *ózein*, odorare). Le famose fasce di ozono si trovano tra 15 e 35 km di altitudine: lassù, le radiazioni ultraviolette del Sole provocano la rottura di molecole di ossigeno O_2 in due atomi O altamente reattivi, che poi ricostruiscono le molecole O_2 ma in parte si riuniscono in molecole triatomiche O_3. Ad altezze maggiori l'ossigeno scarseggia; ad altezze minori le radiazioni UV non giungono ma possono formarsi piccole quantità di ozono per azione dei fulmini e della luce solare sul diossido di azoto, uno dei più comuni inquinanti atmosferici.

R. «Nelle pitture bianche la biacca, velenosa, è stata sostituita con il tiodue, atossico» - riferiva un cronista. Contenendo il prefisso *tio-* nel nome, il tiodue è un composto dello zolfo?

D. No. Il cronista avrà sentito pronunciare la formula del diossido di titanio (TiO_2), ritenendola il nome del pigmento.

Tab. 10/8. Esempi di allotropi (p.f., punto di fusione normale; p.e., punto di ebollizione normale; *d*, densità).

O_2	ossigeno	p.e. = - 183 °C, mediocre ossidante, inodore
O_3	ozono	p.e. = - 111 °C, forte ossidante, con odore
S	zolfo rombico	p.f. = 113 °C
	zolfo monoclino	p.f. = 119 °C
P_4	fosforo bianco	p.f. = 44 °C, molle, spontaneamente infiammabile all'aria
P_n	fosforo rosso	p.f. = 590 °C, polverulento, combustibile ma non si accende spontaneamente all'aria
Sn	stagno grigio	cristalli cubici, *d* = 5,8 g/ml, fragile
	stagno bianco	cristalli tetragonali, *d* = 7,3 g/ml
SiO_2	quarzo	cristalli esagonali, *d* = 2,6 g/ml
	tridimite β	cristalli rombici, *d* = 2,3 g/ml

	cristobalite β	cristalli tetragonali, *d* = 2,3 g/ml

*** Gruppo 15** (*gruppo dell'azoto*). Comprende gli elementi *azoto, fosforo, arsenico, antimonio* e *bismuto*. Gli atomi del gruppo contengono 5 elettroni periferici in un orbitale *s* completo e in tre orbitali *p* semivuoti

... [↑↓] [↑] [↑] [↑]
s p p p

Il carattere non metallico diminuisce con l'aumentare del numero atomico: azoto e fosforo sono non metalli; arsenico e antimonio semimetalli; il bismuto è un metallo. Ad eccezione del bismuto (può cedere 3 elettroni diventano un catione Bi^{3+}) gli elementi del gruppo tendono a formare legami covalenti in cui hanno vari numeri di ossidazione, particolarmente + 3 e + 5.

Tab. 10/9 (1). Gruppo 15 (gruppo dell'azoto).

Elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
Azoto	N	7	14,01	0,81(*)	- 210	- 196	3,0	...2s^2 2p^3
fosforo b.	P	15	30,97	1,82	44	280	2,1	...3s^2 3p^3
Arsenico	As	33	74,92	5,72	817		2,0	...4s^2 4p^3
antimonio	Sb	51	121,75	6,68	631	1380	1,9	...5s^2 5p^3
Bismuto	Bi	83	208,98	9,8	271	1560	1,9	...6s^2 6p^3

(*) In g/dm.

Tab. 10/9 (2). Gruppo 15 (gruppo dell'azoto).

elemento		*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
azoto	N	1407		73(N_2H_4)	-3 -2 -1 +1 +2 +3 +4 +5
fosforo b.	P	1018		110(P_4)	+3 +5
arsenico	As	953	125		+3 +5
antimonio	Sb	840	145		+3 +4 +5
bismuto	Bi	710	155		+3

■ L' **azoto** è il costituente preponderante dell'aria; è poco solubile in acqua e, alla temperatura ambiente, è chimicamente inerte. Fu scoperto soltanto nel 1772 dall' inglese Daniel Rutherford (che lo chiamò «aria deflogisticata»), eliminando l'ossigeno dall'aria mediante combustione del carbone, e il diossido di carbonio prodotto con una soluzione alcalina. Soltanto nel 1840 Lavoisier scoprì che l'aria deflogisticata di Rutherford era un nuovo elemento, e lo chiamò azoto, dal gr. *a- zoé,* «non vitale». Il simbolo N deriva dal lat. *nitrogenes*, generatore di salnitro. Ci si rese conto dell'importanza dei composti dell'azoto nel terreno dopo il 1826, e soltanto nel 1886 si dimostrò che l'azoto atmosferico è fissato da microrganismi presenti nei tubercoli radicali di certe piante. L'azoto si ottiene per distillazione dell'aria liquida e si usa

per sostituire l'aria in impianti dove l'ossigeno potrebbe dar luogo a combustioni o esplosioni ma soprattutto come materia prima per la produzione di ammoniaca e calciocianammide. L'azoto liquido si usa come fluido criogenico.
Il **fosforo** si trova in natura come calcio fosfato nei minerali *fosforite* e *apatite* e nelle ossa. Esiste in più forme allotropiche. Il *fosforo bianco* è un solido costituito da molecole tetraedriche P_4, molle, bassofondente, molto tossico; a contatto con aria *si infiamma spontaneamente* e si deve conservare sotto acqua. Ossa, guano, escrementi, residui di pesci e altri fertilizzanti fosfatici sono utilizzati fin dall'antichità ma soltanto nel 1669 H. Brand, un alchimista dilettante tedesco, scoprì per caso il fosforo (che chiamò «fuoco freddo») mentre eseguiva esperimenti sull'urina. La misteriosa sostanza, emanante una debole luminosità e spontaneamente infiammabile a contatto con l'aria, fu successivamente chiamata fosforo, dal gr. *phosphorós*, portatore di luce, da cui il simbolo Ph, poi diventato P. La presenza del fosforo nel regno vegetale fu rilevata per la prima volta da B. Albino nel 1688; un secolo più tardi, nel 1770, J.G. Gahn e C.V. Scheele trovarono che il fosforo è un componente essenziale delle ossa. La prima scoperta del fosforo in un minerale è dovuta allo svedese Johann Gottlieb Gahn (1779). Il fosforo si produce riscaldando una miscela di calcio fosfato, silice e carbone e trova qualche applicazione in metallurgia come disossidante. Riscaldato a 260° in atmosfera inerte, il fosforo bianco si trasforma in *fosforo rosso*, avente struttura polimerica (catene di atomi di P), polvere rosso-mattone, combustibile ma non autoinfiammabile, usato nella fabbricazione dei fiammiferi.
L' **arsenico** è un semimetallo, si trova in natura come solfuro nei minerali *calcopirite, arsenopirite* e altri ed esiste in più forme allotropiche. L' *arsenico grigio* forma cristalli esagonali friabili di splendore metallico che riscaldati non fondono ma sublimano. I pigmenti orpimento e realgar, solfuri di arsenico, erano noti agli alchimisti greci. Il domenicano tedesco Alberto Magno (1193-1280) descrive la preparazione dell'arsenico per riscaldamento dell'orpimento con sapone ma gli alchimisti lo considerarono una specie di mercurio. Arsenico deriva da *az-zernik*, nome arabo dell'orpimento.
L' **antimonio** è un semimetallo, si trova in natura come solfuro nella *stibite* e come ossido nella *senarmontite* e nella *valentinite*. Esiste in più forme allotropiche. L' *antimonio grigio* forma cristalli romboedrici friabili, di aspetto metallico. Il solfuro di antimonio *stibnite* è citato in un papiro del XVI secolo a.C; era un componente del trucco per gli occhi usato dalle donne orientali. I Greci e i Caldei sapevano che il «piombo» (probabilmente antimonio) poteva essere ottenuto dalla stibnite; al Louvre è costodito un vaso giapponese di antimonio quasi puro, risalente al 3000 a.C. Gli alchimisti studiarono a fondo i composti dell'antimonio ma non lo distinsero dal piombo. Il simbolo Sb deriva dal lat. *stibium*, conio; più fantasiosa è l'etimologia di antimonio (= *antimonaco*), in quanto sembra che un suo composto sia stato usato da un monaco alchimista per sopprimere un confratello rivale. Probabilmente deriva dall'arabo *ithmid*, quindi ogni riferimento a *Il nome della rosa*, il famoso romanzo di Umberto Eco, è puramente casuale. I *metalli bianchi*, usati come antifrizione per cuscinetti, contengono antimonio in lega con zinco e rame. Il *piombo indurito,* usato nelle industrie chimiche per apparecchiature antiacide, contiene dal 10 % al 15 % di Sb; erano di piombo indurito anche i caratteri da stampa. Il *peltro* è una lega antimonio-rame.
Il **bismuto** si trova in natura come solfuro nella *bismutite* ed è un metallo dal caratteristico riflesso rossastro, avente scarsa conducibilità termica e elettrica. Alla fine del XV secolo era estratto dai suoi minerali per riduzione con carbone. La domanda del metallo aumentò con lo sviluppo della stampa ed esso diventò un costituente comune delle leghe per caratteri da stampa. Alcuni, molto prima del XVI secolo, distinsero il bismuto da piombo, antimonio e stagno, ma altri confusero questi elementi per oltre duecento anni. Il nome bismuto deriva dal ted. *weisse masse* , massa bianca. Il bismuto si usa nella produzione di leghe fusibili.

* **Gruppo 14** (*gruppo del carbonio*). Comprende gli elementi *carbonio, silicio, germanio, stagno, piombo* e un elemento artificiale, l'

ununquadrio (Z = 114). Gli atomi del gruppo contengono 4 elettroni periferici in un orbitale *s* completo e in due orbitali *p* semivuoti

... [↑↓] [↑] [↑] [ ]
s p p p

Il carattere metallico aumenta con l'aumentare del numero atomico: il carbonio è un non metallo mentre il silicio e germanio sono semimetalli; per le alte energie di ionizzazione e le piccole dimensioni, carbonio e silicio non formano legami ionici ma tendono a formare legami covalenti, con numero di ossidazione +4. Lo stagno e il piombo sono metalli; nello stato di ossidazione più basso, con altri elementi stabiliscono legami ionici formando cationi Sn^{2+} e Pb^{2+}; nello stato di ossidazione più alto tendono a formare legami covalenti.

Tab. 10/10 (1). Gruppo 14 (gruppo del carbonio).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
carbonio (grafite)	C	6	12,01	2,26	3730	4830	2,5	...2s^2 2p^2
silicio	Si	14	28,09	2,33	1410	2680	1,8	...3s^2 3p^2
germanio	Ge	32	72,59	5,32	937	2830	1,8	...4s^2 4p^2
stagno	Sn	50	11,7	7,3	232	2270	1,8	...5s^2 5p^2
piombo	Pb	82	207,2	11,4	327	1740	1,8.	...6s^2 6p^2

Tab. 10/10(2). Gruppo 14 (gruppo del carbonio).

elemento		*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o*
carbonio (grafite)	C	1093		71	+2 +4
silicio	Si	793		118	+2 +4
germanio	Ge	768	123	121 (Ge_2H_6)	+2 +4
stagno	Sn	715	151		+2 +4
piombo	Pb	722	175		+2 +4

R. Carbonio e carbone sono sinonimi? Antracite, litantrace e antrace hanno qualcosa in comune?

D. Il carbonio (ingl. *carbon*) è l'elemento chimico n. 6 mentre i carboni (ingl. *coal*), sono miscele di sostanze organiche complesse

contenenti azoto, ossigeno, zolfo ed altri elementi, in cui predomina il carbonio.

Antracite e litantrace sono due carboni fossili e i loro nomi derivano dal greco *ánthrax*, carbone. L' antrace è una infezione stafilococchica che produce pustole nerastre come il carbone.

R. Lignina e lignite sono sostanze derivate dal legno?

D. La lignina, un polimero contenente aggruppamenti fenolici e metossilici, accompagna la cellulosa nel legno.

Le ligniti sono carboni fossili «giovani» aventi una età di 20÷100 milioni di anni.

R. «Nel favoloso Antartide vi è carbone coke sui monti di Ellsworth» - riferì un quotidiano.

D. Ad un lettore distratto, probabilmente, la papera sfuggì: il coke è un carbone artificiale, ottenuto per distillazione del litantrace o di oli minerali.

R. Mi è noto che il diamante e la grafite sono forme allotropiche del carbonio; ho letto che negli anni ‘80 è stata prodotta una terza forma allotropica. Di che cosa si tratta?

D. Ne parleremo più avanti.

R. Qual è il significato del termine inglese silicon?

D. In inglese, silicon significa silicio e non silicone, o silice, come spesso viene tradotto sui giornali e in televisione; la Silicon Valley diventa Valle del Silicone. L’americano Frederich Kipping chiamò siliconi i composti R_2SiO per analogia con i chetoni R_2CO. In un film, un personaggio esclama: «Potremo produrre microchip dal silicone, questa materia prima che si trova dovunque, la sabbia!».

■ Il **carbonio** esiste in tre forme allotropiche: *diamante*, *grafite* e *fullereni*; è presente in natura nei carboni, nei petroli, nei carbonati minerali e, nei regni animale e vegetale, in uno sterminato numero di

composti con idrogeno, ossigeno, azoto e altri elementi, le *sostanze organiche*. Come carbone (lat. *carbo*) ottenuto nella carbonizzazione del legno, il carbonio è conosciuto fin dalla preistoria.
I ***carboni*** sono sostanze organiche complesse, prodotti della fossilizzazione della cellulosa di piante e residui vegetali: le *antraciti* contengono 93-94 % di C, i *litantraci* 75-90 % di C; le *ligniti* 62-78 % di C. Sono usati direttamente come combustibili ma i litantraci si usano anche per produrre gas combustibili mediante *distillazione*; il residuo della distillazione (*coke*) si usa in metallurgia. Dai carboni si ottengono gas combustibili, contenenti ossido di carbonio e idrogeno, anche per *gassificazione* con vapor d'acqua. Il *nerofumo* è un carbone finissimo, usato nell'industria dei pneumatici, ottenuto per combustione incompleta dell'acetilene o di altri gas. I *carboni attivi*, molto porosi, si usano come adsorbenti e si ottengono per carbonizzazione di residui di macello o di residui vegetali..
Il **silicio** è' un semimetallo presente in natura negli innumerevoli silicati ed esiste in varie forme allotropiche; il silicio grigio, cubico, duro e fragile, si ottiene per riduzione del tetrafluoruro con sodio. La silice e i silicati sono usati fin dagli albori della razza umana. Le pietre silicee, usate come armi e utensili, sembra abbiano gradualmente differenziato la mano dell'uomo dalle «mani» dei primati. Malgrado l'onnipresenza dei silicati e la lunga storia della loro utilizzazione, soltanto nel 1811 fu possibile spezzare il forte legame Si—O ed ottenere il silicio: i francesi Joseph-Louis Gay-Lussac e Jaques Thenard lo produssero per riduzione del silicio tetrafluoruro con potassio ma non lo ritennero un elemento. Nel 1823 lo svedese Jöns Jacob Berzelius ridusse il potassio esafluorosilicato con potassio ed ottenne il semimetallo come polvere scura, chiamandolo silicio, dal lat. *silicem*, selce. Il silicio si usa nell'industria elettronica.
Il **germanio** è un semimetallo, scoperto nel 1886 nel minerale *argirodite* (argento tiogermanato) dal tedesco Clemens Alexander Winkler, che lo ritenne in un primo tempo un metallo simile all'antimonio. La resistenza agli acidi e le proprietà dei suoi ossidi dimostrarono in seguito che si trattava dell'*ekasilicio* previsto da Mendeleev, un semimetallo. Il germanio è grigio e fragile ed è usato nell'industria elettronica. Piccole quantità di germanio aumentano la resistenza agli agenti chimici del rame e dell'acciaio.
Lo **stagno** (lat. *stannum*) si trova in natura come diossido nella *cassiterite* e come solfuro nella *stannite*. Nel libro dei Numeri lo stagno è citato come metallo di valore sotto il nome di *bedil*. Oggetti di stagno sono stati rinvenuti nelle tombe degli antichi Egizi ed il bronzo, lega stagno-rame, è conosciuto fin dai tempi più remoti. Giulio Cesare, registrando la presenza di stagno in Britannia, si riferì ad esso come *plumbum album*, per distinguerlo dal piombo (*plumbum nigrum*). Lo stagno esiste in tre forme allotropiche. Lo stagno grigio è un metallo bassofondente, duttile e malleabile e trova applicazione nella produzione di bronzi (leghe rame-stagno), leghe per saldatura e della latta, banda di acciaio stagnata.
Il **piombo** (lat *plumbum*) si trova in natura come solfuro nella *galena*, come idrossocarbonato nella *cerussite* e come solfato nell'*anglesite*. La facilità di estrazione del piombo dai suoi minerali ne fece uno dei metalli usati largamente fin dall'antichità. I giardini pensili di Babilonia erano rivestiti di lastre di piombo per trattenere l'umidità. I Romani usarono tubi di piombo e molti tratti sono stati ritrovati intatti in tutta Europa. Gli alchimisti associarono il metallo a Saturno, da cui i termini *saturnismo* per indicare l'intossicazione da piombo e *zucchero di Saturno* (piombo idrossoacetato). Il piombo è un metallo grigio-bluastro, molle, duttile e malleabile, tossico, attaccato dagli acidi comuni ma non dall'acido solforico diluito, per formazione di uno strato protettivo di piombo solfato. Si usa per tubazioni e rivestimenti di cavi elettrici ed entra nella composizione di varie leghe, come la lega per le piastre degli accumulatori, contenente il 6-8 % di stagno.

Le ***leghe fusibili*** sono leghe aventi temperature di fusione inferiore a 100 °C, usate ad esempio negli impianti antincendio automatici. Così ad esempio, la lega di Wood (8 p. Pb, 5 p. Bi, 4 p. Sn, 3 p. Cd) fonde a 68°C; la lega avente la più bassa temperatura di fusione (15 °C) è una lega gallio-stagno al 12 % di stagno.

*** Gruppo 13** (*gruppo del boro*). Comprende gli elementi *boro, alluminio, gallio, indio* e *tallio*. Gli atomi del gruppo contengono 3 elettroni periferici in un orbitale *s* completo e in orbitale *p* semivuoto

... [↑↓] [↑] [ ] [ ]
s p p p

Il boro è un semimetallo; gli altri sono metalli. Il boro, per l'alto potenziale di ionizzazione e le piccole dimensioni, forma soltanto legami covalenti. I suoi congeneri stabiliscono con gli altri elementi legami covalenti ma anche ionici, con formazione di cationi Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} (e Tl^{+}).

Tab. 10/11 (1) Gruppo 13 (gruppo del boro).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*	*conf. per.*
boro	B	5	10,81	2,34	2030	3900	2,0	...2s^2 2p^1
alluminio	Al	13	26,98	2,7	660	2450	1,5	...3s^2 3p^1
gallio	Ga	31	69,72	5,91	30	2400	1,6	...4s^2 4p^1
indio	In	49	114,8	7,31	156	2000	1,7	...5s^2 5p^1
tallio	Tl	81	204,37	11,85	303	1460	1,8	...6s^2 6p^1

Tab. 10/11 (2). Gruppo 13 (gruppo del boro).

elemento		*H°i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
boro	B	807		79	+3
alluminio	Al	584	143		+3
gallio	Ga	585	122		+3
indio	In	565	136		+3
tallio	Tl	496	170		+1 +3

■ Il **boro** fu isolato per la prima volta nel 1808, da sir Humpry Davy e dal francese Jaques Thenard, simultaneamente e indipendentemente, per riduzione dell'ossido con metalli alcalini. Il boro esiste in due forme allotropiche; il boro cristallino è nero, duro, fragile. Si ricava per reazione del sodio borato con magnesio e si usa nell'industria nucleare.
L' **alluminio** abbonda in natura come ossido e silicato. Gli antichi Greci e Romani usavano l'allume (lat. *alumen*) in medicina e in tintoria. Intorno al 1760 Baron ipotizzò l'esistenza, nell'allume, di un altro metallo oltre al potassio ma tutti i metodi tentati per isolarlo fallirono. Alluminio impuro fu ottenuto per la prima volta nel 1825 dal danese Hans Christian Oersted per azione dell'amalgama di potassio sull'alluminio cloruro. Il tedesco Robert Wilhelm von Bunsen fu il primo ad ottenere alluminio puro mediante elettrolisi dei suoi sali fusi. L'alluminio è un metallo leggero, duttile e malleabile; all'aria si ricopre di uno strato protettivo di ossido. Il metallo si ottiene per elettrolisi del suo ossido fuso, in presenza di criolite (sodio esafluoroalluminato) e trova larga applicazione nelle produzione di leghe

leggere, resistenti agli agenti atmosferici, atossiche. L'alluminio in polvere si usa nell'industria delle vernici e in pirotecnia. Le ***leghe leggere*** sono leghe di alluminio con Mg, Zn, Cu, Si e altri metalli; le *leghe ultraleggere* sono leghe del magnesio con alluminio e altri metalli.
Il **gallio** è l'ekaalluminio previsto da Mendeleev e fu scoperto nel 1875 dal francese Paul Emile Lecoq de Boisbaudran, il quale aveva riscontrato delle somiglianze tra le righe spettrali emesse dai vapori di metalli appartenenti ad uno stesso gruppo. Bramoso di verificare questo fatto per il gruppo del boro, e di trovare l'elemento mancante tra l'alluminio e l'indio (scoperto nella sfalerite dodici anni prima) disciolse la sfalerite in acqua regia, precipitò con zinco e trovò che, all'esame spettroscopico, il precipitato emetteva due nuove linee viola dovute all'elemento 31. Il gallio è presente in tracce nei minerali di zinco e di alluminio. E' il metallo avente il più basso punto di fusione (mercurio escluso, liquido a temperatura ambiente).
L' **indio** è uno degli elementi più rari e si trova in tracce nei minerali di zinco. Nel 1863 F. Reich e H.T. Richter, mentre esaminavano campioni di una sfalerite, nell'esame spettroscopico notarono una linea blu brillante mai osservata prima. Riuscirono a separare il nuovo elemento e lo chiamarono indio, per il colore blu indaco della sua linea spettrale. L'indio si usa in odontotecnica.
Il **tallio** è raro e si riscontra nella *crookesite.* Nel 1861 sir William Crookes stava eseguendo l'esame spettroscopico di alcuni residui di un impianto di produzione dell'acido solforico quando «improvvisamente apparve una linea verde brillante e risplendente». Dedusse che il materiale doveva contenere un nuovo elemento; la linea verde ricordava il colore della vegetazione primaverile e Crookes chiamò l'elemento tallio, da tallo, germoglio. L'elemento fu ottenuto nel 1862 dallo stesso Crookes e, indipendentemente, da C.A. Lamy. Il tallio è un metallo molle, tossico.

*** Elementi di transizione.** Occupano i gruppi dal 3d al 12d della tavola periodica. Nei loro atomi gli elettroni periferici occupano orbitali *s* e orbitali *d*: ciò comporta molte somiglianze nelle proprietà quali aspetto metallico, alti punti di fusione (ad eccezione del mercurio, liquido a temperatura ambiente), vari numeri di ossidazione e un numero elevato di composti di coordinazione.

R. *Che cosa sono?*

D. Calma. Li incontreremo più avanti. L'ordine di grandezza dell' energia per il passaggio di elettroni *d* ad un livello più alto è quello delle radiazioni luminose. Per questo motivo, molti composti degli elementi di transizione sono colorati. Così ad esempio, i sali di rame sono azzurri o verdi, i sali di cromo e di nichelio verdi, i cromati gialli, i dicromati arancione, i sali di manganese rosa e i permanganati violetti. Riprendiamo il nostro elenco dei gruppi.

Tab. 10/12 (1). Gruppi 3d, 4d, 5d, 6d, 7d .

elemento		*3d*	Z	m.a.r.	d (kg/dm^3)	t° fus. (°C)	t° eb. (°C)	en
scandio	Sc		21	44,96	3,0	1540	2730	1,3

ittrio	Y	39	88,91	4,5	1500	2930	1,2
lantanio	La	57	138,91	6,17	920	3470	1,1
attinio	Ac	89	(227)		1050	3200	1,1
	4d						
titanio	Ti	22	47,90	4,5	1670	3260	1,6
zirconio	Zr	40	91,92	6,49	1850	3580	1,4
afnio	Hf	72	178 ,5	13,1	2000	5400	1,3
unnilquadrio	Unq	104					
	5d						
vanadio	V	23	50,94	5,8	1900	3450	1,6
niobio	Nb	41	92,91	8,5	2420	4900	1,6
tantalio	Ta	73	180,95	16,6	3000	5430	1,5
unnilpentio	Unp	105					
	6d						
cromo	Cr	24	52,0	7,19	1900	2642	1,6
molibdeno	Mo	42	95,94	10,2	2610	5560	1,8
wolframio	W	74	183,85	19,3	3410	5930	1,7
unnilesio	Unh	106					
	7d						
manganese	Mn	25	54,94	7,43	1250	2100	1,5
tecnezio	Tc	43	98,91	11,5	2140		1,9
renio	Re	75	186,2	21,0	3180	5630	1,9
unnilsettio	Uns	107					

Tab. 10/12 (2). Gruppi 3d, 4d, 5d, 6d, 7d).

elemento	*3d*	H° i (kJ/mol)	r.a (pm)	r.c. (pm)	n.o.
scandio	Sc	637	161		+3
ittrio	Y	622	178		+3
lantanio	La	544	187		+3
attinio	Sc	670	188		+3
	4d				
titanio	Ti	664	145		+3 +4
zirconio	Zr	666	159		+4
afnio	Hf	680	156		+4
unnilquadrio	Unq				
	5d				
vanadio	V	656	131		+2 +3 +4 +5
niobio	Nb	670	143		+3 +5
tantalio	Ta	767	143		+5
unnilpentio	Ump				
	6d				
cromo	Cr	659	125		+2 +3 +6
molibdeno	Mo	691	136		+2 +3 +4 +5 +6
wolframio	W	776	137		+2 +3 +4 +5 +6
unnilesio	Unh				
	7d				
manganese	Mn	724	137		+2 +3 +4 +6 +7
tecnezio	Tc	708	135		+7

renio	Re	766	137	+2	+4	+6	+7
unnilsettio	Uns						

***Gruppo 3d.** Comprende gli elementi *scandio, ittrio, lantanio e attinio.* Si trovano in rari minerali scandinavi detti appunto *terre rare* (→ lantanoidi).

***Gruppo 4d.** Comprende *titanio, zirconio, afnio* e un elemento artificiale, l' *ununquadrio* (Z = 104).

■ Il t**itanio** è abbastanza diffuso in natura e si estrae dall'*ilmenit*e. Fu scoperto nel 1791 da W. Gregor, un sacerdote anglicano, chimico dilettante; egli riconobbe l'esistenza di un nuovo elemento analizzando una sabbia nera della Cornovaglia. Quattro anni dopo, il tedesco Heinrich Martin Klaproth scoperse l'elemento nel minerale rutilo e gli diede il nome di titanio, dai *Titani*, i primi figli della Terra nella mitologia greca. Il titanio è leggero e duttile e si usa per produrre *leghe ferro-titanio*, leggere e resistenti agli agenti chimici e atmosferici.
Lo **zirconio** è diffuso in natura ma in piccole quantità. Sebbene varietà di zircone (dall'arabo *zargun*, colore dell'oro) siano conosciuti fin dai tempi biblici, soltanto nel 1789 H.M. Klaproth riuscì ad isolare l'ossido di zirconio; nel 1824 lo svedese Jöns Jacob Berzelius ottenne l'elemento impuro mediante riduzione con potassio del potassio fluorozincato. Lo zirconio puro fu prodotto soltanto nel 1914; per la sua resistenza agli agenti chimici, può sostituire l'oro e il platino in alcune apparecchiature industriali.
L' **afnio** è diffuso in natura ma in piccole quantità. La presenza di un nuovo elemento in un minerale di zirconio fu stabilita dal danese Dirk Coster e dall'ungherese Georg von Hevesy, nel 1923, per mezzo della spettrografia a raggi X. Il nome e il simbolo derivano da Hafnia, antico nome di Copenaghen. Si usa negli impianti nucleari.

***Gruppo 5d**. Comprende *vanadio, niobio, tantalio* e un elemento artificiale, l' *unnilpentio* (Z = 105).

■Il **vanadio** è diffuso ma in piccole quantità. La scoperta dell'elemento 23, in un minerale di piombo fu comunicata, nel 1801, da Andrés Manuel Del Rio, dell'università di Città del Messico; a causa della formazione di una varietà di colori in soluzione acida, Del Rio chiamò il nuovo elemento *eritronio*. Successivamente, il professore ritrattò l'affermazione ritenendo, dopo ulteriori esami, che il prodotto fosse un idrossocromato di piombo. Soltanto nel 1870 l'elemento fu riscoperto in modo inequivocabile, dallo svedese Sefstrom, in un minerale di ferro svedese e fu chiamato vanadio**,** da *Vanadis*, Venere della mitologia scandinava, per la bellezza dei colori dei suoi derivati. Il tedesco Friedrich Wöhler, nel 1831, identificò il vanadio come l'eritronio di Del Rio. In Italia, il vanadio si estrae dai residui della combustione di oli minerali e si usa per produrre gli acciai rapidi.
Il **niobio** e il **tantalio** sono rari. Nel 1801 Hatchett isolò un nuovo ossido bianco da un minerale nero (inviato al British Museum, più di un secolo prima, da John Winthreop il Giovane, primo governatore del Connecticut) e lo chiamò ossido di columbio, da Colombo. Successivamente, al minerale fu assegnato il nome columbite. Nell'anno seguente lo svedese G. Ekeberg, studiando minerali provenienti da Yytterbi (Svezia) e Kimito (Finlandia), isolò un elemento che chiamo tantalio, da *Tantalo*, per la resistenza offerta dall' ossido all'attacco con vari reagenti, un vero supplizio di Tantalo per un chimico. Dopo queste scoperte, le identità del columbio e del tantalio divennero confuse e l'inglese William Hyde Wollaston

sostenne trattarsi di un solo elemento. Questa opinione resistette fino a quando il tedesco Heinrich Rose eseguì uno studio minuzioso su varietà di columbite e tantalite, isolando il tantalio e, nel 1844, un altro elemento che chiamò niobio, da *Niobe* figlia di Tantalo. Credette anche di aver isolato un terzo elemento (*polopio*) m più tardi capì trattarsi del niobio. Niobio e tantalio trovano impiego nella produzione di acciai speciali particolarmente duri e resistenti agli agenti chimici, usati per strumenti chirurgici, filiere ecc.

***Gruppo 6d.** Comprende cromo, molibdeno, wolframio ed un elemento artificiale, l' *unnilesio* (Z = 106).

■ Il **cromo** si trova in natura come ossido nella *cromite*. Fu scoperto nel 1798 dal francese Louis Nicolas Vauquelin, nel «piombo siberiano» (il minerale *crocoite*, piombo cromato) mediante riduzione con carbone al alta temperatura, e in uno smeraldo peruviano. L'abate francese René-Just Hauy suggerì il nome cromo, dal gr. *chrôma*, colore, per i colori dei suoi composti. Il cromo è un metallo lucente, inalterabile all'aria; si usa per ricoprire altri metalli mediante processi galvanici e per produrre acciai inossidabili.
Il **molibdeno** è poco diffuso; si trova nella *molibdenite* e nella *wulfenite.* Fino alla metà del XVIII secolo la molibdenite (molibdeno disolfuro), un minerale nero e tenero, era confuso con la grafite, cui assomigliava, ed entrambi erano chiamati *molibdan* o *molibdeno*, dal gr. *mólybdos*, piombo. Nel 1778 lo svedese Karl Wilhelm Scheele analizzò la molibdenite; mediante ripetuti trattamenti del minerale con acido nitrico ottenne un acido che T. Bergman suggerì potesse essere quello di un nuovo elemento. Nel 1782 Hielm ottenne il molibdeno per riduzione con carbome, prodotto della pirolisi dell'olio di lino usato per impastare l'ossido. Il molibdeno entra nella composizione di acciai speciali.
Il **wolframio** si trova nella *wolframite* e nella *scheelite.* Fu scoperto dallo svedese Carl Wilhelm Scheele nel 1781 in un composto (acido wolframico) ottenuto da un minerale bianco allora chiamato *tungsten* (in svedese, *pietra pesante*) ed ora *scheelite*, il cui principale costituente è il calcio wolframato. Nel 1783 due chimici spagnoli, i fratelli d'Helhuyar, ottennero l'acido wolframico dalla wolframite, un wolframato di calcio e manganese. Il nome wolframio deriva dal ted. *wolf rahm*, bava di lupo, perchè il wolframio interferiva negativamente nel processo di estrazione dello stagno, «divorandolo». Nei Paesi Anglosassoni l'elemento è ancora chiamato *tungsten*, nome non ammesso dalla IUPAC. Il wolframio è un metallo grigio, fonde ad alta temperatura ed è usato per produrre acciai speciali e i filamenti delle lampadine ad incandescenza.

***Gruppo 7d.** Comprende *manganese, tecnezio* (artificiale), *renio* ed un elemento artificiale, l' *unnilsettio* (Z = 107).

■Il **manganese** si trova come ossido nella *pirolusite*, nella *hausmannite* e nella *braunite* e accompagna il ferro nei suoi minerali. Alcuni suoi minerali sono conosciuti fin dall'antichità; nel 1770 lo svedese J.G. Gahn riscaldò la pirolusite con carbone e ottenne un «regolo» ma soltanto nel 1714 un altro svedese, K.W. Scheele, si rese conto che il minerale e le sostanze che se ne potevano estrarre contenevano un nuovo elemento. Malgrado questa scoperta, Schcele non riuscì ad isolare il metallo; lo fece Gahn nelllo stesso anno. Il minerale pirolusite fu dapprima descritto come una varietà di ossido di ferro magnetico, *lapis magnes*, da cui il nome manganese. E' un metallo grigio, duro e si usa nella produzione di acciai speciali.
Dell'elemento 43 l'isotopo 99 è stato riscontrato, in minime tracce, nei prodotti della fissione dell'uranio. Nel 1937 il francese Charles Perrier e l'italiano Emilio Gino Segré, in Italia, ottennero gli isotopi 95 e 98 in un ciclotrone, bombardando il molibdeno con deuteroni. Trattandosi del primo elemento prodotto artificialmente, lo chiamarono **tecnezio**, dal gr. *technetós*, artificiale. Le linee spettrali del tecnezio sono state osservate nella luce di certe stelle e ciò ha influenzato le teorie sulla formazione degli elementi

nell'evoluzione stellare. Il tecnezio è radioattivo; il tempo di dimezzamento dell'isotopo 98 è lunghissimo, $1{,}5 \cdot 10^6$ y.
Il **renio** è l' *ekamanganese* di Mendeleev ed è uno degli elementi più rari. La sua scoperta è generalmente attribuita allo svedese Walter Noddak, e ai tedeschi Ida Take e Otto Berg i quali, nel 1925, per mezzo della spettroscopia a raggi X, lo individuarono nella gadolinite e in minerali di platino. Il nome deriva dal fiume Reno.

*** Ferro, cobalto, nichelio.** Appartengono rispettivamente ai gruppi 8d, 9d e 10d ma hanno proprietà simili; per esempio, sono ferromagnetici.

Tab. 10/13 (1).Ferro,cobalto e nichelio.

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*D* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*
ferro	Fe	26	55,85	7,86	1540	3000	1,8
cobalto	Co	27	58,93	8,9	1490	2900	1,8
nichelio	Ni	28	58,71	8,9	1450	2730	1,8

Tab. 10/13 (2).Ferro, cobalto e nichelio.

elemento			H° i (kJ/mol)	r.a. (pm)	r.c. (pm)	n.o.
ferro	Fe	*8d*	766	124		+2 +3
cobalto	Co	*9d*	764	125		+2 +3
nichelio	Ni	*10d*	743	125		+2 +3

■ Il **ferro** (lat. *ferrum*) esiste in varie forme allotropiche (α, β, γ, δ). La produzione del ferro dai suoi minerali sembra abbia avuto inizio verso il 1200 a.C.; nella Bibbia si accenna ad un «Tubal-Kain il fabbro, padre di tutti i lavoratori del rame e del ferro» (Gen., 4, 22). Soltanto nel XIV secolo fu possibile raggiungere la temperatura necessaria per la produzione della ghisa; Abraham Derby introdusse il coke come riducente nel 1730. Incontreremo più avanti importanti leghe di ferro, come le ghise e gli acciai.
Il **cobalto** si riscontra nella *cobaltite* e nella *linneite.* I composti del **cobalto** sono usati da almeno 400 anni per colorare il vetro; il metallo fu isolato per la prima volta nel 1735 e riconosciuto come un elemento dallo svedese Georg Brandt; il nome cobalto deriva dal ted. *kobold* (coboldo, folletto). Il cobalto è un metallo bianco, inalterabile all'aria, usato per produrre acciai speciali.
Il **nichelio** si trova nella *garnierite* e nella *niccolite.* Una lega di nichelio (*packfong*) era nota agli antichi Cinesi. Alla fine del XVII secolo, in Germania, un minerale duro era usato per ottenere un vetro verde; i minatori Sassoni credevano contenesse rame ma da esso non riuscirono mai ad ottenerlo. Il risultato deludente di questi tentativi portò a chiamare il minerale *kupfernickel* (il rame del vecchio Nick, Satana). Nel 1751 il danese Fredrik Cronsted studiò un minerale svedese ricavandone un metallo bianco, duro e fragile, non avente alcuna somiglianza con il rame. Dimostrò trattarsi del componente principale del kupfernickel e propose di chiamarlo *nickel*. Il nichelio è un metallo bianco lucente, duttile e malleabile, inalterabile all'aria, usato per produrre acciai speciali e come catalizzatore in chimica organica. Il *metallo monel* è una lega al 67 % di Ni, 28 % Cu e 5 % di Mn.

*** Platinoidi**. Sono sei elementi appartenenti ai gruppi 8d, (*rutenio* e *osmio*), 9d (*rodio* e *iridio*), 10d (*palladio* e *platino*), pesanti, caratterizzati

da alte temperature di fusione e resistenza agli agenti chimici. Ai gruppi 8d, 9d e 10d appartengono anche tre elementi artificiali, l' *unilniottio* (Z = 108), l' *unnilennio* (Z = 109) e l' *unnilnilio* (Z = 110).

Tab. 10/14 (1). Platinoidi.

elemento		*8d*	*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*
rutenio	Ru		44	101,1	12,2	2300	3900	2,2
osmio	Os		76	190,2	22,4	3000	5500	2,2
unnilottio	Uno		108					
		9d						
rodio	Rh		45	102,91	12,4	1970	3730	2,2
iridio	Ir		77	192,22	22,5	2450	4500	2,2
unnilennio	Une		109					
		10d						
palladio	Pd		46	106,4	12,0	1550	3125	2,2
platino	Pt		78	195,1	21,4	1770	3825	2,2
ununnilio	Uun		110					

Tab. 10/14 (2). Platinoidi.

elemento		*8d*	*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*r.c.* (pm)	*n.o.*
rutenio	Ru		717	133		+2 +3 +4 +6 +8
osmio	Os		850	134		+2 +3 +4 +6 +8
unnilottio	Uno					
		9d				
rodio	Rh		726	134		+2 +3 +4
iridio	Ir		880	136		+2 +3 +4 +6
unnilennio	Une					
		10d				
palladio	Pd		811	138		+2 +4
platino	Pt		870	139		+2 +4
ununnilio	Uun					

■ Il **platino** nativo era cocosciuto dagli Indios dell'Ecuador già in epoca precedente all'arrivo dei *Conquistadores*. Nel 1557 il poeta italiano G.B. Scaligero segnala un metallo infusibile proveniente dalle miniere dell'Honduras. Il primo preciso riferimento al platino fu fatto da Ulloa, ufficiale della Marina Spagnola, il quale descrisse la scoperta di un metallo, non lavorabile, nelle miniere di Chocò, nell'attuale Columbia. Durante ricerche sulla purificazione del platino, l'inglese William Hyde Wollaston, nel 1803, isolò il **palladio**, così chiamato dopo la scoperta, nel 1802, dell'asteroide Pallade) e nel 1804 un altro elemento, cui diede il nome di **rodio** (dal gr. *rhódon*, rosa, per il colore di alcuni suoi composti). Nel 1803 Collet-Descostil comunicò di aver isolato un nuovo elemento nel residuo dell'attacco del platino con acqua regia. Nell'anno seguente, l'inglese Smithson Tennant stabilì che in realtà si trattava di due elementi. Ad uno diede il nome di **iridio** (lat. *iris*, arcobaleno, per la varietà dei colori dei suoi sali) e all'altro **osmio** (dal gr *osmé*, odore), a causa dell'odore del suo ossido. Nel 1827 Osann, ucraino, annunciò la scoperta di tre nuovi elementi (*pluranio*, *rutenio e polinio*) che asserì aver isolato dai residui

della dissoluzione di un minerale di platino proveniente dagli Urali. Nel 1844 K. Claus dimostrò trattarsi di un solo elemento che, per riguardo a Osann, chiamò **rutenio**, da *Rutenia*, nome latino dell'Ucraina.

*** Gruppo 11 d.** Comprende i metalli nobili *rame, argento oro*, inattaccabili dagli acidi comuni ed un elemento artificiale, l' *unununio* (Z = 111).

Tab. 10/15 (1). Gruppo 11d.

elemento		*Z*	*m.a.r*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*
rame	Cu	29	63,55	8,96	1083	2600	1,9
argento	Ag	47	107,87	10,5	961	2210	1,9
oro	Au	79	196,67	19,3	1063	2970	2,4

Tab. 10/15 (2). Gruppo 11d.

elemento		H° i (kJ/mol)	r.a. (pm)	r.c. (pm)	n.o.		
rame	Cu	752	128		+1	+2	
argento	Ag	737	144		+1		
oro	Au	896	144		+1		+3

■ Il **rame** si trova in natura libero, come solfuro, ossido, idrossocarbonato. L'utilizzazione del rame risale alla preistoria; il nome latino *cuprum* e l'attuale simbolo derivano da Cipro, famosa nell'antichità per le sue miniere di rame. Il rame è un metallo dal colore caratteristico, duttile, malleabile; all'aria umida si ricopre di uno strato protettivo di idrossocarbonato azzurro. Resiste bene all'attacco degli acidi comuni; purissimo al 99,99 % (*rame elettrolitico*) si usa come conduttore elettrico. Gli ***ottoni*** sono leghe rame-zinco contenenti non meno del 50 % di Cu, con o senza aggiunta di altri elementi. I ***bronzi*** sono leghe rame-stagno; i ***bronzi di alluminio*** sono leghe rame-alluminio.
L' **argento** si trova in natura libero, come cloruro e solfuro e accompagna spesso il piombo nella galena. E' tenero, per cui si usa in lega con altri metalli come ad esempio il rame. E' un metallo nobile ed è il migliore elettroconduttore. Resiste bene all'ossidazione dell'aria ma piccole quantità di acido solfidrico presenti nelle abitazioni lo anneriscono.
L' **oro** è abbastanza diffuso allo stato libero, ma in piccole quantità. E' il primo metallo conosciuto dall'uomo; il simbolo Au deriva dal lat. *aurum,* aurora. E' molto duttile e malleabile e in oreficeria si usa in lega con argento e rame. Resiste bene agli agenti atmosferici ed agli acidi, acido nitrico compreso.

*** Gruppo 12d.** Comprende due metalli comuni, *zinco* e *cadmio*, attaccabili dagli acidi comuni, il *mercurio*, metallo nobile, ed un elemento artificiale, l' *ununbio* (Z = 112).

Tab 10/16 (1). Gruppo 12d.

elemento	*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*en*

zinco	Zn	30	65,38	7,14	419	906	1,6
cadmio	Cd	48	112,40	8,65	321	765	1,7
mercurio	Hg	80	200,59	13,53	- 39	357	1,9

Tab. 10/16 (2). Gruppo 12d.

elemento		H° i (kJ/mol)	r.a. (pm)	r.c. (pm)	n.o.	
zinco	Zn	913	133			+2
cadmio	Cd	874	149			+2
mercurio	Hg	1013	150		+1	+2

■ Lo **zinco** si trova in natura come solfuro, carbonato e silicato. Fu probabilmente estratto per la prima volta in India e in Cina. Monete cinesi di zinco erano usate fin dal 1450 a.C. Il metallo fu riscoperto dal tedesco Andreas Sigismund Marggraaf ed il nome deriva dal tedesco *zink*, di origine incerta. E' grigio-bluastro, fragile ma tra 100 °C e 150 °C diventa duttile e malleabile; fonde e bolle a temperature relativamente basse ed è facilmente attaccato dagli acidi.. All'aria umida si ricopre di uno strato biancastro di ossido e carbonato, che lo preserva dall'ulteriore corrosione. Si impiega per produrre leghe, come gli ottoni e le *leghe zama* (Zn-Al-Mg).
Il **cadmio** accompagna lo zinco nei suoi minerali ed è molle, duttile e malleabile, attaccabile dagli acidi. Alcuni campioni di zinco carbonato producevano un ossido bruno e un solfuro giallo (mentre l'ossido e il solfuro di zinco sono bianchi): il metallo fu scoperto nel 1817 da F. Stromeyer e chiamato cadmio, da *cadmia,* antico nome greco della calamina (da Cadmo, fondatore di Tebe), nella quale spesso si trova. Si usa per produrre leghe per saldatura.
Il **mercurio** si trova in natura libero e come solfuro nel *cinabro*. E' l'unico metallo liquido alla temperatura ambiente e i suoi vapori sono tossici. Il mercurio era noto agli antichi; è stato trovato in tombe egizie risalenti al 1600 a.C. ed era usato per l'estrazione dei metalli, per amalgamazione, fin dal 500 a.C. In seguito, il metallo affascinerà gli alchimisti che lo considereranno come una personificazione dell'autentica «essenza metallica», e una possibile chiave di trasmutazione dei metalli «vili» in metalli «nobili». Il simbolo Hg deriva dal lat. *hydrargyrum*, argento liquido; il nome, da Mercurio, il veloce messaggero degli Dei, è dovuto agli alchimisti.A differenza dello zinco e del cadmio il mercurio è un metallo nobile, inattaccabile dagli acidi comuni. E' usato in molti apparecchi scientifici (termometri, barometri, manometri, pompe a vuoto, ecc.) e nell'estrazione dell'oro. Gli *amalgami*, o *amalgame*, sono leghe solide o liquide del mercurio con altri metalli (Au, Ag, Cd, Sn, ecc.), usate in odontotecnica.

*** Lantanio e lantanoidi**. Sono 15 elementi occupanti la casella 57 del lantanio. Uno di essi, il promezio, è artificiale. Nei loro atomi gli elettroni periferici occupano gli stessi orbitali *5d* e *6s* del lantanio mentre si vanno riempiendo gli orbitali *4f* più interni. Per questo motivo le loro proprietà fisiche e chimiche sono molto simili, da cui le grandi difficoltà incontrate dai loro scopritori.

Tab. 10/17. Lantanio e lantanoidi.

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*n.o.*
lantanio	La	57	138,91	6,17	920	3470	544	187	+3

cerio	Ce	58	140,12	6,78	795	3470	534	183	+3	+4
praseodimio	Pr	59	140,91	6,77	935	3130	529	132	+3	+4
neodimio	Nd	60	144,24	7,00	1020	3030	536	181	+3	
promezio	Pm	61	(145)				542		+3	
samario	Sm	62	150,4	7,54	1070	1900	549	179	+2	+3
europio	Eu	63	151,96	5,26	826	1440	553	199	+2	+3
gadolinio	Gd	64	157,25	7,89	1310	3000	598	179	+3	
terbio	Tb	65	158,93	8,27	1360	2800	570	176	+3	+4
disprosio	Dy	66	162,50	8,54	1410	2600	578	175	+3	
olmio	Ho	67	164,93	8,80	1460	2600	586	174	+3	
erbio	Er	68	167,26	9,05	1500	2900	595	173	+3	
tulio	Tm	69	168,93	9,33	1550	1730	601		+3	
itterbio	Yb	70	173,04	6,98	824	1430	610	194	+2	+3
lutezio	Lu	71	174,97	9,84	1650	3330	530	172	+3	

■ L'origine della chimica delle «terre rare» fu la scoperta, da parte di un ufficiale dell'esercito svedese, C.A. Arrhenius, nel 1787, di un insolito campione di minerale nella miniera di feldspato di Ytterby, non lontana da Stoccolma. Nel 1794 il finlandese Johan Gadolin separò da alcuni campioni del minerale una nuova non ben definita «terra». Sebbene Arrhenius avesse denominato il minerale *itterite*, Ekeberg, nel 1797, lo chiamò *gadolinite* e la terra *ittria*. Poco tempo dopo il tedesco Heirich Martin Klaptoth e, indipendentemente, lo svedese Jöns Jacob Berzelius, isolarono un altro minerale pesante, una «terra» simile che venne chiamata *ceria*, e il minerale da cui proveniva *cerite*, dal nome del planetoide Cerere, dea romana delle messi, da poco scoperto.

Nell'itterite, o gadolinite, lo svedese Carl Gustav Mosander scoperse, nel 1843, l'**ittrio**, il **terbio**, l'**itterbio** e l'**erbio** (tutti nomi derivati da Ytterby). Nel 1866 il francese P.E. Lecoq de Boisbaudran, scoprì il **disprosio** (dal gr. *dysprósitos*, *difficile da raggiungere*) e lo svedese Lars Fredrik Nilsen, nel 1979, lo **scandio** (da Scandinavia), l'*ekaboro* di Mendeleev. Nello stesso anno furono scoperti, da Clève, il **tulio** (da *Thule*, antico nome della Scandinavia, ma chiamato in un primo tempo *aldebaranio*) e l'**olmio** (da *Holmia*, Stoccolma). Infine, nel 1907, sempre nella gadolinite, fu trovato, quasi contemporaneamente dal francese Georges Urbain, dall'austriaco Karl Auer von Wellsbach e dall'americano James, il **lutezio** (da *Lutetia*, Parigi); von Welsbach lo chiamò *cassiopeo*). Nella cerite furono invece scoperti: nel 1803, da J.J. Berzelius, svedese, il **cerio (** in lega con il ferro, si usa per produrre scintille negli accendini); nel 1839, dallo svedese Carl Gustav Mosander, il **lantanio** (dal gr. *lanthánein*, stare nascosto) ed un elemento che chiamò *didimio* (dal gr. *dídymos*, gemello) risultando inseparabile dal lantanio. Successivamente, von Welsbach trovò che il didimio era costituito da due elementi che denominò **neodimio** (dal gr. *neós*, nuovo e *dídymos*, gemello); e **praseodimio** (dal gr. *prasêios*, verde). l'ossido di neodimio entra nella composizione di vetri speciali in grado di assorbire le radiazioni UV. Lecoq de Boisbaudran, nel 1879, scoprì il **samario** (nel minerale *samarskite*, da *V.E. Samarskij*, mineralogista russo). De Marignac, nel 1880, il **gadolinio** (da Joahnn Gadolin, chimico finlandese). Demarcay, nel 1896, scoprì l'**europio** (da *Europa*, madre di Minosse).

Il lantanoide n. 61 non esiste in natura e fu prodotto artificialmente, nel 1945, negli USA, da J.A. Marinsky, L.E. Glendenin e C. DuBois Coryell, che lo chiamarono **promezio**, dal mitico Prometeo che rubò il fuoco agli dei. Il tempo di dimezzamento dell'isotopo 147 è 2,5 y.

*** Attinio e attinoidi.** Sono 15 elementi occupanti la casella 89 dell'attinio; soltanto i primi tre (Th, Pa, U) si trovano in natura; gli elementi transuranici sono tutti artificiali. Negli attinoidi gli elettroni periferici occupano gli orbitali *6d* e *7s* mentre si vanno riempiendo gli orbitali *5f* più

interni. Hanno proprietà molto simili tra loro e a quelle degli elementi della transizione *5d*, potendo gli elettroni degli orbitali *5f* passare in orbitali *6d* , per le piccole differenze di energia. Sono tutti radioattivi.

Tab. 10/18. Attinio e attinoidi.

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*D* (kg/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*H° i* (kJ/mol)	*r.a.* (pm)	*t½*
attinio	Ac	89	(227)		1050	3200	670	188	21,6 a
torio	Th	90	232,04	11,7	1700	4200		180	
protoattinio	Pa	91	231,04	15,4				161	
uranio	U	92	238,03	18,90	1130	3820		139	
nettunio	Np	93	237,05	20,4	640			130	
plutonio	Pu	94	(239)	19,8	640	3230	570	151	24 360 a
americio	Am	95	(243)	11,7	> 850	2600	590	182	8 800 a
curio	Cm	96	(247)	7					$1{,}6\cdot10^7$ a
berchelio	Bk	97	(243)						4,6 h
californio	Cf	98	(254)						55 y
einsteinio	Es	99	(254)						276 y
fermio	Fm	100	(257)						80 y
mendelevio	Md	101	(258)						60 y
nobelio	No	102	(255)						3 min
laurenzio	Lw	103	(256)						35 s

■ L' **attinio** fu scoperto in un minerale di uranio dal francese André Louis Debierne e, indipendentemente da Geisel . Il nome deriva dal gr, *aktís*, raggio.
Il **torio** fu scoperto nel 1828 dallo svedese J. J. Berzelius nella cerite; il nome deriva da *Thor*, dio della mitologia scandinava. Gli ossidi di torio, riscaldati, producono una luce intensa e si usano nella produzione delle reticelle per le lampade da campeggio, alimentate con GPL.
L'isotopo 234 del **protoattinio**, prodotto di decadimento dell'uranio 235, fu scoperto dal tedesco Kasimir Fajans che lo chiamò *brevio*, nel 1913; in seguito, in Germania, Otto Hahn e Lise Meitner e, indipendentemente, in Gran Bretagna, Frederick Soddy e John Arnold Cranston , trovarono il protoattinio 231. Il nome deriva dal gr. *protos*, primo.
Vetri colorati contenenti sali di **uranio** e datati 80 a.C. sono stati trovati vicino a Napoli ma l'uranio (dal pianeta Urano) fu isolato soltanto nel 1789 dal tedesco Heinrich Martin Klaproth, in un campione di pechblenda sassone. L' uranio è duttile e malleabile, tossico. L'isotopo 238 , costituente oltre il 90 % dell'elemento, è radioattivo (tempo di dimezzamento lunghissimo, $4{,}5\cdot10^9$ y) ma non è fissile.
I primi due elementi *transuranici*, il **nettunio** e il **plutonio** (dai pianeti Nettuno e Plutone) furono ottenuti nel 1940, da Edwin McMillan e Philip Abelson dell'università di Berkeley, in California, per irradiazione dell'uranio naturale con neutroni. Nell' università di Chicago Glenn Theodore Seaborg, Albert Ghiorso e Coll., nel 1944, ottennero l'**americio** per irradiazione del plutonio 239 con neutroni. Nel 1954 la stessa équipe produsse il **curio** (così chiamato in onore di Maria e Pierre Curie) bombardando il plutonio 239 con elioni. Dall'americio produssero, nel 1949, il **berchelio** (dall'università di Berkeley), per bombardamento con elioni. e nel 1950 il **californio** (da California), per bombardamento del curio 254 con elioni. Nel 1952 Ghiorso e altri quindici ricercatori riscontrarono la presenza degli elementi 99 e 100 nei prodotti della esplosione di una bomba termonucleare e li chiamarono rispettivamente **einstenio** (in onore di Albert Einstein) e *centurio*, poi diventato **fermio** (in onore di Enrico Fermi). Il gruppo di Ghiorso, nel 1955, ottenne il **mendelevio** (in onore di Dimitri I. Mendeleev) bombardando l'einsteinio con elioni; nel

1958 il **nobelio** (in onore di Alfred Nobel) per bombardamento del curio con carboioni; nel 1961 il **laurenzio** (in onore di Ernest Lawrence) bombardando il californio con boroioni. Con la sintesi del laurenzio (n. 103) veniva completata la serie degli attinoidi.

***Gruppo 18** (*gas nobili*). Non previsto da Mendeleev, comprende sei elementi costituiti da atomi e non da molecole come gli altri gas. La particolare stabilità dei gas nobili è dovuta alla configurazione periferica s^2p^4 completa di otto elettroni. I gas nobili più leggeri possiedono alti valori dell'energia di prima ionizzazione; l'energia di prima ionizzazione dei gas nobili più pesanti non è eccezionalmente alta rispetto a quella degli altri elementi; così ad esempio, per lo xeno è inferiore a quella dell'ossigeno e questo spiega la possibilità di ottenere composti (es: XeF_2, $XeOF_4$, H_2XeO_4) dei gas nobili attraverso reazioni credute impossibili fino al 1962.

R. E' vero che l'elio è stato scoperto prima nel Sole e poi sulla Terra?

Sì, nel 1868, dagli astronomi Pierre Jules César Jannsen, francese e Joseph Norman Lockyer, inglese, durante una eclissi. La comparsa, nello spettro solare, di una linea gialla non prodotta da nessun elemento allora conosciuto, fu la prova dell'esistenza di un nuovo elemento, poi chiamato elio, da Helios, Sole. Dopo tredici anni, G. Palmieri osservò la stessa linea nello spettro dell'elio di una fumarola del Vesuvio.

L'atmosfera terrestre contiene poco più dello 0,0005 % di elio. In commercio proviene quasi totalmente dagli Stati Uniti, dove si riscontra in alcuni gas naturali in quantità tale da rendere economicamente possibile l'estrazione.

R. E' possibile conoscere in anticipo se i palloncini per bambini sono gonfiati con elio o con idrogeno?

D. L'uso dell'idrogeno per gonfiare i palloncini, per il pericolo di esplosione, è vietato dalla legislazione italiana (DM 31.7.79) ma l'elio, il gas più leggero dopo l'idrogeno e non infiammabile, è molto costoso. Quando i palloncini sono gonfiati «sul campo», è facile scoprire se viene usato idrogeno da persone senza scrupoli: le bombole di idrogeno sono

contraddistinte, sull'ogiva, da una fascia rossa mentre quelle di elio da una fascia marrone.

Due perle trovate in un quotidiano: «I palloncini sono gonfiati con elio, gas infiammabile ma non esplosivo» (2.1.1995). «I ladri hanno usato una lancia termica alimentata con elio e ossigeno». (29.4.1997).

Tab. 10/19. Gruppo 18 (gas nobili).

elemento		*Z*	*m.a.r.*	*d* (g/dm^3)	*t° fus.* (°C)	*t° eb.* (°C)	*H° i* (kJ/mol)	*conf. perif.*
elio	He	2	4,003	0,15	- 270	- 269	2379	$1s^2$
neo	Ne	10	20,18	1,20	- 249	- 246	2087	$...2s^2\ 2p^6$
argo	Ar	18	39,95	1,40	- 189	- 186	1527	$...3s^2\ 3p^6$
cripto	Kr	36	83,80	2,16	- 157	- 152	1357	$...4s^2\ 4p^6$
xeno	Xe	54	131,30	3,5	- 112	- 108	1177	$...5s^2\ 5p^6$
rado	Rn	86	(222)	4,4	- 71	- 62	1043	$...6s^2\ 6p^6$

■ **Elio**. E' il gas più leggero dopo l'idrogeno (d = 0,178 g/l; è circa 7 volte più leggero dell'aria). La prima indicazione (1785) della esistenza dei gas nobili è dovuta all'inglese Henry Cavendish, il quale riconobbe di «essere totalmente incapace di eliminare per via chimica un piccolo residuo, meno di 1/20 del totale, da vari campioni di aria». Gli altri gas nobili neo, argo, cripto e xeno furono scoperti dagli inglesi lord Rayleigh e William Ramsay.
Il **neo** (cioè nuovo) e l' **argo** (dal gr. *argón*, pigro) sono presenti nell'aria, da cui si ricavano durante la separazione dell'azoto dall'ossigeno nella distillazione dell'aria liquida, e si usano nelle lampade fluorescenti. L'argo trova applicazione anche come gas inerte nella saldatura dei metalli.
Il **cripto** (dal gr. *kriptón*, nascosto) e lo **xeno** (dal gr. *xénos*, straniero) sono presenti in tracce nell'aria e non trovano applicazione date le difficoltà e i costi di estrazione.

11. LEGAME CHIMICO

D. Come abbiamo visto, i gas nobili (ad eccezione dell'elio che ha 2 elettroni sull'orbitale *1s* e i cui orbitali *p* sono vuoti) hanno una particolare configurazione elettronica periferica contenente 8 elettroni (*ottetto*) di cui 2 in un orbitale *s* e 6 in un orbitale *p*. Per questo motivo, i gas nobili sono costituiti da atomi (e non da molecole come gli altri gas), sono molto stabili e formano composti con altri elementi soltanto in particolari condizioni. Tutti gli altri elementi hanno una configurazione periferica caratterizzata dalla presenza da 1 a 7 elettroni e tendono a formare composti, in cui raggiungono l'ottetto.

Un *legame chimico* è l'unione tra due o più atomi nel formare sistemi più complessi. Può stabilirsi per *compartecipazione* di elettroni tra due o più atomi (*legame covalente*) o per *donazione* di elettroni da un atomo ad un altro (*legame ionico*). Tra il legame covalente il legame ionico esistono legami di tipo intermedio.

R. Se ho ben capito, un legame covalente si potrebbe paragonare alla costituzione di una società tra due persone quando entrambe provvedono a versare una percentuale del capitale necessario? Un legame ionico si potrebbe paragonare ad un atto di donazione tra un donante e un donatario?

D. Beh, sì. Ora impari questa definizione, ancora incompleta, sulla quale torneremo: l' *energia di legame* è l'energia necessaria per rompere un legame; quindi, un legame è tanto più forte quanto più alta è l'energia necessaria per romperlo.

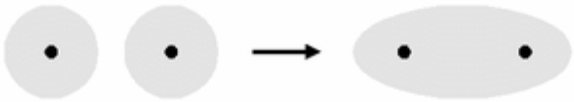
11.1. Legame covalente

D. Il legame covalente è un legame che si stabilisce quando gli orbitali semivuoti di un atomo si sovrappongono agli orbitali semivuoti di un altro e si forma una nube elettronica comune ai due o più nuclei, un *orbitale molecolare legante*. Un elettrone periferico spaiato, o *singoletto*, si rappresenta, secondo Gilbert Lewis (chimico statunitense, 1875-1946) con un punto mentre due punti rappresentano una coppia di elettroni in comune, o *doppietto* elettronico, rappresentato anche con un trattino.

Esempio. La configurazione elettronica dell'idrogeno è $1s^1$. L'atomo di idrogeno tende ad assumere una configurazione più stabile, che è quella del gas nobile che lo segue, l'elio ($1s^2$). Ciò spiega perchè, quando si prepara l'idrogeno con qualsiasi sistema, si formano sempre molecole H_2. I due orbitali atomici $1s^1$ si «fondono» formando un' unica nube elettronica *s*-*s* che circonda i due nuclei, ove gli elettroni hanno spin opposto

$H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$ ovvero H — H

Nell'orbitale molecolare così formato la forza di repulsione tra i due nuclei (che tende a rompere il legame) è bilanciata dalla forze di attrazione tra il nucleo di ciascun atomo ed il suo elettrone e anche tra il nucleo di un atomo e gli elettroni dell'altro. Ciò si verifica quando i centri dei nuclei si trovano ad una certa distanza; nella molecola di idrogeno tale distanza è 74 pm. Sono quindi gli elettroni ad agire da «collante» tra i due nuclei.



H + H H_2

In Internet, cercando con Google alle voci «orbitali», «molecole» e simili, troverà un gran numero di figure - alcune bellissime - rappresentanti orbitali atomici e molecolari.

Ora mi dica, allo stato di vapore, i metalli alcalini e quelli del gruppo 11d saranno costituiti da atomi o da molecole biatomiche?

R. Ho ricercato la loro configurazione trovando che è simile a quella dell'idrogeno, per la presenza di un orbitale *s* semivuoto sull'orbitale periferico. Per questo motivo, questi elementi saranno costituiti da molecole biatomiche Li_2, Na_2, K_2, Cs_2, Rb_2, Cu_2, Ag_2, Au_2.

D. Sì, ma solo quando sono allo stato di vapore; nei metalli solidi si stabilisce un particolare legame di cui parleremo più avanti, detto appunto *legame metallico*.

Un altro esempio. La configurazione elettronica del fluoro è $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. Vi sono quindi sette elettroni periferici. L'atomo di fluoro tende ad assumere la configurazione più stabile, che è quella del gas nobile che lo segue nella tavola periodica, il neo ($1s^2\ 2s^2$

$2p^6$). Uno dei tre orbitali semivuoti *p* di un atomo di fluoro si «fonde» con un orbitale *p* semivuoto di un altro atomo di fluoro formando un orbitale molecolare *p-p*. Gli elettroni dei livelli *1s* e *2s* non partecipano al legame.

atomo F molecola F_2

Ora provi lei a rappresentare le molecole biatomiche del potassio (vapore) e dello iodio.

R. Saranno

atomo K molecola K_2 atomo I molecola I_2

D. Parliamo ora della *distanza di legame*, distanza tra i centri dei nuclei di due atomi impegnati in un legame covalente, alla quale corrisponde l'energia più bassa e quindi la maggior stabilità. A distanze superiori e inferiori alla distanza di legame, l'energia del sistema aumenta poichè aumentano le forze di repulsione.

Tab.11/1. Alcune distanze di legame (pm).

	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	228	194	214	176	141		214		220	227	216
C	194	154	177	138	108	214	147	143	184	182	185
Cl	214	177	199	163	128	232	197	170	203	199	202
F	176	138	163	142	92	257	136	142	154	158	156
H	141	108	128	92	74	160	101	97	142	134	148
I		214	232	257	160	267			247		243
N	214	147	197	136	101		146	136			174
O		143	170	142	97		136	148	154		163
P	220	184	203	154	142	247		154	221		
S	227	182	199	158	134					205	215
Si	216	185	202	156	148	243	174	163		215	232

Il *raggio covalente* di un atomo è la semidistanza internucleare tra due atomi della stessa specie legati in una molecola. Il *raggio di van der Waals*, o *raggio di collisione*, è la semidistanza internucleare tra due atomi in contatto ma non impegnati in un legame chimico.

Esempio. Per l'idrogeno, il raggio covalente è 37 pm (½ della distanza di legame) e il raggio di van der Waals 120 pm.

Tab. 11/2. Raggi covalenti e di van der Waals di alcuni elementi (pm).

	r.c.	r.W.		r.c.	r.W.		r.c.	r.W.
He		93	F	64	135	O	66	140
Ne		160	Cl	99	180	S	104	185
Ar		192	Br	114	195	N	70	150
Kr		197	I	133	215	P	110	190
Xe		217						

11.2. Legame covalente omopolare e polarizzato

D. Un legame covalente può essere *omopolare* o *polarizzato*.

Il *legame omopolare* si stabilisce tra due atomi della stessa specie, aventi stessa elettronegatività. Sono omopolari i legami H—H, F—F, K—K, I—I degli esempi precedenti.

La natura del legame tra due atomi di specie diversa è legata alla differenza tra le loro elettronegatività. Quando la differenza Δen è poco marcata (per es. tra due non metalli) si stabilisce un legame *covalente polarizzato*; quando è molto marcata un legame prevalentemente *ionico.* Così ad esempio, la natura del legame che si stabilisce tra il fluoro (l'elemento più elettronegativo, *en* = 3,98) e altri elementi, è riassunta nella tab. 11/3 (dove *en* sono le elettronegatività del partner del fluoro).

Tab. 11/3. Percentuale di carattere ionico di alcune molecole.

	F_2	OF_2	NF_3	CF_4	HF	BF_3	BeF_2	LiF
en	3,98	3,44	3,04	2,55	2,20	2,04	1,57	0,98
Δen	*0*	*0,54*	*0,94*	*1,43*	*1,78*	*1,94*	*2,41*	*3,0*
	legame covalente			covalente polarizzato			ionico	

Nelle molecole tipo H_2, F_2, O_2 e N_2 gli elettroni si distribuiscono uniformemente nell' orbitale molecolare, essendo attratti in uguale misura dai nuclei dei due atomi, aventi la stessa elettronegatività. Nelle molecole in cui si è stabilito un legame covalente tra due atomi diversi, gli elettroni sono invece portati ad addensarsi sull'atomo più elettronegativo: le molecole risultano quindi *polarizzate*, diventano *dipoli elettrici*. Il legame

che li unisce si chiama **legame covalente polarizzato.** Il legame covalente polarizzato è quindi un legame intermedio tra il legame covalente omopolare e il legame ionico.

Esempi. Sono legami covalenti polarizzati quelli che si stabiliscono tra due non metalli:

$^{\delta+}$H—F$^{\delta-}$ $^{\delta+}$C=O$^{\delta-}$ $^{\delta+}$B≡N$^{\delta-}$

Una misura della polarità della molecola è il **momento elettrico dipolare** (m_e). Per due cariche elettriche q di segno contrario, il momento elettrico dipolare è il prodotto del valore assoluto di ciascuna carica per la distanza d che le separa, $m_e = q \times d$. L'unità SI è il *coulomb per metro* (C·m). Una unità non SI è il *debye* (1 D = $3{,}3 \cdot 10^{-30}$ C·m). Il momento elettrico dipolare di una sostanza si ricava misurando la sua costante dielettrica (vedremo in seguito di che cosa si tratta); da esso si desumono la natura e la geometria dei legami polari.

Il momento dipolare del cloruro di idrogeno è $3{,}5 \cdot 10^{-30}$ C·m. Calcoli la carica elettrica portata dagli atomi di idrogeno e di cloro se la distanza di legame è 128 pm.

R. Risolvo l'equazione precedente rispetto a q; $q = m_e / d = 3{,}5 \cdot 10^{-30}$ C·m / $128 \cdot 10^{-12}$ m = $2{,}7 \cdot 10^{-20}$ C.

Tab. 11/4. Momento elettrico di dipolo di alcune sostanze ($\times 10^{-30}$ C·m).

	m_e		m_e		m_e		m_e
HF	6,4	O_3	1,7	SO_2	5,4	CO	0,33
HCl	3,5	H_2O	6,1	NH_3	4,9	CH_3COCH_3	9,6
HBr	2,7	H_2O_2	7,1	NO	0,53	HCN	9,3
HI	1,4	H_2S	3,1	NO_2	1,3	C_2H_5OH	5,7

D. Per le molecole simmetriche, $m_e = 0$.

Esempi. a) Molecole biatomiche: H_2, F_2, Cl_2, Br_2, O_2, N_2.
b) Molecole pluriatomiche: SO_3, CO_2, CS_2, C_2H_2 (etino); BCl_3, CH_4 e n-alcani, C_2H_4 (etene), SiH_4, CCl_4, $SiCl_4$, C_6H_6 (benzene), C_5H_{10} (ciclopropano), $CH_3CH{=}{=}CHCH_3$ (trans-2-butene).

11.3. Orbitali ibridi

D. Vogliamo ora parlare di un argomento importante ma che presenta qualche difficoltà, quello degli *orbitali ibridi*, orbitali atomici risultanti dalla «mescolanza» di orbitali di tipo diverso aventi piccole differenze di energia; la loro formazione si chiama *ibridizzazione* o, più semplicemente, *ibridazione*.

Il caso più semplice di ibridazione si verifica tra gli orbitali *2s* e *2p*, aventi piccola differenza di energia, con formazione di più orbitali ibridi *s-p* aventi la stessa energia. La valenza di numerosi elementi si spiega soltanto ammettendo la promozione di elettroni da un orbitale *s* ad un orbitale *p*, cioè da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato. Si possono formare tre tipi di orbitali ibridi *s-p*: *ibridi* ***sp*** (1 orbitale *s* + 1 orbitale *p*), *ibridi* $\boldsymbol{sp^2}$ (1 orbitale *s* + 2 orbitali *p*), *ibridi* $\boldsymbol{sp^3}$ (1 orbitale *s* + 3 orbitali *p*).

* Quale esempio di **ibridazione *sp*** consideriamo il comportamento del berillio (Z = 4). L'atomo di berillio isolato ha configurazione $1s^2\ 2s^2$, non contiene elettroni spaiati e non dovrebbe formare legami covalenti con un altro elemento ma soltanto legami ionici. Eppure, si conoscono molti composti covalenti del berillio in cui l'elemento è *bivalente*. La loro esistenza è dovuta alla «mescolanza» dell'orbitale *2s* con uno dei tre orbitali *2p vuoti*. L'atomo di berillio

$1s^2$ [↑↓] [ ] [ ] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [ ] [ ]
s p p p sp sp p p

Come vede, i due elettroni periferici, per la regola di Hund, si dispongono in due orbitali ibridi *sp* mentre due orbitali *p* rimangono vuoti. Sui due orbitali periferici ibridi vi sono quindi due elettroni spaiati. Nel berillio cloruro $BeCl_2$, per esempio, si stabiliscono due legami covalenti $p\text{-}sp^2$ tra gli orbitali di due atomi di cloro [$(Ne)\ 3s^2\ 3p^5$; 1 elettrone spaiato] e i due orbitali ibridi dell'atomo di berillio (2 elettroni spaiati)

berillio cloro berillio cloruro $BeCl_2$

Noti che intorno all'atomo di berillio non vi sono 8 elettroni ma soltanto 4; ciò consente, come vedremo, la formazione di altri legami.

* Quale esempio di **ibridazione** $\boldsymbol{sp^2}$ consideriamo il boro (Z = 5). L'atomo di boro isolato ha configurazione $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$, contiene un elettrone spaiato sull'orbitale periferico ma in molti composti è *trivalente*. L' esistenza di questi composti si deve alla

«mescolanza» dell'orbitale *2s* con un orbitale *p* semivuoto ed un altro orbitale *p* vuoto. L'atomo di boro

$1s^2$ [↑↓] [↑] [ ] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [ ]
s p p p sp sp sp p

I 3 elettroni periferici, per la regola di Hund, si dispongono in tre orbitali ibridi *sp* mentre il terzo orbitale *p* rimane vuoto. Sull'orbitale periferico vi sono ora tre elettroni spaiati. Nel trifluoruro di boro BF_3, ad esempio, si stabiliscono tre legami covalenti *p-sp²* tra gli orbitali di tre atomi di fluoro ($1s^2\ 2s^2\ p^5$; 1 elettrone spaiato) e i tre orbitali ibridi dell'atomo di boro (3 elettroni spaiati).

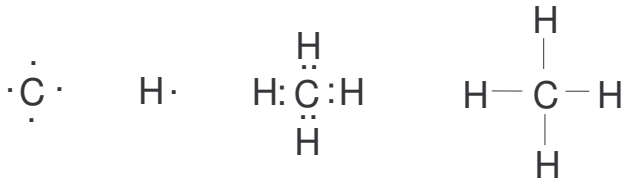
boro fluoro boro trifluoruro

Noti che intorno all'atomo di boro non vi sono 8 elettroni ma soltanto 6; ciò consente, come vedremo, la formazione di altri legami.

* Quale esempio di **ibridazione *sp³*** consideriamo il carbonio (Z = 6). L'atomo di carbonio isolato ha configurazione $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, contiene 2 elettroni spaiati ed in alcuni composti (es: ossido di carbonio, CO; isonitrili, R—NC; acido fulminico, CN—OH) il carbonio è *bivalente*. Tuttavia, nella maggioranza dei suoi composti (i *composti organici*, un numero sterminato) il carbonio è *tetravalente*. L'esistenza dei composti organici si spiega con la «mescolanza» dell'orbitale *2s* con due orbitali *p* semivuoti e il terzo orbitale *p* vuoto. L'atomo di carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp sp sp

I 4 elettroni periferici, per la regola di Hund, di dispongono nei quattro orbitali ibridi *sp*. Sull'orbitale periferico vi sono ora 4 elettroni spaiati. Nel metano CH_4 , per esempio, si stabiliscono 4 legami covalenti *s-sp³* tra gli orbitali di quattro atomi di idrogeno ($1s^1$, 1 elettrone spaiato) e i quattro orbitali ibridi dell'atomo di carbonio (4 elettroni spaiati).



carbonio idrogeno metano

Noti che, nel metano, l'atomo di carbonio è circondato da 8 elettroni per cui non può formare altri legami.

R. Finora mi sembra di aver capito.

11.4. Legami covalenti multipli

D. Allora si prepari ad affrontare altri tipi di legame chimico. Iniziamo con i *legami multipli*. Tra due atomi si possono infatti stabilire anche un *doppio legame* e un *triplo legame.* Prima di tutto, bisogna dire che vi sono due tipi di legami covalenti:

* Il *legame sigma* (σ) è una nuvola elettronica risultante dalla compenetrazione *frontale* di due orbitali atomici e gli elettroni (quindi il legame) sono addensati lungo l'asse che congiunge i due nuclei. Tutti i legami incontrati negli esempi precedenti sono legami σ.

* Il *legame pi greco* (π) è invece una nuvola elettronica che risulta dalla compenetrazione di due orbitali atomici *laterali* al piano dove giace un legame sigma.

Un legame doppio è costituito da un legame sigma e un legame pi greco; un legame triplo da un legame sigma e due legami pi greco.

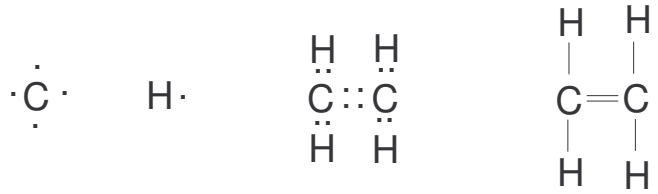
R. Mi può fare qualche esempio?

D. Gli esempi sono indispensabili. Quale esempio di *legame doppio* consideriamo un idrocarburo, l' *etene*, avente formula C_2H_4. In esso, si stabilisce un *legame doppio* tra i due atomi di carbonio ibridati sp^2. Gli atomi di carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventano $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp sp p

Nell'etene si stabiliscono un legame sigma sp^2-sp^2, forte, tra i due atomi di carbonio e quattro legami sigma s-sp^2 tra i due atomi di carbonio e i quattro atomi di idrogeno, giacenti su uno stesso piano; i due orbitalii *p* non ibridati, perpendicolari a questo piano, ravvicinati per lo stabilirsi del

legame sigma, si «ricoprono» parzialmente formando due nuvole sopra e sotto il piano della molecola, un legame pi greco più debole.



carbonio idrogeno etene

Quale esempio di *legame triplo* consideriamo la molecola di un idrocarburo, l' *etino*, avente formula C_2H_2. In esso, si stabilisce un *legame triplo* tra i due atomi di carbonio ibridati s*p*. Gli atomi di carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventano $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp p p

Nell'etino si stabiliscono un legame sigma *sp-sp*, forte, tra i due atomi di carbonio e quattro legami sigma *s-sp* tra i due atomi di carbonio e i quattro atomi di idrogeno, giacenti su uno stesso piano; i due orbitali *p* non ibridati, perpendicolari a questo piano, ravvicinati per lo stabilirsi del legame sigma, si «ricoprono» parzialmente formando due nuvole sopra e sotto il piano della molecola, un legame pi greco più debole.

carbonio idrogeno etino

Rappresenti la struttura di una molecola di azoto N_2.

R. E' questa: N **:::** N ovvero N ≡ N.

11.5. Mesomeria

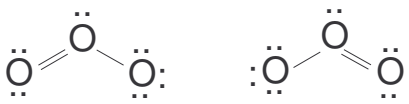
D. La mesomeria è un fenomeno che si verifica in molecole contenenti doppi o tripli legami. Gli elettroni di un legame π non sono localizzati tra due atomi ma *delocalizzati*, potendo partecipare a legami vicini. Per ogni coppia di atomi, il legame semplice è più lungo del legame doppio e questo del legame triplo. Tuttavia, quando ad un atomo A sono

uniti un atomo B con un legame semplice e un atomo C con un legame doppio, spesso le *distanze tra A e B e tra A e C risultano uguali*, come se si stabilissero legami di tipo intermedio tra il legame σ e il legame π. La *vera* formula dei composti di questo genere non è rappresentabile: ad essi i chimici attribuiscono due o più formule dette *mesomere* (dal gr. *mésos*, medio e *méros*, parte) diverse soltanto per la diversa distribuzione degli elettroni, come avrebbe fatto un uomo del Medioevo - secondo J.D. Roberts - a cui avessero mostrato un rinoceronte, animale allora sconosciuto in Europa: probabilmente lo avrebbe descritto come qualcosa di intermedio tra un unicorno e un drago, inesistenti.

R. Non ho ben capito…

D. Le farò qualche esempio. Un tempo, si credeva che la molecola di ozono (O_3) fosse un triangolo i cui vertici erano occupati da tre atomi di ossigeno, uniti da un legame semplice Si ritenne poi che due atomi di ossigeno fossero legati ad un terzo formando un angolo di 117° e che tra loro si stabilissero un legame semplice O—O e un legame doppio O=O, più corto. In seguito, si dimostrò che le distanze tra il primo e il secondo atomo e tra il secondo e il terzo erano uguali, 128 pm. La molecola dell'ozono (rinoceronte) si può quindi rappresentare *soltanto* con le due *forme* limite (unicorno e drago)

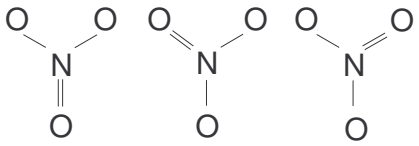
α β γ α β γ



Spesso, le due formule mesomere sono separate da una freccia bidentata (↔); ciò non significa che le due forme mesomere possono trasformarsi l'una nell'altra, ma soltanto che si è costretti a scrivere due o più formule per l'impossibilità di rappresentare quella vera. Nella prima formula dell' ozono, il legame tra l'atomo α e l'atomo β (121 pm) *dovrebbe* essere più corto di quello tra l'atomo β e l'atomo γ (148 pm); nella seconda *dovrebbe* verificarsi il contrario.

Se ora ha capito, provi a scrivere le tre possibili forme mesomere dello ione nitrato NO_3^-.

R. Saranno queste:

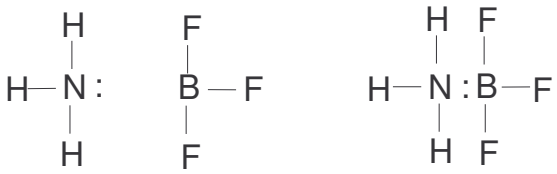


11.6. Legame covalente di coordinazione

D. Parliamo ora di un altro tipo di legame covalente, il *legame di coordinazione*. E' questo un legame che si stabilisce tra un atomo avente uno o più doppietti elettronici non condivisi (*base di Lewis*) e un atomo avente un orbitale vuoto o lacuna elettronica (*acido di Lewis*): gli elettroni di legame sono *messi a disposizione* dalla base di Lewis all'acido di Lewis. Le sostanze che ricercano elettroni per formare un legame, cioè gli acidi di Lewis, sono dette *elettrofile* mentre quelle ricche di elettroni che ricercano lacune elettroniche, cioè le basi di Lewis, sono dette *nucleofile*.

R. Quindi il legame covalente di coordinazione si potrebbe paragonare ad un atto di donazione tra una base di Lewis (atomo avente elettroni «superflui») ed un acido di Lewis deficiente di elettroni?

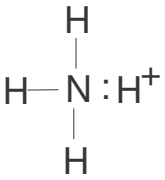
D. No. Ho parlato di elettroni *messi a disposizione*. Non si tratta di una donazione ma (uso l' esempio da lei proposto), il legame di coordinazione si potrebbe paragonare alla costituzione di una società tra due persone quando tutto il capitale è fornito soltanto da una di esse. Ciò chiarito, facciamo qualche esempio. L'ammoniaca (NH_3) è una base di Lewis possedendo l'atomo di azoto un doppietto elettronico non condiviso. Nel trifluoruro di boro sull'atomo di boro vi è una lacuna elettronica per cui BF_3 è un acido di Lewis. I due composti reagiscono tra loro perchè l'ammoniaca mette a disposizione il suo doppietto elettronico al trifluoruro di boro e si forma un composto detto *borino*.



ammoniaca (base di Lewis) | boro trifluoruro (acido di Lewis) | borino (composto di coordinazione)

Il legame di coordinazione si rappresenta anche con una freccia; nella formula del borino i due punti possono essere sostituiti con una freccia rivolta verso B.

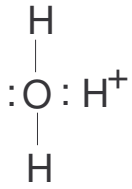
L'ammoniaca può condividere il suo doppietto elettronico disponibile anche con uno ione idrogeno H^+ (acido di Lewis per l'orbitale *s* vuoto), formando il catione ammonio NH_4^+



catione ammonio NH_4^+

L'acqua è una base di Lewis e può condividere uno dei suoi doppietti elettronici disponibili con uno ione idrogeno H^+ formando il catione idronio H_3O^+. Rappresenti la sua struttura.

R. Scriverò



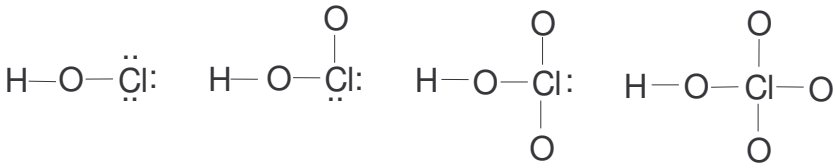
catione idronio H_3O^+

D. *Altri esempi*. a) L'ossigeno [($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$, struttura (*a*)] è un acido di Lewis; ciò si spiega attribuendogli la struttura (*b*):

(a) $1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] *(b)* $1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑↓] [ ]

s p p p s p p p

Un orbitale *p* rimane vuoto e può accettare un doppietto elettronico da una base di Lewis.
b) Nell'acido ipocloroso (HClO) i tre atomi sono uniti con un legame covalente; sull'atomo di cloro rimangono tre doppietti disponibili quindi l'acido ipocloroso è una base di Lewis e può mettere a disposizione uno, due, tre doppietti ad uno, due, tre atomi di ossigeno (acido di Lewis) formando gli acidi cloroso ($HClO_2$), clorico ($HClO_3$) e perclorico ($HClO_4$).



acido ipocloroso acido cloroso acido clorico acido perclorico

Ora descriva lei le formule dell'acido nitroso (HNO_2, doppio legame tra N e O) e dell'acido nitrico (HNO_3, legame dativo tra l'azoto e un altro atomo di ossigeno).

R. Saranno queste: H — O — N = O e H — O — N = O
↓
O

11.7. Geometria molecolare

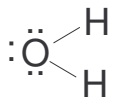
D. A questo punto possiamo accennare rapidamente alla geometria molecolare. Le consuete formule chimiche e anche le formule di Lewis, bidimensionali, non forniscono nessuna informazione sulla struttura tridimensionale delle molecole e degli ioni poliatomici. Si rivelano molto utili dei modelli di plastica, di cui sono in commercio vari tipi. I *modelli di Stuart-Briegleb* rappresentano fedelmente forma e dimensioni di una molecola. I *modelli a sfere e bastoncini* e i *modelli di Dreiding* sono più semplici e rendono più visibile la disposizione spaziale degli atomi e gli angoli di legame. Vediamo quali sono le più comuni strutture geometriche di una molecola.

* *Struttura lineare*. E' tipica di molecole diatomiche e triatomiche in cui gli orbitali di legame (σ) si trovano sullo stesso asse che congiunge i nuclei atomici. Così ad esempio, le molecole del diossido di carbonio

(CO_2) e dell'acido ciandrico (HCN) sono lineari; l'atomo di carbonio ibridizzato *sp* forma legami sigma e legami pi greca con ossigeno e azoto

.. ..
O : : C : : O ovvero O==C==O H : C : : : N: ovvero H—C≡N
.. ..

**Struttura a V.* E' tipica di molecole o ioni in cui gli assi dei legami tra due atomi legati ad un terzo formano un angolo caratteristico (*angolo di legame*). Così ad esempio, la molecola dell'acqua si potrebbe considerare come risultato della compenetrazione tra due orbitali *p* semivuoti dell'atomo di ossigeno ($1s^2\ 2s^2\ 2p^4$) con gli orbitali *s* di due atomi di idrogeno



acqua (angolo di legame 104° 30')

Essendo i tre orbitali *p* perpendicolari tra loro, gli orbitali *2p* «liberi» dovrebbero essere perpendicolari agli orbitali di legame e l'angolo di legame risultare di 90°. La geometria a V della molecola di acqua è spiegabile ammettendo si verifichi ibridazione sp^3 tipica delle molecole tetraedriche. L'atomo di ossigeno

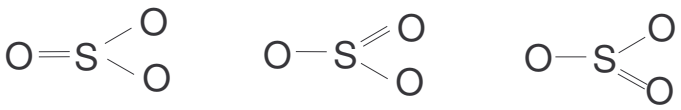
$1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] diventa $1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑] [↑]
  s p p p sp sp sp sp

L'angolo di legame non è però quello del tetraedro (109°) ma minore (105°); ciò è dovuto alla repulsione tra le due coppie di elettroni non impegnate nel legame: l'angolo tra gli assi degli orbitali contenenti i doppietti solitari aumenta, per cui l'angolo tra gli assi dei legami O-H diminuisce. Soltanto uno dei due orbitali ibridi *sp* completi, non coinvolti nel legame, è disponibile per formare legami dativi, come abbiamo visto quando si forma lo ione idronio H_3O^+.

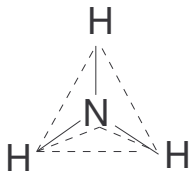
R. Ma nello ione idronio vi è ancora un doppietto elettronico non condiviso: perché l'acqua non acquista due ioni idrogeno formando uno ione H_4O^+ ?

D. Lo ione H_4O^+ esiste ma è instabile. Riprendiamo l'esame delle strutture molecolari.

* *Struttura trigonale piana*. E' tipica di molecole e ioni in cui tre atomi sono uniti ad un atomo centrale formando tre legami a 120°. Così ad esempio, nel triossido di zolfo (SO_3) lo zolfo stabilisce un legame semplice con un atomo di ossigeno e legami doppi con gli altri due atomi. Al composto si possono attribuire tre *strutture mesomere*



**Struttura piramidale*. E' tipica di molecole e ioni in cui quattro atomi si trovano ai vertici di una piramide trigonale.



ammoniaca (angolo di legame 106°)

Gli angoli di legame sono caratteristici per ogni sostanza. Così ad esempio, la struttura piramidale dell'ammoniaca (NH_3) si spiega ammettendo la formazione di 4 orbitali ibridi sp^3. L'azoto

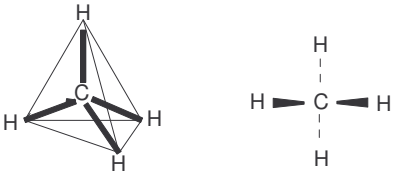
$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [↑] diventa $1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp sp sp

Tre orbitali *sp* semivuoti si legano con tre atomi di idrogeno e rimane un orbitale ibrido *sp* completo, disponibile per formare legami dativi, come si è visto nella formazione dello ione ammonio.

* *Struttura quadrata planare.* E' tipica di alcuni complessi, come vedremo più avanti.

* *Struttura tetraedrica*. E' tipica di molecole e ioni in cui un atomo si trova al centro e altri quattro ai vertici di un tetraedro. Gli angoli di legame sono 109°. Così ad esempio, la struttura tetraedrica del metano è dovuta all'ibridazione sp^3. Il carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp sp sp



metano (angolo di legame 109° 28')

I quattro orbitali sp semivuoti si legano con quattro atomi di idrogeno. La seconda figura è la proiezione di Fischer sul piano della molecola del metano. All'occhio dell'osservatore (come può vedere chiaramente usando un modellino tridimensionale), i due atomi di idrogeno collegati con il legame tratteggiato si trovano sotto il piano su cui giace l'atomo di carbonio e i due legami in neretto sopra.

* *Struttura bipiramidale.* E' tipica di molecole esaatomiche in cui si verifica un tipo di ibridazione che non abbiamo ancora incontrato, l' *ibridazione* ***sp^3d,*** formazione di orbitali ibridi tra 1 orbitale *s*, 3 orbitali *p* e 1 orbitale *d*. Così ad esempio, la configurazione elettronica dell'atomo di fosforo isolato è *(Ne)*$3s^2\ 3p^3$. Per spiegare la struttura bipidamidale del pentafluoruro di fosforo (PF_5) si ammette la formazione di un ibrido sp^3d. L'atomo di fosforo

(Ne) [↑↓] [↑] [↑] [↑] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
s p p p d d d d d diventa

(Ne) [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [ ] [ ] [ ] [ ]
spd spd spd spd spd d d d d

* *Struttura ottaedrica*. E' tipica di molecole eptaatomiche in cui si verifica *ibridazione* sp^3d^2, formazione di orbitali ibridi da 1 orbitale *s*, 3 orbitali *p* e 2 orbitali *d*. Così ad esempio, la configurazione dell'atomo di zolfo isolato è $(Ne)3s^2\ 3p^4$. Per spiegare la struttura ottaedrica dell' esafluoruro di zolfo (SF_6) si ammette la formazione di un ibrido sp^3d^2. Lo zolfo

(Ne) [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
s p p p d d d d d diventa

(Ne) [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [ ] [ ] [ ]
spd spd spd spd spd spd d d d

Tab. 11/5. Geometria di alcune molecole e ioni (in parentesi l'angolo di legame) (X = F, Cl, Br, I).

lineare	BeH_2 BeF_2 $BeCl_2$(g) CH≡CH (etino) CO_2 CS_2 HCN HgX_2 I_3^- XeF_2
a V	ClO_2 (117°) ClO_2^- (111°) NO_2 (134°) NO_2^- (115°) Cl_2O (110°) F_2O (103°) H_2O (105°) O_3 (117°) SCl_2 (100°) SO_2 (120°) H_2S (92°)
trigonale piana	$AlCl_3$ (g) BX_3 BO_3^- C(grafite) CH_2==CH_2 (etene) C_6H_6 (benzene) CO_3^{2-} $GaCl_3$ NO_3^- SO_3
piramidale	As_4 AsH_3 AsX_3 As_4O_6 BrO_3^- ClO_3^- H_3O^+ IO_3^- NH_3 P_4 PH_3 PX_3 P_4O_6 SO_3^{2-} SbH_3 SbX_3
tetraedrica	AsO_4^{3-} $BeCl_2$(s) C(diamante) CH_4 CX_4 ClO_4^- CrO_4^{2-} GeH_4 H_3O^+ IO_4^- MnO_4^- NH_4^+ PH_4^+ PO_4^{3-} POX_3 P_4H_{10} PbH_4 SF_4 SO_4^{2-} SeO_4^{2-} SiH_4 SiO_2 e silicati SiX_4 SnH_4 SnX_4 TeO_4^{2-} $TiCl_4$ VCl_4 $ZrCl_4$
bipiramidale	AsF_5 $MoCl_5$ PX_5 SbX_5
ottaedrica	IO_6^{5-} MoF_6 SF_6 SeF_6 TeF_6 UF_6 WCl_6 XeF_6

R. Abbiamo terminato? Tutti quegli *sp* e *spd* mi hanno dato il capogiro.

D. Purtroppo no. Per spiegare alcuni fenomeni che incontreremo è necessario che le dia almeno un cenno sulla teoria MO (*molecular orbital*) e parlare degli o**rbitali leganti** e **antileganti.**

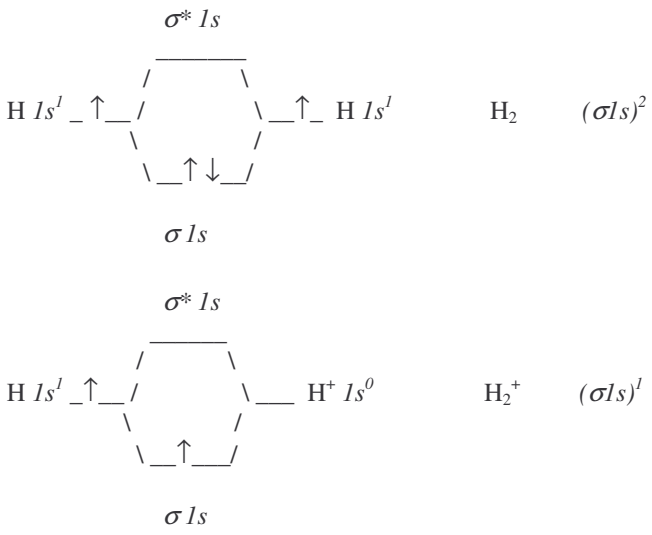
Nella teoria del legame di valenza, seguita sinora, per spiegare la formazione di un legame covalente, si prendono in considerazione soltanto gli elettroni periferici. Secondo la teoria del MO tutti gli elettroni degli orbitali atomici sono coinvolti nella formazione dell'orbitale molecolare e *ad ogni orbitale atomico corrisponde un orbitale molecolare*. Ci limiteremo alle combinazioni tra orbitali *1s* e *2s* e tra orbitali *2s* e *2p*.

* *Combinazioni tra orbitali 1s e 2s.* Poichè nella formazione di una molecola prendono parte almeno due orbitali atomici, nell'unione di un orbitale *s* con un altro orbitale *s* di due atomi identici si formano *due* (e non uno come abbiamo visto sinora) orbitali molecolari, un *orbitale legante* σs , più stabile avendo energia minore di quella degli orbitali atomici, ed un *orbitale antilegante* $\sigma^* s$ meno stabile, avente energia maggiore.

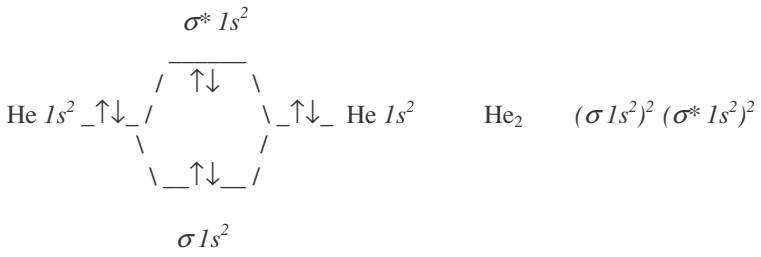
Nelle molecole e negli ioni diatomici di un elemento, quando il numero degli elettroni nel MO legante è uguale a quello degli elettroni nel MO antilegante, i secondi «neutralizzano» l'effetto dei primi e rendono impossibile la formazione del legame.

Esempio. Quando un atomo di idrogeno ($1s^1$) si unisce con un altro atomo di idrogeno ($1s^1$) risultano disponibili un MO legante e un MO antilegante: i due elettroni si dispongono nel primo ed il risultato è la molecola H_2. Lo stesso avviene quando un atomo di idrogeno ($1s^1$) si unisce con uno ione idrogeno H^+ ($1s^0$) l'unico elettrone si dispone nel MO legante e il risultato è uno ione H_2^+.

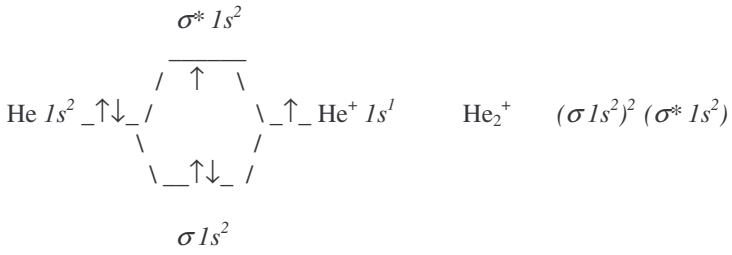
Negli schemi seguenti, nella linea inferiore (energia più bassa) sono indicati gli elettroni che vanno a collocarsi negli orbitali leganti; nella linea superiore (energia più alta) gli elettroni che si collocano negli orbitali antileganti. Ecco allora come si rappresentano la molecola di idrogeno e lo ione H^{2+}:



Altri esempi. Un atomo di elio ($1s^2$) *non può* unirsi con un altro atomo di elio ($1s^2$) formando una molecola He_2 perchè due dei quattro elettroni occuperebbero un MO $1s^2$ legante e gli altri due un MO $1s^2$ antilegante:



Un atomo di elio ($1s^2$) può però unirsi con uno ione elio He^+ ($1s^1$) formando uno ione He_2^+ perchè dei tre elettroni due occupano un MO $1s^2$ legante e il terzo un MO $1s^1$ antilegante



Ora risponda alla domanda: esiste una molecola Be_2?

R. No perchè, come per He_2, avendo il berillio configurazione $1s^2 2s^2$, due elettroni occupano un MO legante e altri due un MO antilegante.

D. Vediamo ora qualche caso i cui sono coinvolti orbitali *p*.

** Combinazioni tra orbitali s e orbitali p.* Nell'unione di un orbitale *2s* e dei tre orbitali *2p* di due atomi identici si formano quattro orbitali leganti ($\sigma 2s$, $\sigma 2p_x$, $\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) e quattro orbitali antileganti ($\sigma^* 2s$, $\sigma^* 2p_x$, $\pi^* 2p_y$, $\pi^* 2p_z$). Per i primi atomi del secondo periodo (Li, Be, B, C, N), trascurando gli orbitali *1s* completi, il riempimento degli orbitali di legame e di antilegame avviene secondo la sequenza:

$$\sigma 2s \quad \sigma^* 2s \quad \pi 2p_z \quad \pi 2p_y \quad \sigma 2p_x \quad \pi^* 2p_z \quad \pi^* 2p_y \quad \sigma^* 2p_x .$$

Per gli elementi più pesanti (O, F, Ne) la sequenza di riempimento è:

$\sigma 2s \quad \sigma^*2s \quad \sigma 2p_x \quad \pi 2p_y \quad \pi 2p_z \quad \pi 2p_y \quad \pi^*2p_z \quad \pi^*2p_y \quad \sigma^*2p_x$.

Così ad esempio, la molecola di boro (B_2) esiste allo stato gassoso ed ha la configurazione: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\pi p_y)^1 (\pi p_z)^1$. Per la presenza dei due elettroni spaiati in $2p_y$ e in $2p_z$ la molecola è *paramagnetica*; viene cioè debolmente attratta da un magnete, come vedremo più avanti.

Provi a descrivere la configurazione della molecola di carbonio (C_2).

R. Sarà questa: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\pi 2py)^2 (\pi pz)^2$.

D. Sì. Ecco la configurazione della molecola di ossigeno (O_2):

$1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi^*2p_y)^1 (\pi^*2p_z)^1$.

Per la presenza di due elettroni spaiati in $2p_x$ e in $2p_z$ l'ossigeno è *paramagnetico.*

Ora descriva lei la configurazione elettronica del fluoro (F_2).

R. Sarà questa: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 (\sigma 2px)^2 (\pi 2py)^2 (\pi 2pz)^2 (\pi^*2py)^2 (\pi^*2pz)^2$.

D. E mi dica, è una molecola paramagnetica?

R. No, non vi sono elettroni spaiati come nelle molecole del boro e dell'ossigeno.

D. Per terminare, può spiegare perchè non si è mai riusciti a produrre la molecola di neo (Ne_2)?

R. La configurazione dell'ipotetica molecola Ne_2 sarebbe: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^*2s)^2 \sigma 2px)^2 (\pi 2py)^2 (\pi 2pz)^2 (\pi^*2py)^2 (\pi^*2pz)^2 (\sigma^*2px)^2$.

12. STECHIOMETRIA.

D. La *stechiometria* (dal gr. *stoichêion*, elemento) è la branca della chimica che si occupa dei rapporti quantitativi tra gli elementi in una sostanza e tra le sostanze in una reazione chimica.

12.1. Massa nuclidica

D. La *massa nuclidica assoluta* è la massa di un determinato nuclide e si esprime con una qualsiasi unità di misura della massa. Così ad esempio, la massa del nuclide più piccolo, quello dell'idrogeno 1, è $1{,}673 \cdot 10^{-27}$ kg; la massa del nuclide più grande tra quelli esistenti in natura, l'uranio 238, è $3{,}95 \cdot 10^{-25}$ kg. Come vede sono numeri piccolissimi. I chimici usano la **massa atomica relativa (m.a.r.)** detta impropriamente *peso atomico,* rapporto tra la vera massa atomica dell'atomo di un elemento naturale (miscela di isotopi) e quella di un elemento campione. Il suo valore «risulta facendo la media tra i valori massimo e minimo, trovati sperimentalmente e di dimostrata alta precisione, su tutti i materiali normali noti» (*IUPAC*).

R. Qual è l'elemento campione?

D. In un primo tempo, come atomo campione si usò quello dell'idrogeno naturale (miscela di isotopi), a cui si attribuì massa atomica unitaria, ovvero 1 *uma* (unità di massa atomica) o *amu* (atomic mass unity) o *dalton* (1 uma = $1{,}660\ 565 \cdot 10^{-27}$ kg).

Successivamente l'atomo campione divenne quello dell'ossigeno naturale (miscela di isotopi) a cui si attribuì una massa di 16 uma. Dopo la scoperta degli isotopi, fu scelto come campione l'atomo di carbonio ^{12}C, a cui si attribuì la massa di 12 uma.

L 'attuale definizione di massa atomica relativa è: *rapporto tra la massa di un atomo di un elemento naturale (miscela di isotopi) e la massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.*

Esempi. a) La massa atomica relativa del fosforo (elemento mononuclidico costituito esclusivamente dal nuclide ^{31}P) è 30,973 76 uma. Ciò significa che la massa di un

atomo di fosforo 31 è 30,973 76 volte maggiore della massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.
b) La massa atomica relativa del silicio, elemento polinuclidico costituito in maggioranza (92,21 %) dall'isotopo ^{28}Si ma contenente il 4,70 % dell'isotopo ^{29}Si e il 3,09 % dell'isotopo ^{30}Si, è 28,086 uma. Ciò significa che la massa di un atomo di silicio *naturale* (media tra quelle dei tre isotopi) è 28,086 volte maggiore della massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.

R. In una tabella delle masse atomiche relative leggo, per il carbonio, 12,011 15 uma; non mi ha appena detto che la m.a.r. del carbonio è 12, 000 0000 uma?

Tab. 12/1. Masse atomiche relative di alcune particelle e nuclidi.

		amu			amu
elettrone	e^-	0,000 548 6	idrogeno 1	$^1_1$H	1,007 83
positrone	e^+	0,000 548 6	idrogeno 2	$^2_1$H	2,014 10
protone	p	1,007 28	idrogeno 3	$^3_1$H	3,016 05
neutrone	n	1,008 67	particella α	$^4_2$He	4,002 60

D. Dimentica che il campione delle masse atomiche è il *carbonio 12* e non il *carbonio naturale*; una m.a.r. superiore a 12 denota la presenza, nel carbonio naturale, di piccole quantità di isotopi più pesanti del carbonio 12. Il carbonio naturale è non è infatti costituito dal solo nuclide ^{12}C, avente massa nuclidica 12,000 000 uma, ma contiene l'1,11 %, di carbonio-13.

Tab. 12/2. Masse atomiche relative degli elementi chimici.

afnio	Hf	178,49	mendelevio	Md	--
alluminio	Al	26,981 539	**mercurio**	Hg	200,59
americio	Am	--	**molibdeno**	Mo	95,94
antimonio	Sb	121,757	neo	Ne	20,179 7
argento	Ag	107,868 2	neodimio	Nd	144,24
argo	Ar	39,948	nettunio	Np	--
arsenico	As	74,921 59	**nichelio**	Ni	58,34
astato	At	--	niobio	Nb	92,906 38
attinio	Ac	--	nobelio	No	--
azoto	N	14,006 74	olmio	Ho	164,930 32
bario	Ba	137,327	**oro**	Au	196,966 54
berillio	Be	9,012 182	osmio	Os	190,23
berchelio	Bk	--	**ossigeno**	O	15,999 4
bismuto	Bi	208,980 37	palladio	Pd	106,42
boro	B	10,811	**piombo**	Pb	207,2
bromo	Br	79,904	**platino**	Pt	195,08

cadmio	Cd	112,411	plutonio	Pu	--
calcio	Ca	40,078	polonio	Po	--
californio	Cf	--	**potassio**	K	39,098 3
carbonio	C	12,011	praseodimio	Pr	140,907 65
cerio	Ce	140,115	promezio	Pm	--
cesio	Cs	132,905 43	protoattinio	Pa	231,035 88
cloro	Cl	35,452 7	radio	Ra	--
cobalto	Co	58,933 20	rado	Rn	--
cripto	Kr	83,80	**rame**	Cu	63,546
cromo	Cr	51,996 1	renio	Re	186,207
curio	Cm	--	rodio	Rh	102,905 50
disprosio	Dy	162,50	rubidio	Rb	85,467 8
einsteinio	Es	--	rutenio	Ru	101,07
elio	He	4,002 602	samario	Sa	150,36
erbio	Er	167,26	scandio	Sc	44,955 910
europio	Eu	151,965	**selenio**	Se	78,96
fermio	Fm	--	**silicio**	Si	28,085 5
ferro	Fe	55,847	**sodio**	Na	22,989 768
fluoro	F	18,998 403	**stagno**	Sn	118,710
fosforo	P	30,973 762	**stronzio**	Sr	87,62
francio	Fr	--	tallio	Tl	204,383 3
gadolinio	Gd	157,25	tantalio	Ta	180,947 9
gallio	Ga	69,723	tecnezio	Tc	--
germanio	Ge	72,61	tellurio	Te	127,60
idrogeno	H	1,007 94	terbio	Tb	158,925 34
indio	In	114,818	**titanio**	Ti	47,88
iodio	I	126,904 47	torio	Th	232,038 1
iridio	Ir	192,22	tulio	Tm	168,934 21
itterbio	Yb	173,04	**uranio**	U	238,028 9
ittrio	Y	88,905 85	**vanadio**	V	50,941 5
lantanio	La	138,905 5	**wolframio**	W	183,84
laurenzio	Lw	--	xeno	Xe	131,29
litio	Li	6,941	**zinco**	Zn	65,39
lutezio	Lu	174,967	zirconio	Zr	91,224
magnesio	Mg	24,305 0	**zolfo**	S	32,066
manganese	Mn	54,938 05			

Sarebbe in grado di calcolare la massa atomica relativa dell'azoto naturale, costituito per al 99,63 % dall' isotopo ^{14}N (m.a.r. = 14,003 07) e soltanto dallo 0,37 % dell'isotopo ^{15}N (m.a.r. = 15,000 11)?

R. Mi sembra facile:

$99.63 \times 14{,}003\ 07 / 100 = 13{,}951\ 2$ uma $\quad 0{,}37 \times 15{,}000\ 11 / 100 = 0{,}055\ 5$ uma

$13{,}951\ 2 + 0{,}055\ 5 = 14{,}006\ 7$ uma

D. Nei calcoli di laboratorio usano le m.a.r. arrotondate.

Tab. 12/3. Masse atomiche relative (arrotondate) di alcuni elementi

		m.a.r.			m.a.r.
azoto	N	14	idrogeno	H	1
calcio	Ca	40	ossigeno	O	16
carbonio	C	12	potassio	K	39
cloro	Cl	35,5	sodio	Na	23
ferro	Fe	56	zolfo	S	32

R. Ho compreso la differenza tra massa atomica relativa e massa atomica assoluta. Come si esprime la massa relativa dei sistemi diversi dagli atomi?

D. Per le molecole si usa il termine *massa molecolare relativa*, detta impropriamente *peso molecolare*. Poiché molte sostanze, come abbiamo visto, non sono costituite da molecole ma da ioni, anche per le molecole e gli atomi è preferibile usare il termine onnicomprensivo **massa formale relativa** (m.f.r.) impropriamente detta *peso formale* o *peso-formula*. E' questo *il rapporto tra la massa di una formula* (atomo, molecola, ione, aggruppamento atomico) *e la massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.*

La massa formale relativa di una sostanza o di un aggruppamento atomico è la somma delle masse atomiche relative degli elementi che la costituiscono. Nel caso degli ioni, la massa degli elettroni acquistati o persi dall'atomo è trascurabile.

Esempi (da questo momento useremo le masse atomiche relative arrotondate). a) L'ossigeno O_2, l'ozono O_3, l'acqua H_2O, il metano CH_4, l'acido solforico H_2SO_4 sono sicuramente formati da molecole, quindi non è errato, per loro, parlare di *massa molecolare* relativa dell' ossigeno, dell'ozono, dell'acqua, del metano e dell'acido solforico.
b) Il sodio cloruro NaCl, il potassio solfato K_2SO_4 e la maggior parte dei sali non sono costituiti da molecole ma da ioni; è quindi errato parlare di massa molecolare relativa per queste sostanze.
c) Gli aggruppamenti atomici idrossile OH, carbossile COOH, solfonile SO_3H non sono nè atomi, nè molecole nè ioni ed anche in questo caso il termine massa formale è il più appropriato.

Calcoli le masse formali relative dei seguenti elementi, composti e aggruppamenti atomici, usando le m.a.r. arrotondate: rame (Cu) ossigeno (O_2), catione sodio (Na^+), acqua (H_2O), anione idrossido (OH^-), acido solforico (H_2SO_4), saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

R. Mi sembra facile:

rame	Cu	63
ossigeno	O_2	$16 \times 2 = 32$
catione sodio	Na^+	23
acqua	H_2O	$(1 \times 2) + 16 = 18$
anione idrossido	OH^-	$16 + 1 = 17$
acido solforico	H_2SO_4	$(1 \times 2) + 32 + (16 \times 4) = 98$
saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(12 \times 12) + (1 \times 22) + (16 \times 11) = 342$

D. Non è facile, è ovvio. La massa formale relativa si indica spesso scrivendo il valore numerico dopo la formula, come ad esempio N = 14, N_2 = 28; H_2SO_4 = 98.

12.2. Mole

D. Iniziamo con un aneddoto. Quando lo zucchero veniva in commercio sfuso, un insegnante di chimica chiese ad un suo allievo, che aiutava il padre in una drogheria, una mole di saccarosio; il ragazzo fece un breve calcolo e pesò al cliente 342 g di zucchero.

R. Un po' pesante come molecola. «Mole» non è dunque abbreviazione di «molecola»?

D. No. Le molecole, ripetiamolo, sono piccolissimi sistemi costituiti dall'unione di due o più atomi della stessa specie, come ad esempio O_2, O_3, P_4 e S_8, o di specie diversa, come HCl, SO_2 e $C_6H_{12}O_6$.

La *mole* (mol) non è qualcosa di trascendentale, lontana dalla esperienza quotidiana come lo sono gli atomi, le molecole e gli ioni, bensì una quantità di sostanza che si può vedere, toccare, annusare, pesare su una bilancia del supermercato, potendosi definire come *quantità in grammi*

equivalente alla massa formale relativa di una sostanza o di un aggruppamento atomico.

Esempio. Note le masse formali relative del rame (Cu = 63), dell'acqua (H_2O = 18) e del saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342):

La massa di	1 mol di Cu	equivale a	63 g
La massa di	1 mol di H_2O	equivale a	18 g
La massa di	1 mol di $C_{12}H_{22}O_{11}$	equivale a	342 g

Talvolta incontrerà i termini *grammo-atomo*, *grammo-molecola*, *grammo-ione*, *grammo-formula*: non sono più usati, sono tutti sinonimi di mole.

Il SI definisce *mole* «quantità di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 0,012 kg di carbonio 12».

Ora risponda: quanto pesano 1 mol di ferro (Fe = 56), 1 mmol di ferro(II) solfato ($FeSO_4$ = 152) e 1 kmol di ione solfato (SO_4^{2-} = 96)?

R. Rispettivamente 56 g, 152 g e 96 g.

M. Errore. Le sono sfuggiti i prefissi. Una mole di Fe pesa 56 g; una *millimole* (mmol) di $FeSO_4$ pesa 152 mg (*milligrammi*); una kilomole (kmol) di SO_4^{2-} pesa 96 kg (*kilogrammi*).

Risponda, ora: qual è la massa di una mole di ossigeno?

R. Se intende ossigeno atomico, la massa di 1 mol di O è 16 g; se intende ossigeno molecolare, la massa di 1 mol di O_2 è 32 g.

D. Non è caduto nel tranello. Bisogna infatti evitare espressioni quali ad esempio «mole di idrogeno» e «mole di fosforo»: potrebbero generale equivoci. Si deve specificare: mole di H (1 g) mole di H_2 (2 g), mole di P (31 g), mole di P_4 (124 g).

Una formula di una sostanza o di un aggruppamento atomico rappresenta una mole di quella sostanza o di quell' aggruppamento atomico.

Esempio. La scritta H_2O rappresenta una formula di acqua ma anche una mole di H_2O (18 g).

Ora calcoli la massa in grammi di a) 3 mol di N_2 ; b) 5 nmol di SO_2 ; c) 1 μmol di ipoazotide.

R. a) La massa di 3 mol di N_2 è $3(2 \times 14)$ g = 84 g.
b) La massa di 5 nmol (nanomoli) di SO_2 è $5(32 + 32)\ 10^{-9}$ g = $320 \cdot 10^{-9}$ g = $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ g.
c) Se per ipoazotide intende il diossido di azoto, la massa di 1 μmol (micromole) di NO_2 è $(14 + 32)\ 10^{-6}$ g = $46 \cdot 10^{-6}$ g = $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ g. Se invece per ipoazotide si intende il tetraossido di diazoto, la massa di 1 μmol di N_2O_4 pesa il doppio cioè $9{,}2 \cdot 10^{-5}$ g.

M. Ora risponda: a) Quante moli di NaOH (m.f.r. = 40) sono contenute in 80 g di sodio idrossido? b) Quante moli di CH_3COOH (m.f.r. = 60) sono contenute in 0,36 g di acido acetico?

R. a) $80\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{40\ \text{g}} = 2\ \text{mol}$ b) $0{,}36\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{60\ \text{g}} = 0{,}006\ \text{mol}$

12.3. Costante di Avogadro (N_A)

D. Detta anche numero di Avogadro (in onore del fisico italiano Amedeo Avogadro di Quaregna, 1776-1856) è il numero di molecole, atomi o ioni contenuto in una mole di qualsiasi sostanza.

$N_A = (6{,}022\ 52 \pm 0{,}000\ 28) \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

(si arrotonda di solito a $N_A = 6 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Scritta per esteso fa un certo effetto

600 000 000 000 000 000 000 000 mol^{-1} (seicentomila trilioni).

La costante di Avogadro **è** un numero enorme. Secondo il Nobel F.W. Aston, se un bicchiere d'acqua venisse versato in mare e l'acqua del bicchiere si distribuisse in modo uniforme in tutti gli oceani, raccogliendo un bicchiere di acqua marina in qualsiasi punto del globo si troverebbero ancora 2000 molecole dell'acqua versata.

R. Costante di Avogadro e costante di Loschmidt sono sinonimi?

D. La costante di Loschmidt è il numero di molecole contenuto in 1 cm^3 di gas in condizioni normali, ~ $2{,}7 \cdot 10^{19}$.

Provi a calcolare il numero di atomi di carbonio (C = 12) contenuti in un diamante di tre carati (1 kt = 0,2 g). Il diamante è una varietà allotropica del carbonio.

R. $0{,}6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} = 0{,}05 \text{ mol}$ $\qquad$ $0{,}05 \text{ mol} \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ atomi}}{1 \text{ mol}} = 3 \cdot 10^{22} \text{ atomi}$

Sono 30 000 000 000 000 000 000 000 atomi di carbonio.

D. Ora provi a calcolare la massa atomica assoluta, esprimendola in picogrammi (bilionesimi di grammo) dell'atomo di magnesio (Mg = 24,3).

R. $1 \text{ atomo} \cdot \frac{24{,}3 \text{ g}}{6 \cdot 10^{23} \text{ atomi}} = 4 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ $\qquad$ $4 \cdot 10^{-23} \text{ g} \cdot \frac{10^{12} \text{ pg}}{1 \text{ g}} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ pg}$

12.4. Rapporto stechiometrico

R. In uno spot televisivo, un motorista parlava di rapporto stechiometrico. Di che cosa si tratta?

D. Il *rapporto stechiometrico* è il rapporto esistente tra le moli degli atomi o degli aggruppamenti atomici in una sostanza e tra le moli delle sostanze o degli aggruppamenti atomici coinvolti in una reazione chimica.

Esempi. a) Nell'acqua, il rapporto stechiometrico tra idrogeno e ossigeno è 2:1. b)Nella reazione di combustione del butano ($C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$) il rapporto stechiometrico tra butano e ossigeno è 1: 6,5 e tra butano e diossido di carbonio è 1:4.

Nella reazione $2NH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$, calcoli i rapporti stechiometrici a) tra ammoniaca (NH_3) e acqua; b) tra ammoniaca e ossido di azoto; c) tra ammoniaca e ossigeno; d) tra ossigeno e ossido di azoto; e) tra ossigeno e acqua.

R. Sono: a) 1:1,5; b) 1:1; c) 1:1,25; d) 1,25:1; e) 1,25: 1,5.

D. Ora risponda alla domanda: nella reazione $H_2SO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + H_2O$, il rapporto stechiometrico tra H_2SO_4 (acido) e KOH (base) è 1:2. Significa che per neutralizzare 1 kg di acido solforico occorrono 2 kg di idrossido di potassio?

R. Sì, ma ho qualche dubbio…

D. E invece no. Non dimentichiamo che le formule rappresentano delle moli, quindi il rapporto 1:2 non è un rapporto tra le *masse* dei reagenti ma tra le *moli*. 1 mol di acido solforico pesa 98 g, 1 mol di idrossido di potassio pesa 56 g; il rapporto tra le moli è 1 : 2 ma il rapporto tra le masse è $98 : (2 \times 56) \approx 1 : 1{,}14$.

Tab. 12/4. Rapporti stechiometrici in alcune formule

NaCl	Na : Cl	1 : 1
H_2O	H : O	2 : 1
C_4H_{10}	C : H	1 : 2,5
H_2SO_4	H : S	2 : 1
	H : SO_4	2 : 1
	H : O	1 : 2

Tab. 12/5. Rapporti stechiometrici *nella reazione* $3CaO + 2H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$

CaO : H_3PO_4	3 : 2
CaO : $Ca_3(PO_4)_2$	3 : 1
CaO : H_2O	1 : 1
H_3PO_4 : $Ca_3(PO_4)_2$	2 : 1
H_3PO_4 : H_2O	2 : 3

Risponda ora alla domanda: 73 g di HCl (acido) si mescolano con 90 g di NaOH (base). Avviene la reazione: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$. La soluzione risultante è acida, basica o neutra? (HCl = 36,5; NaOH = 40).

R. 73 g sono 2 mol di HCl che richiedono 2 mol di NaOH cioè $2 \times 40 = 80$ g. La soluzione risultante è basica contenendo ancora 90 - 80 = 10 g di NaOH.

12.5. Calcolo della composizione di un composto

D. Per conoscere la quantità in massa di un elemento (o di un aggruppamento atomico) presente in una determinata massa di un composto, basta conoscere il loro rapporto stechiometrico.

Esempio. Per calcolare quanti grammi di platino sono contenuti in 5 g di acido esacloroplatinico H_2PtCl_6 (Pt = 195; Cl = 35,5) si farà

$$5\ \text{g} \frac{1\ \text{mol Pt}}{1\ \text{mol } H_2PtCl_6} = 5\ \text{g} \frac{195}{2 + 195 + (6 \times 35{,}5)} = 2{,}38\ \text{g Pt}$$

Ora calcoli lei quanti grammi di magnesio sono contenuti in 100 g di magnesio eptaossodifosfato (Mg = 24,3; $Mg_2P_2O_7$ = 222,6).

R.

$$100\ \text{g } Mg_2P_2O_7 \frac{1\ \text{mol Mg}}{1\ \text{mol } Mg_2P_2O_7} = 100\ \text{g} \frac{24{,}3\ \text{g}}{222{,}6\ \text{g}} = 10{,}9\ \text{g}.$$

D. Errato. Il rapporto stechiometrico tra Mg e $Mg_2P_2O_7$ non è 1:1 ma 2:1 per cui la risposta esatta è

$$100\ \text{g } Mg_2P_2O_7 \frac{2\ \text{mol Mg}}{1\ \text{mol } Mg_2P_2O_7} = 100\ \text{g} \frac{(24{,}3 \times 2)\ \text{g}}{222{,}6\ \text{g}} = 21{,}8\ \text{g Mg}$$

12.6. Calcolo della formula minima di un composto

D. La *formula minima* di un composto chimico rappresenta soltanto i rapporti esistenti tra gli atomi nel composto; può coincidere con la vera formula o essere un suo sottomultiplo. Così ad esempio, la formula minima dell'anidride fosforica (pentaossido di difosforo) P_2O_5, informa soltanto che il rapporto stechiometrico fosforo-ossigeno è 1 : 2,5. In realtà questo composto è costituito da molecole P_4O_{10} (decaossido di tetrafosforo) avente quindi massa formale doppia.

L' *analisi elementare* di un composto è la determinazione delle parti in massa degli elementi presenti in 100 parti in massa del composto. Da

queste è possibile risalire alla formula minima mentre per trovare la vera formula occorre spesso determinare la massa formale.

Esempio. Una sostanza organica, costituita da carbonio (C = 12), idrogeno (H = 1) e azoto (N = 14), all'analisi elementare ha dato i seguenti risultati: 65,6 % di C, 15,2 % di H, 19,1 % di N. Per trovare la formula minima si farà

$$\frac{65{,}6\ \text{g}}{12} = 5{,}47\ \text{mol C} \qquad \frac{15{,}2\ \text{g}}{1} = 15{,}2\ \text{mol H} \qquad \frac{19{,}1\ \text{g}}{14} = 1{,}35\ \text{mol N}$$

Il rapporto C : H : N nella sostanza è quindi 5,47 : 15,2 : 1,36. Dividendo i tre valori per il più piccolo e arrotondando, il rapporto risulta 4 : 11 : 1 per cui la formula minima è $C_4H_{11}N$.

A lei, ora: il vanadio forma quattro ossidi: VO, V_2O_3, VO_2 e V_2O_5. Uno di questi, sottoposto all'analisi elementare, risulta contenere approssimativamente il 55 % di vanadio (V = 51) e il 45 % di ossigeno. Di quale ossido si tratta?

R. 55 g × 1 mol / 51 g = 1,1 mol V 45 g × 1 mol / 16 g = 2,8 mol O

Il rapporto V : O nella formula è quindi 1,1 : 2,8 che arrotondato diventa 1 : 2,5. Perciò, la formula minima è $VO_{2,5}$ e la formula vera non può essere che V_2O_5.

12.7. Calcoli stechiometrici sulle reazioni chimiche

D. Per calcolare la massa di una sostanza coinvolta in una reazione chimica è sufficiente conoscere il rapporto stechiometrico tra la sostanza «richiesta» e la sostanza «data», non importa se entrambe reagenti, entrambe prodotti o l'una reagente e l'altra prodotto della reazione.

Esempio. Per calcolare quanti grammi di zinco solfuro si ottengono facendo reagire con zolfo 50 g di polvere di zinco (Zn = 65,4; S = 32; ZnS = 97,4) si farà

$$\underset{\text{dato}}{\text{Zn}} + \text{S} \rightarrow \underset{\text{chiesto}}{\text{ZnS}}$$

$$50\ \text{g Zn} \cdot \frac{1\ \text{mol ZnS}}{1\ \text{mol Zn}} = \frac{97{,}4\ \text{g}}{65{,}4\ \text{g}} = 7{,}45\ \text{g ZnS}$$

Ora calcoli lei quanti kilogrammi di zinco reagiscono con 2 kg di zolfo nella reazione precedente.

R. $\underset{\text{chiesto}}{Zn} + \underset{\text{dato}}{S} \rightarrow ZnS$

$$2\ kg\ S \frac{1\ mol\ Zn}{1\ mol\ S} = 2\ kg \frac{65,4\ kg}{32\ kg} = 4,1\ kg\ Zn$$

D. Calcoli ora quanti kilogrammi di alluminio solfato decaoctaidrato $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) si ottengono trattando con acido solforico 2 kg di alluminio (Al = 27; H = 1; O = 16; S = 32).

R. $$2\ kg\ Al \frac{1\ mol\ Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}{2\ mol\ Al} = 24,7\ kg\ del\ sale$$

D. *Un ultimo esempio.* L'ammonio solfato $(NH_4)_2SO_4$ è un fertilizzante ottenuto industrialmente trattando l'acido solforico (H_2SO_4) con ammoniaca (NH_3); l'acido solforico si produce per assorbimento in acqua dell'anidride solforica (SO_3) ottenuta dall' anidride solforosa (SO_2) prodotta nella combustione dello zolfo. Calcoliamo quante tonnellate di zolfo (S = 32) si devono teoricamente bruciare per produrre una tonnellata di ammonio solfato. Le reazioni successive sono:

1) $S + O_2 \rightarrow SO_2$ 2) $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$
3) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ 4) $H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

A prima vista, la soluzione del problema sembra lunga e complessa, ma non è vero. Poiché tutto lo zolfo da cui si parte si ritrova nell'ammonio solfato, ultimo anello della catena, possiamo ignorare i composti intermedi; è sufficiente prendere in considerazione soltanto il rapporto S : $(NH_4)_2SO_4$ che è 1:1.

$$1\ t\ (NH_4)_2SO_4 \frac{1\ mol\ S}{1\ mol\ (NH_4)_2SO_4} = 0,24\ t\ S$$

12.8. Resa di una reazione chimica

D. Qualsiasi operazione fisica e chimica non conduce mai alle quantità teoricamente previste per molteplici ragioni: reagenti impuri, evaporazione di liquidi, perdite di gas da recipienti a tenuta imperfetta, aderenza di solidi e liquidi alle pareti del recipiente, ecc.

La *resa*, o *rendimento*, di una reazione chimica, è il rapporto, espresso in percentuale, tra la massa del prodotto realmente ottenuto e la massa del prodotto teoricamente ottenibile.

Esempio. Proviamo a calcolare il rendimento della reazione $CaSO_3 + NaNO_3 \rightarrow CaSO_4 + NaNO_2$ se, partendo da 50 g di sodio nitrato ($NaNO_3 = 85$), sono stati ottenuti 28,7 g di sodio nitrito ($NaNO_2 = 69$).

$$50 \text{ g } NaNO_3 \text{ ---------- } \frac{1 \text{ mol } NaNO_2}{1 \text{ mol } NaNO_3} = 41 \text{ g teorici } NaNO_2$$

$$100 \text{ ---------- } \frac{28{,}7 \text{ g (pratici)}}{41 \text{ g (teorici)}} = 70 \text{ \% (resa)}$$

Ora risolva questo esercizio. 50 kg di sodio solfato (Na_2SO_4) si riscaldano con carbone; calcoli i kilogrammi di sodio solfuro ($Na_2S = 78$) ottenuti se la resa della reazione $Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$ è del 40 %.

R. $$50 \text{ kg } Na_2SO_4 \text{ ---------- } \frac{1 \text{ mol } Na_2S}{1 \text{ mol } Na_2SO_4} = 27 \text{ kg teorici di } Na_2S$$

40 % di 27 kg = 40 × 27 / 100 = 11 kg reali Na_2S.

13 . L'ENERGIA NELLE TRASFORMAZIONI FISICHE E CHIMICHE

13.1. Calore e temperatura

R. Un telecronista accennava ad un «calore di 35 gradi». Che cosa significa?

D. *Calore* e *temperatura* vengono spesso confusi. Nel XVIII secolo fu chiamato *calorico* un ipotetico fluido «libero» oppure «legato» alle sostanze chimiche. Successivamente, il *calore* fu identificato con l'energia interna.

Il **calore** viene attualmente inteso come energia scambiata in funzione della temperatura e la sua unità di misura SI è il *joule*. L'unità fuori SI del calore ancora usata è la *kilocaloria* (kcal), quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C, in determinate condizioni, la temperatura di 1 kg di acqua

1 kcal ≈ 4,19 kJ 1 kJ ≈ 0,24 kcal.

Esempio. Le «calorie» di cui si parla in dietetica sono kilocalorie; su alcune confezioni di alimenti il valore energetico è riportato più correttamente in kilojoule.

Su una confezione di latte si può leggere: «Valore medio per 100 ml: 47 kcal». Calcoli il valore calorico medio in kilojoule/100 ml.

R. 47 kcal × 4,19 ≈ 197 kJ

D. La **temperatura**, secondo la definizione del fisico inglese J.C. Maxwell, è «l' *indice* dello stato termico di un oggetto, che descrive la sua attitudine a scambiare calore con altri oggetti». *Indice di stato* come lo è - per usare un paragone dovuto a Tommaso Jervis - «la cifra scritta su quel foglietto di carta che è la banconota, indice dello stato della riserva aurea di copertura che viene (o dovrebbe venire) conservata nei forzieri della banca di emissione».

L'unità di misura SI della temperatura è il *kelvin* (K) ma nella pratica quotidiana si continua ad usare il *grado Celsius* (°C), la cui ultima

definizione (Direttiva 1999/103/CE del 24.1.2000) è: «differenza $t = T - T_0$ tra due temperature termodinamiche T e T_0 con $T_0 = 273{,}15$ K».

Il *kelvin* (K) (e non *grado kelvin*, °K, come si diceva un tempo) è l'unità di misura SI della temperatura, 1/100 dell'intervallo tra il punto di congelamento e il punto di ebollizione normali dell'acqua, posti rispettivamente uguali a 273,15 K e 373,15 K, alla pressione di 101,325 kPa.

K = °C + 273,15 °C = K - 273,15

Lo zero della scala Kelvin (*zero assoluto*, in cui il volume di un gas ideale è nullo) si trova a -273,15 °C.

R. 20 °C si legge venti gradi centigradi?

D. No. Si legge venti gradi *Celsius*, dal nome dall'astronomo svedese Anders Celsius (1701-1744) ideatore della scala termometrica che porta il suo nome. Anche la scala delle temperature assolute (scala Kelvin) è una scala centigrada mentre la scala Réaumur, in disuso, è ottantigrada.

Una temperatura di 309 K indica uno stato febbrile?

R. Che febbrone! No, 309 K equivalgono a circa 309 - 273 = 36 °C: niente febbre.

Tab. 13/1. Confronto tra kelvin e gradi Celsius.

°C	**- 273**	- 173	- 73	**0**	+ 20	+ 25	+ 100	+ 200
K	**0**	100	200	**273**	293	298	373	473

D. Nei Paesi anglosassoni è ancora usata la scala *Fahrenheit* (°F).

1°F = 9/5 °C + 32 1 °C = 5/9 (°F - 32).

Ora calcoli: a) A quanti kelvin equivale una temperatura di - 50 °C?
b) A quanti gradi Celsius equivale una temperatura di 4 K?
c) A quanti gradi Celsius e a quanti kelvin equivale una temperatura di 212 °F?

R. a) - 50 °C + 273 = 223 K b) 4K - 273 = - 269 °C
c) 5/9 (212 °F - 32) = 100 °C 100 °C + 273 = 373 K

Tab. 13/2. Fattori di conversione tra unità di misura della temperatura

	K	**°C**	**°F**
K	1	K – 273,15	1,8 K – 459,4
°C	°C – 273,15	1	1,8 °C + 32
°F	0,556 °F + 255,3	0,556 °F – 17,8	1

13.2. Energia interna (*U*)

D. L' *energia interna* è l' energia cinetica di un sistema dovuta ai movimenti degli atomi, delle molecole o degli ioni che lo compongono. L'energia interna non è misurabile ma si possono misurare la sue variazioni $\pm \Delta U$. Quando U aumenta ($+ \Delta U$) il sistema *acquista* energia dall'intorno (trasformazione *endo*ergica); quando U diminuisce ($- \Delta U$) il sistema *cede* energia all'intorno (trasformazione *eso*ergica).

I prefissi *endo-* ed *eso-* derivano dal gr. *éndon*, dentro, interno e *éxo*, fuori, esterno.

R. Vi è un rapporto tra temperatura ed energia interna di un oggetto?

D. Sì. La variazione della temperatura di un sistema è una misura della variazione dell'energia cinetica interna media, essendo le due grandezze direttamente proporzionali secondo l'equazione $E_c = 3/2\ k\ T$, dove T è la temperatura (in kelvin) e k una costante universale, la *costante di Boltzmann* (k = 1,380 662·10^{-23} J/K).

Dall'energia interna media E_c di un sistema ($E_c = m\ v^2 / 2 = 3\ k\ T / 2$) è possibile calcolare la velocità media v delle molecole o degli atomi, conoscendo la loro massa m: $v = \sqrt{3\ k\ T / m}$.

Calcoli la velocità media delle molecole di idrogeno (il gas più leggero, m = 3,34·10^{-27} kg) e dell'ossigeno (più pesante, m = 5,32·10^{-27} kg) alla temperatura di 20 °C.

$$\textbf{R.}\ v_{idr.} = \frac{\sqrt{3 \times 1{,}38\cdot10^{-23}\ (273+20)\ \text{K}}}{3{,}34\cdot10^{-27}\ \text{kg}} = 1905\ \text{m/s} \qquad v_{oss.} = 478\ \text{m/s}$$

Le molecole più leggere sono le più veloci.

D. La variazione di energia interna ΔU di un sistema è la somma algebrica del calore + Q *fornito* al sistema (o - Q *ceduto* dal sistema) e del lavoro + L *fornito* al sistema (o - L *compiuto* dal sistema).

Un gas può subire una trasformazione *isobara* (a pressione costante), *isocora* (a volume costante), *isoterma* (a temperatura costante), *adiabatica* (quando non può scambiare calore con l'intorno).

I prefissi *iso-* e *bar-* e i suffissi *-coro*, *-cora*, derivano dal gr. *ísos*, uguale; *báros,* peso; *chora*, volume; adiabatico deriva dal gr.*adiábatos*, impenetrabile.

* *Trasformazione isobara*. Un gas contenuto in un recipiente munito di pistone, quindi sottoposto ad una *pressione costante*, può produrre lavoro; l' intorno può compiere un lavoro su di esso. L'energia interna è

$$\Delta U = Q_p + L$$

dove Q_p è il calore ceduto o assorbito a pressione costante.

Esempi. Un sistema costituito da un cilindro munito di pistone contenente una certa quantità di gas viene riscaldato assorbendo calore dall'intorno per 100 kJ; contemporaneamente, sul pistone viene esercitata una forza che, abbassando il pistone, si traduce in un lavoro di 20 kJ compiuto dall'intorno *sul* sistema. Per calcolare la variazione dell'energia interna del sistema, poiché Q e L sono entrambi positivi, si farà

$$\Delta U = Q_p + L = 100 + 20 = +120\ \text{kJ}.$$

In un sistema costituito da un cilindro munito di pistone avviene una reazione chimica con produzione di calore e di un gas che provoca l'innalzamento del pistone; il sistema cede calore all'intorno per 100 kJ e compie un lavoro di 20 kJ. Calcoli la variazione dell'energia interna del sistema.

R. Q e L sono entrambi negativi per cui $\Delta U = -Q - L = -100 - 20 = -120$ kJ.

D. Proseguiamo. Il lavoro compiuto o assorbito da un gas è a sua volta il prodotto

$L = p \times \Delta V$ ovvero $L = \Delta n\, R\, T$

dove p è la pressione, ΔV è la differenza tra il volume iniziale ed il volume finale, Δn la variazione del numero di moli, R la costante universale dei gas (la incontreremo più avanti) e T la temperatura.

Esempio. Il lavoro, espresso in kilojoule, prodotto da un gas che, alla pressione costante di 5 atm, si espande da 2 a 12 l è

$L = p \times \Delta V = (5 \times 101\,325)\ \text{Pa} \times 0{,}01\ \text{m}^3 = 5066\ \text{J} = 5{,}1\ \text{kJ}$

Calcoli ora la variazione dell'energia interna quando: a) Un gas contenuto in un cilindro munito di pistone cede calore all'intorno per 100 kJ e una forza esterna abbassa il pistone producendo un lavoro sul sistema di 20 kJ.
b) Un gas contenuto in un cilindro munito di pistone viene riscaldato dall'esterno e si espande alzando il pistone producendo un lavoro di 20 kJ.

R. a) $-Q + L = -100 + 20 = -80$ kJ. b) $+Q - L = +100 - 20 = +80$ kJ.

D. Ora risponda. In una trasformazione eseguita in un cilindro munito di pistone esercitante su un gas una pressione costante di 2 atm, il volume aumenta da 2 l a 3,6 l. L'energia interna aumenta o diminuisce? Il lavoro viene prodotto o assorbito dal sistema? Calcoli il lavoro e …attenzione alle unità di misura.

R. L' energia interna del gas diminuisce perchè il gas, espandendosi, per vincere la pressione del pistone deve compiere un lavoro

$(3{,}6 - 2)\ \text{l} = 1{,}6\ \text{l} = 0{,}0016\ \text{m}^3$
$W = p\,\Delta V = 2\ (101\,325)\ \text{Pa} \times 0{,}0016\ \text{m}^3 = 324\ \text{J}$

D. * *Trasformazione isocora*. Per un gas contenuto in un recipiente chiuso, quindi a *volume costante,* tanto il sistema quanto l'intorno non producono lavoro per cui $L = 0$. Il calore Q_V assorbito (o ceduto) dal sistema si traduce in un aumento (o in una diminuzione) della sua energia interna

$\Delta U = Q_V$

Una massa di gas contenuta in un recipiente chiuso viene raffreddata con acqua, la quale sottrae al gas 50 kcal. Come varia l'energia interna del gas?

R. L'energia interna diminuisce di 50 kcal.

D. * *Trasformazione isoterma*. Nelle trasformazioni a *temperatura costante* il sistema può produrre lavoro (o l'intorno può compiere un lavoro sul sistema) ma l'energia interna non varia ($\Delta U = 0$). Il calore Q_t assorbito o ceduto dal sistema si traduce in lavoro L

$Q_t = L$

* *Trasformazione adiabatica*. Nelle trasformazioni in cui non si ha scambio di calore tra il sistema e l'intorno, $Q = 0$ e $\Delta U + W = 0$.

Esempio. Quando si comprime adiabaticamente un gas, il lavoro compiuto sul sistema aumenta la sua energia interna ed il gas si riscalda. Viceversa, l'espansione adiabatica provoca una diminuzione della energia interna e quindi della temperatura del gas.

13.3. Entalpia (H)

D. L' *entalpia* (dal gr. *enthálpein*, riscaldare) è il calore Q_p prodotto o assorbito da un sistema in una trasformazione fisica o chimica *a pressione costante*

$H = U + p \Delta V$

Come per l'energia interna, nelle trasformazioni *esotermiche* (sviluppo di calore) l'entalpia di un sistema *diminuisce* ($-\Delta H$); nelle trasformazioni *endoterniche* (assorbimento di calore) l'entalpia del sistema *aumenta* ($+\Delta H$).

Mi dica: quale è l'unità di misura dell'entalpia?

R. Quella dell'energia, il joule.

D. La variazione di entalpia durante una trasformazione è dovuta in gran parte alle differenti entalpie di legame (le incontreremo più avanti) delle sostanze prima e dopo la trasformazione. La variazione di entalpia di una trasformazione fisica o chimica dipende dalla temperatura, dalla pressione, dallo stato di aggregazione e dello stato allotropico delle sostanze coinvolte. Lo stato di aggregazione o il tipo di allotropo devono essere sempre indicati in pedice alle formule (*s*, solido: *l*, liquido, *g*, gas; *aq*, in soluzione acquosa; *romb.*, rombico; *monoc*., monoclino, ecc.). Nei calcoli, i cui risultati sono necessariamente approssimati per le difficoltà che si incontrano nelle misurazioni, le sostanze sono considerate per convenzione nel loro *stato standard*, alla temperatura di 298 K (25 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm). In questo caso l'entalpia viene rappresentata con il simbolo $H°$.

Per una stessa quantità di sostanza, la variazione di entalpia durante una reazione chimica è in genere superiore a quella che si verifica in una trasformazione fisica.

Esempio. Per portare una mole di acqua da 0 °C a 100°C occorrono 1,8 kcal mentre per decomporre una mole di acqua in idrogeno e ossigeno occorrono ben 68,4 kcal.

* *Entalpia molare di formazione* (H_f) . E' la variazione di entalpia che si verifica durante la reazione di formazione, vera o supposta, di 1 mol di sostanza, in un determinato stato di aggregazione o allotropico. L'unità di misura SI è il *joule alla mole* (J/mol); unità non SI è la *kilocaloria alla mole* (kcal/mol).

L'entalpia molare standard di formazione degli elementi, nel loro stato allotropico più stabile (es. arsenico grigio, carbonio grafitico, fosforo bianco, selenio grigio, stagno bianco, zolfo rombico, bromo liquido, mercurio liquido) è $H^0_f = 0$.

Tab. 13/3. Entalpie molari standard di formazione di alcuni elementi chimici (kJ/mol).

	H_f		H_f		H_f		H_f
fosforo bianco	0	ossigeno O_2	0	grafite	0	bromo liq.	0
fosforo rosso	- 18	monoossigeno O	+ 249	diamante	+ 2	bromo vap.	+ 31
fosforo nero	- 39	ozono O_3	+ 143				

Tab. 13/4. Entalpie molari standard di formazione di alcuni composti chimici.

composti esotermici	kJ/mol	*composti endotermici*	kJ/mol
ossido di carbonio CO(g)	- 111	benzene C_6H_6(g)	+ 83
diossido di carbonio CO_2(g)	- 393	etino C_2H_2(g)	+ 227

Risponda ora al QSM: Nella reazione tra 2 mol di H_2(g) e 1 mol di O_2(g), in cui si formano 2 mol di H_2O(g), si sviluppano 484 kJ. L'entalpia di formazione di H_2O(g) è: a) + 484 kJ. b) - 484 kJ. c) + 242 kJ. d) - 242 kJ.

R. La risposta esatta è d); per ogni mole sono - 484/2 = - 242 kJ.

D. * *Entalpia di legame* (H_l). E' l'entalpia richiesta per allontanare a distanza infinita gli atomi costituenti una molecola e quindi è l'entalpia sviluppata quando gli atomi si combinano. La rottura di una molecola nei suoi atomi è endoergica (+ H_l) mentre la formazione di una molecola è esoergica (- H_l). Quando due atomi A e B si avvicinano, l'energia totale del sistema (nucleo ed elettroni) diminuisce fino ad un valore minimo corrispondente alla distanza internucleare del composto stabile. L'ulteriore avvicinamento aumenta fortemente l'energia per le intense forze di repulsione dei due nuclei.

Esempio. L' entalpia del legame F—F è H_l = 159 kJ/mol. Ciò significa che. per rompere il legame tra due atomi di fluoro, occorre fornire al sistema 159 kJ per una mole di legami ($6 \cdot 10^{23}$ legami) mentre nella formazione di una mole di fluoro dai due atomi si liberano 159 kJ.

Per le molecole *diatomiche* dei composti, generalmente, i valori dell'entalpia di legame e dell'entalpia di formazione sono tanto più lontani quanto più è forte la differenza tra le loro elettronegatività.

Tab. 13/6. Entalpie molari medie di legame a 25 °C (kJ/mol)

	Br	**C**	**Cl**	**F**	**H**	**I**	**N**	**O**	**P**	**S**	**Si**
Br	193	285	219	249	366	178		234	264	218	325
C	285	348	339	489	413	218	305	358	264	272	285
Cl	219	339	242	253	431	211	192	208	322	271	397
F	249	489	253	159	567	289	278	193	503	327	586
H	366	413	431	567	436	298	391	463	322	367	318
I	178	218	211	280	298	151		234	184		234
N		305	192	278	391		163	201			
O	234	358	208	193	463	234	201	146	335		451

P	264	264	322	503	322	184	335	172		
S	218	272	271	327	367				255	293
Si	325	285	397	586	318	234	451		293	176

C=C	614	C=O	745	N=O	607
C≡C	839	C=S	536	O=O	498
C≡N	891	N=N	418		

13.4. Legge di Hess - Entalpia di una reazione chimica

D. Nel 1840, il chimico russo Germain I. Hess (1806-1850) enunciò la *legge di additività dei calori di trasformazione*, derivante dalla legge di conservazione dell' energia: «L'effetto termico che accompagna una trasformazione dipende soltanto dagli stati iniziali e finali del sistema, essendo indipendente dagli stati intermedi». Ne deriva che la variazione di *entalpia di una reazione chimica* ΔH_r (e anche di una sequenza di reazioni) è la differenza tra la somma delle entalpie di formazione ΔH dei prodotti e la somma delle entalpie di formazione dei reagenti

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

Esempio. Un tempo, prima che venisse in commercio la *calce idrata* ($Ca(OH)_2$, idrossido di calcio), i muratori «spegnevano» la calce «viva» (CaO) con acqua e dovevano proteggersi dagli spruzzi corrosivi dovuti al forte sviluppo di calore. Calcoli, dai seguenti dati, la quantità di calore, *in kilocalorie*, sviluppata nello «spegnimento» di 1 kg di ossido di calcio (CaO = 56). Le entalpie standard di formazione sono indicate sotto le formule.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

- 635	- 285	- 986	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. ΔH^0_r = [- 986] - [- 635 - 285] = - 66 KJ

- 66 / 4,19 = - 15,7 kcal per ogni mole di CaO

- 15 700 / 56 = - 280 kcal per ogni kilogrammo di CaO

D. Come vede, la reazione è esotermica.

Calcoli ora l'entalpia standard della seguente reazione (un metodo industriale per produrre acido cianidrico); le entalpie standard di formazione dei reagenti e dei prodotti sono indicate sotto le formule

$2CH_4(g) + 3O_2(g) + 2NH_3(g) \rightarrow 2HCN(g) + 6H_2O(g)$

- 75	0	- 46	- 135	- 242	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. $\Delta H^0_r = [2 (-135) + 6 (- 242)] - [2 (- 75) + 2 (- 46)] = - 1480$ kJ

D. Anche questa reazione è esotermica. Proseguiamo. Quando si conosce l'entalpia di una reazione, applicando la legge di Hess è possibile calcolare - se non è determinabile sperimentalmente - l' entalpia di formazione di un reagente, o di un prodotto.

Esempio. E' possibile calcolare l'entalpia standard di formazione dell'ossido di azoto (NO) conoscendo l'entalpia standard della reazione ($\Delta H^0_r = 180$ kJ/mol).

$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

0	0	x	ΔH^0_f (kJ/mol)

Per NO: $\Delta H^0_f = 180 / 2 = 90$ kJ/mol

Adesso calcoli lei l'entalpia standard di formazione del calcio fosfato conoscendo le entalpie standard di formazione dell'ossido di calcio, dell'anidride fosforica e della reazione ($\Delta H^0_r = - 739$ kJ)

$3CaO(s) + P_2O_5(s) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$

- 635	- 1504	x	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. $x - [3 (- 635) - 1504] = - 739 \qquad x = - 4148$ kJ/mol

D. Ora, con i dati seguenti, stabilisca se è più calorifica: a) la fiamma ossidrica. b) La fiamma ossiacetilenica.

a) $H_2(g) + 0{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\qquad \Delta H^0_r = -242$ kJ

---

b) $C_2H_2(g) + 2{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2CO_2(g)$ $\qquad \Delta H^0_r = x$

+ 229	0	- 242	- 393	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. a) 1 mol di idrogeno, bruciando, produce 242 kJ.
b) Calcolo l'energia prodotta da 1 mol di acetilene

$x = [-242 + 2(-393)] - 229 = -1257$ kJ

A parità di moli la fiamma ossiacetilenica è circa cinque volte più calorifica della fiamma ossidrica poiché 1257 / 242 ≈ 5 kJ.

D. L' *entalpia di trasformazione allotropica* ($H_{t.a.}$) è la variazione di entalpia che si verifica durante la trasformazione di 1 mol di sostanza in una forma allotropica diversa.

13.5. Entalpia di combustione (H_c)

La combustione è una reazione esotermica ($-\Delta H$) tra una sostanza combustibile e una sostanza comburente; nella maggior parte dei casi il comburente è l'ossigeno dell'aria. Svilupperemo l'argomento quando parleremo delle reazioni di ossidoriduzione.

L'entalpia molare di combustione è la diminuzione di entalpia (quindi lo sviluppo di calore) che si verifica nella combustione completa di 1 mol di combustibile in eccesso di comburente. Si esprime quindi in kilojoule alla mole (kJ/mol).

L' entalpia molare standard di combustione in ossigeno del propano (C_3H_8), *quando l'acqua prodotta è allo stato liquido*, è - 2220 kJ/mol. Dai seguenti dati

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

- 104	0	- 393	- 242	ΔH^0_f (kJ/mol)

calcoli l'entalpia di combustione *quando l'acqua prodotta è allo stato di vapore.*

R. $\Delta H^0_c = [4 (- 242) + 3 (- 393)] - (- 104) = - 2043$ kJ $< - 2220$ kJ

D. Come vede, quando l'acqua è allo stato di vapore si sviluppa meno calore di quando l'acqua è allo stato liquido; ciò è dovuto al calore di condensazione del vapor d'acqua, che si somma al calore di combustione del propano, come vedremo più avanti.

13.6. Potere calorifico *(pc)*

D. In senso stretto, i *combustibili* sono sostanze che in aria bruciano sviluppando una quantità di calore economicamente utilizzabile.

Per i combustibili di cui non si conosce la composizione chimica (carboni, benzine, oli minerali, gas combustibili), non potendosi calcolare l'entalpia molare di combustione, il calore sviluppato viene espresso dal *potere calorifico* (*pc*) quantità di calore (in kJ o in kcal) sviluppata nella combustione completa di 1 kg di combustibile solido o liquido (o di 1 m^3 di combustibile gassoso) quando i prodotti della combustione sono acqua e diossido di carbonio.

Nella determinazione sperimentale del potere calorifico, al termine della combustione l'acqua si trova allo stato liquido ed il valore misurato è detto *potere calorifico superiore* (pc_{sup}). Nella pratica industriale l'acqua prodotta è invece allo stato di vapore ed il valore del potere calorifico è più basso, da cui il nome di *potere calorifico inferiore* (pc_{inf}). La differenza è dovuta al calore sviluppato nella condensazione del vapor d'acqua, come vedremo più avanti.

R. Come si determina il potere calorifico?

D. Per i solidi e i liquidi si usa il *calorimetro di Mahler-Berthelot-Kroecher*, in cui si misura l'innalzamento di temperatura di una quantità nota di acqua prodotta nella combustione in ossigeno di una massa nota di combustibile; la combustione avviene sotto pressione in un cilindro di acciaio dalle pareti robuste (*bomba di Mahler*) e viene iniziata facendo scoccare una scintilla elettrica. Per i gas si usa il *calorimetro di Junkers*, in

cui si misura l'innalzamento di temperatura di una quantità nota di acqua, effluente in modo continuo, provocato dalla combustione di una quantità nota di gas, pure effluente in modo continuo.

Tab. 13/7. Potere calorifico superiore di alcuni combustibili.

solidi e liquidi	kcal/kg	*gassosi*	kcal/m^3
carboni	4600 - 7750	metano	9525
etanolo	7092	propano	22 400
cherosene	10 800 - 11 000	butano	29 000
oli comb.	10 100 - 10 300	gas misto	100 - 1300

Ora risponda al quesito: il potere calorifico superiore e inferiore del fosforo hanno lo stesso valore o valori diversi?

R. Non casco nel tranello. Quando il fosforo brucia si formeranno degli ossidi di fosforo ma non si forma vapore d'acqua; quindi, non ha senso parlare di potere calorifico superiore e inferiore.

13.7. Potere calorifico degli alimenti

D. La macchina umana, per funzionare, necessita di energia per mantenere la temperatura corporea al di sopra della temperatura ambiente, per il funzionamento dei vari organi, per compensare il lavoro speso nell'attività fisica e intellettuale. I nostri combustibili sono gli alimenti, sostanze organiche contenenti carbonio e idrogeno che «bruciano» nell'organismo. Il potere calorifico di un alimento si esprime in kilojoule, o in kilocalorie, riferiti a 100 g dell'alimento ed è particolarmente alto per le sostanze grasse e gli zuccheri.

Tab. 13/8. Potere calorifico di alcuni alimenti (kcal/100 g).

birra chiara	~ 142	pane comune	~ 1170
carne di manzo	540 ÷1382	prosciutto crudo	~ 1928
formaggi	1000 ÷ 1080	vino	~ 27
latte intero	~ 256	saccarosio	~ 1642
olio di oliva	~ 3770		

13.8. Calore specifico

D. Quando si fornisce la stessa quantità di calore a masse uguali di sostanze o materiali diversi, l'innalzamento di temperatura è diverso. Si definisce *calore specifico* la quantità di calore necessaria per aumentare di un 1 K (o di 1 °C, che è la stessa cosa) la temperatura di una massa unitaria di sostanza, *quando la pressione rimane costante*. Il calore specifico dipende dallo stato fisico della sostanza, dalla temperatura e dalla pressione. Il *calore specifico standard a pressione costante* (c^0_p) è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K, a pressione costante, la temperatura di una massa unitaria di sostanza, considerata nel suo stato standard (25 °C e 1 atm).

Le unità di misura SI del calore specifico sono il *joule alla mole per kelvin* (J/mol·K) e il *joule al kilogrammo per kelvin* (J/kg·K); unità non SI sono la *kilocaloria alla mole per °C* (kcal/mol·°C) e la *kilocaloria al kilogrammo per °C* (kcal/kg·°C).

Il calore specifico dell'acqua liquida (75 J/mol·K) è alto rispetto a quello di molte altre sostanze (esempi: grafite, 9 J/mol·K; rame, 24 J/mol·K). L'acqua è quindi in grado di assorbire o cedere grandi quantità di calore senza forti variazioni di temperatura. Per tale motivo, oltre che per la vasta disponibilità, è usata nelle centrali termiche e in molte industrie come mezzo refrigerante.

La quantità di calore Q necessaria per portare una massa m di una sostanza o di un materiale da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 è

$$Q = c_p \times m \times \Delta t.$$

Provi a calcolare la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare al punto di ebollizione 200 g di acqua a 20 ° contenuti:
a) In un recipiente di acciaio inox al 13 % di cromo (c_p = 0,46 kJ/kg·°C) avente la massa di 250 g.
b) In un recipiente di alluminio (c_p = 0,88 kJ/kg·°C) più grande ma avente la stessa massa.

R. Q_{aq} = 0,075 kJ/kg·°C × 0,2 kg × 80 °C = 1,2 kJ

a) Q_{inox} = 0,46 kJ/kg·°C × 0,25 kg × 80 °C = 9,2 kJ
9,2 + 1,2 = 10,4 kJ / 4,19 = 2,5 kcal

b) Q_{Al} = 0,88 kJ/kg°·C × 0,25 kg × 80 °C = 17,6 kJ
17,6 + 1,2 = 18,8 kJ / 4,19 = 4,5 kcal

D. Come vede, il recipiente di acciaio inox richiede meno calore di quello di alluminio per riscaldarsi alla stessa temperatura, avendo calore specifico più basso. L'acqua impiega tuttavia più tempo a riscaldarsi nel recipiente inox che in quello di alluminio. Ciò è dovuto alla bassa conduttività termica dell'acciaio inox mentre l'alluminio è un buon conduttore termico.

13.9. Entropia

D. In un film documentario dedicato al cosmologo Stephen W. Hawking, si vede una tazza di tè cadere da un tavolo sul pavimento, frantumandosi e spargendo il contenuto. Poi, il nastro viene proiettato in senso contrario e sullo schermo i cocci si ricompongono, il tè torna nella tazza e questa salta sul tavolo. Con voce metallica, il computer che traduce il pensiero dello scienziato muto e paralizzato recita lentamente: «Nella realtà non vedremo mai i cocci riunirsi perchè tutto, con il tempo, tende a muoversi verso il disordine: si può passare facilmente dalla tazza integra alla tazza rotta nel futuro, ma non viceversa. La tendenza verso il disordine si chiama entropia» (dal gr. *entropé*, rivolgimento).

Ha scritto Primo Levi: «"Così e la vita", benchè raramente essa venga così descritta, un derivare a suo vantaggio, un parassitare il cammino in giù dell'energia, dalla sua nobile forma solare a quella degradata di calore a bassa temperatura. Su questo cammino all'ingiù, che conduce all'equilibrio e cioè alla morte, la vita disegna un'ansa e vi si annida».

«Prima o poi tutto si scassa» - ha affermato Luciano De Crescenzo parlando dell'entropia. Definizione lapidaria.

La direzione in cui una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente dipende da due condizioni:

* La tendenza del sistema a passare ad uno stato avente energia più bassa.

* La tendenza del sistema a raggiungere uno stato di maggior disordine molecolare, atomico o ionico.

La misura di queste tendenze viene espressa dalla grandezza *entropia*. In una trasformazione reversibile, l'**entropia** (*S*) di un sistema è quella parte di energia che in ogni trasformazione viene «sprecata» in calore non utilizzabile. L'entropia S è definita dall'equazione

$S = \Delta Q / T$ L' unità SI è il *joule alla mole per kelvin* (J/mol·K)

dove ΔQ è il calore scambiato dal sistema con l'intorno e T la temperatura assoluta del sistema all'inizio della trasformazione.

L'entropia di una sostanza allo zero assoluto (stato di ordine perfetto) è $S = 0$. E' stata calcolata l'entropia per ogni sostanza, elementi compresi. I Manuali riportano le entropie molari standard S^0, calcolate a 25 °C e 1 atm.

Lo scienziato Isaac Asimov, noto autore di romanzi di fantascienza, ad un lettore di «Science Digest» che gli chiedeva una definizione di entropia, così rispose: «Immaginiamo nove soldati allineati su tre file; se ad un comando ognuno di loro fa un passo avanti nello stesso istante, la formazione manterrà l'ordine precedente, e così pure se i nove fanno un passo indietro, o a destra, o a sinistra. Al comando "rompete le righe", viceversa, ciascun soldato diventa libero di muoversi nella direzione da lui scelta. E' poco probabile, ma non impossibile, che tutti i nove decidano indipendentemente di fare un passo avanti. La probabilità che uno dei nove faccia un passo avanti è 1 su 4 perchè le direzioni possibili sono quattro. La probabilità che tutti i nove soldati decidano indipendentemente di fare un passo avanti è 1 su 4^9 cioè 1 su 262 144. Ora, se la probabilità di mantenere in ordine nove persone aventi soltanto quattro possibili direzioni di spostamento è così bassa, cosa avverrà in una trasformazione fisica o chimica in cui sono in gioco miliardi di atomi o molecole liberi di muoversi in più direzioni? Tutti i mutamenti naturali si svolgono nella direzione del disordine. Tutte le nostre cose vengono spostate in continuazione, ciò che

riempie le nostre case è sempre in maggior confusione, i nostri abiti si sporcano e continuamente siamo obbligati a riporre, spolverare, pulire».

Di conseguenza, l'entropia *aumenta* quando un solido fonde o sublima, quando un liquido vaporizza, quando un gas si espande, quando in una reazione chimica aumenta il numero delle moli. L' entropia *diminuisce* durante la condensazione di un gas, il brinamento di un vapore, la solidificazione di un liquido, la compressione di un gas e nelle reazioni chimiche in cui diminuisce il numero delle moli.

R. Mi può fare qualche esempio?

D. a) Nella condensazione del vapor d'acqua [$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$] l'entropia diminuisce diminuendo lo stato di disordine molecolare. Infatti, per il vapor d'acqua, S^0 = 0,189 kJ/mol·K mentre per l'acqua liquida, S^0 = 0,070 kJ/mol· K.
b) Nella sublimazione dello iodio [$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$] l'entropia aumenta aumentando il disordine molecolare. Infatti, per lo iodio solido, S^0 = 0,116 kJ/mol·K mentre per i vapori di iodio S^0 = 0,261 kJ/mol·K.
c) Tre molecole di etino (C_2H_2, S^0 = 0,201 kJ/mol K) si condensano in una molecola di benzene (C_6H_6, S^0 = 0,269 kJ/mol·K): $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$; il numero di molecole diminuisce da 3 a 1 e l'entropia diminuisce da 3 × 0,201 = 0,603 kJ/mol·K a 0,269 kJ/mol·K.
d) Consideriamo la reazione: $H_2(g) + 0{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$. Per l'idrogeno S^0 = 0,131 kJ/mol·K; per l'ossigeno, S^0 = 0,205 kJ/mol·K; per il vapor d'acqua, S^0 = 0,189 kJ/mol·K. Il numero delle molecole diminuisce da 1,5 a 1 e l'entropia diventa 0,189 - (0,131 + 0,5 × 0,205) = - 0,445 kJ/mol·K.
e) Consideriamo la reazione: $H_2(g) + 0{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$. La diminuzione di entropia ora è maggiore perchè il vapor d'acqua si è condensato; poichè per l'acqua liquida, S^0 = 0,070 kJ/mol·K: 0,070 - (0,131 + 0,5 × 0,205) = 0,163 kJ/mol·K.
f) Consideriamo la reazione: $NH_4NO_3(s) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2O(g)$. Da 1 mol di ammonio nitrato (S^0 = 0,151 kJ/mol·K) si formano 3 mol di sostanze gassose (per $H_2O(g)$, S^0 = 0,189 kJ/mol·K e per l'ossido di diazoto, S^0 = 0,220 kJ/mol·K), quindi l'entropia aumenta tanto per il passaggio da solido a gas quanto per l'aumento del numero di moli: (2 × 0,189 + 0,220) - 0,151 = 0,447 kJ/mol·K.

13.10. Energia libera di Gibbs (*G*).

D. L' *energia libera di Gibbs* è una grandezza che lega l'entalpia *H* all'entropia *S*

$G = H - T S$ L'unità di misura SI è il *joule* (J)

L' *energia libera di Gibbs standard di formazione* (ΔG^0_f) è la variazione dell' energia libera nella formazione, vera o presunta, di 1 mol di una sostanza considerata nel suo stato standard. Come l'entalpia, l'energia libera di Gibbs di un elemento, nella sua forma più stabile, è $\Delta G^0_f = 0$.

Alcuni valori. Fosforo bianco, 0; fosforo rosso, - 12 J; ossigeno (O_2), 0; monoossigeno (O), 232 J; ozono (O_3) , 163 J.

Una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente quando l'energia libera di Gibbs *diminuisce*, cioè quando ΔG è negativa. Il calcolo dell'energia libera di Gibbs di una reazione chimica permette di prevederne il decorso, *a prescindere dalla sua velocità.*

Quando in una reazione intervengono gas e la pressione è diversa da quella atmosferica, le previsioni non sono più attendibili.

Esempio. Nell'idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$) l'energia libera di Gibbs diminuisce quindi è possibile che la reazione avvenga spontaneamente. Tuttavia, una soluzione acquosa di saccarosio può rimanere intatta per un tempo indefinito senza che avvenga l'idrolisi, possibile ma lentissima. Diventa realizzabile, come vedremo, soltanto in presenza di catalizzatori.

Per il calcolo dell'energia libera di Gibbs scambiata in una reazione ad una temperatura T diversa dalla temperatura standard (25 °C), anche i valori di H e S dovrebbero essere quelli misurati alla temperatura T. In pratica, poichè le variazioni dell'entalpia e dell'entropia con la temperatura non sono molto elevate in un intervallo non troppo ampio, si possono usare le entalpie e le entropie standard riportate sui Manuali.

A lei, ora. Preveda se è possibile la reazione tra ossido di calcio e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e calcio. Per CaO, ΔG^0_f = - 604 kJ/mol; per Al_2O_3, ΔG^0_f = - 1582 kJ/mol.

R. Calcolo ΔG della reazione: $3Ca + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2Al$:

ΔG = - 1582 - 3 (- 604) = + 230 kJ. Questa reazione non può avvenire.

D. Preveda ora se è possibile la reazione tra ossido di ferro(III) e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e ferro. Per Fe_2O_3, ΔG^0_f = - 742 kJ/mol: per Al_2O_3, ΔG^0_f = - 1582 kJ/mol.

R. Calcolo ΔG della reazione $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$: ΔG = - 1582 - (- 742) = - 840 kJ. La reazione è possibile.

D. La miscela di alluminio con ossido di ferro si chiama *termite* e le due sostanze reagiscono sviluppando tanto calore da fondere il ferro; per questo motivo, la termite era usata per saldare le rotaie ferroviarie in loco.

Il segno positivo o negativo di ΔG è legato ai segni di ΔH e ΔS per cui si possono presentare quattro casi (tab. 13/10).

Tab.13/9. Energia libera e reazioni chimiche

H	*S*	***G***	*La reazione è termodinamicamente*
-	+	-	possibile a qualsiasi temperatura
+	-	+	impossibile a qualsiasi temperatura
+	+	±	possibile a temperatura sufficientemente alta
-	-	±	possibile a temperatura sufficientemente bassa

** 1° caso.* ΔH negativa e ΔS positiva.

Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta *sempre negativa*. La reazione può quindi avvenire spontaneamente a qualsiasi temperatura.

Esempio. Calcoliamo la variazione dell'energia libera di Gibbs nella seguente reazione

$Pb(s) + CuO(s) \rightarrow PbO(s) + Cu(s)$

0	- 157	- 217	0	ΔH^0_f (kJ/mol)
0,065	0,043	0,069	0,033	ΔS^0 (kJ/mol·K)

ΔH = (- 217) - (- 157) = - 60 kJ/mol
ΔS = (0,069 + 0,033) - (0,065 + 0,043) = - 0,006 kJ/mol·K

ΔG = - 60 - 298 (- 0,006) = - 58,2 kJ

* *2° caso.* ΔH positiva e ΔS negativa.

Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta *sempre positiva*. La reazione è *impossibile* a qualsiasi temperatura.

Esempio. Calcoliamo la variazione dell'energia libera di Gibbs della seguente reazione, impossibile perchè un metallo nobile, come vedremo, non può agire da riducente verso un catione di un metallo comune.

$Cu(s) + Ca^{2+}(aq) \rightarrow Ca(s) + Cu^{2+}(aq)$

0	- 543	0	65	ΔH^0_f (kJ/mol)
0,033	- 0,053	0,041	- 0,1	S^0 (kJ/mol·K)

ΔH = 65 - (- 543) = 608 kJ/mol
ΔS = (0,041 - 0,1) - (0,033 - 0,053) = - 0,04 kJ/mol·K
ΔG = 608 - 298 (- 0,04) = + 620 kJ/mol

* *3° Caso*: ΔH e ΔS sono entrambe positive.

Il segno di *G* dipende questa volta dalla temperatura.

a) A bassa temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.

b) A temperatura sufficientemente alta ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione diventa possibile.

Esempio. E' possibile dimostrare perché, negli altoforni, la reazione dell'ossido di ferro(III) con carbone non avviene nella seconda zona (≈ 600 °C) ma soltanto nella terza zona, ove la temperatura è più alta (≈ 1350 °C). Il ferro fonde a 1540 °C per cui nella terza zona è ancora allo stato solido.

$Fe_2O_3(s) + 3C(s) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g)$

- 824	0	0	- 111	ΔH^0_f(kJ/mol)

0,087	0,006	0,027	0,198	S^0 (kJ/mol·K)

ΔH = 3 (- 111) - (- 824) = 491 kJ/mol
ΔS = [3 (0,198) + 2 (0,027)] - [3 (0,06) + 0,087] = 0,543 kJ/mol·K

A 600 °C *(873* K*):*
ΔG = 491 - 873 (0,543) = 17 kJ/mol.
La reazione è impossibile.

A 1350 °C *(1623* K*):*
ΔG = 491 - 1623 (0,543) = - 374 kJ/mol.
La reazione è possibile.

* *4° caso*. ΔH e ΔS sono entrambe negative.
Anche in questo caso il segno di ΔG dipende dalla temperatura.

a) Ad alta temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.

b) A temperatura sufficientemente bassa ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione è possibile.

Esempio. Si può dimostrare perchè, alla temperatura ambiente, l'ossido di calcio assorbe il diossido di carbonio dell'aria formando calcio carbonato mentre a temperatura superiore a 900 °C il calcio carbonato si decompone in CaO e CO_2.

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

- 635	- 393	- 1207	ΔH^0_f (kJ/mol)
0,040	0,214	0,093	ΔS^0 (kJ/mol·K)

ΔH = - 1207 - (- 1028) = - 179 kJ/mol
ΔS = 0,093 - (0,214 + 0,040) = - 0,161 kJ/mol·K

A 25 °C *(298* K*):*
ΔG = - 179 - 298 (- 0,161) = - 131 kJ/mol.
La reazione è possibile; alla temperatura ambiente CaO assorbe CO_2.

A 900 °C *(1173* K*):*
ΔG = - 179 - 1173 (- 0,161) = 9,8 kJ/mol.

La reazione è impossibile; CaO, ad alta temperatura, non può assorbire CO_2 mentre è possibile la decomposizione del calcio carbonato.

14. STATO GASSOSO

14.1. Stati di aggregazione

D. Gli atomi, le molecole e gli ioni di una sostanza sono sottoposte a forze di attrazione, o *forze di coesione*, dovute alle cariche elettriche dei protoni e degli elettroni. Il moto incessante tende invece ad allontanare le particelle le une dalle altre: la loro velocità, e quindi la loro energia cinetica, aumenta con l'aumentare della temperatura. Una sostanza, secondo la temperatura e la pressione, può presentarsi allo stato solido, liquido o gassoso.

Nelle sostanze allo *stato solido* le forze di coesione prevalgono sull'energia cinetica, le particelle sono vicine ed ognuna si limita a vibrare intorno a un punto. I solidi possiedono un volume e una forma definita. Nelle sostanze allo *stato liquido* l'energia cinetica è maggiore, le forze di coesione più deboli, le particelle rimangono vicine ma possono scorrere liberamente le une sulle altre. I liquidi possiedono un volume definito ma una forma indefinita. Nelle sostanze allo *stato gassoso*, l'energia cinetica è tanto forte da vincere le forze di coesione e le particelle possono vagare liberamente in tutto lo spazio a loro disposizione. Il volume e la forma di un gas sono indefiniti.

A temperature molto alte (> 5 000 °C) gli atomi dei gas si scindono in elettroni e nuclei «nudi»: si parla in questo caso di materia allo stato di *plasma*. Così ad esempio, la temperatura superficiale delle stelle, costituite da plasma, è compresa tra 3000 K e 30 000 K (per il Sole è stimata 5 800 K). Negli studi sulla fusione nucleare, come vedremo, si ottengono plasmi a temperature di milioni di gradi, tali da vaporizzare qualsiasi contenitore materiale. Essendo costituito da particelle elettricamente cariche, è possibile imprigionare il plasma in un intenso campo magnetico.

Per passare dallo stato solido allo stato liquido e da questo allo stato gassoso, una sostanza richiede energia per vincere le forze di coesione; bisogna cioè compiere un lavoro per allontanare le particelle; nei passaggi inversi gas $\rightarrow$ liquido $\rightarrow$ solido si libera energia, corrispondente al lavoro prodotto delle forze di coesione, mentre le particelle si avvicinano.

I gas sono costituiti da molecole (ad eccezione dei gas nobili, costituiti da atomi) in movimento incessante, disordinato; non possiedono volume proprio ma quello del recipiente che li contiene, nel quale tendono a diffondere occupando tutto lo spazio disponibile.

Per convenzione, un gas si considera *in condizioni normali* (c.n., o STP, *standard temperature and pressure*) quando si trova alla temperatura di 273 K (0 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm ovvero 760 torr). Il volume di un gas in c.n. si indica anche ponendo una *n* in pedice al simbolo dell'unità di misura (l_n, ml_n, m^3_n, ecc.).

14.2. Legge di Graham

D. Alla temperatura ambiente la velocità media delle molecole dei gas è compresa tra 300 m/s e 500 m/s. Il numero di collisioni, per una molecola di idrogeno, è dell'ordine di 10^{10} al secondo.

Nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, le velocità v_1 e v_2 alle quali due gas effondono da un forellino o da una parete porosa sono inversamente proporzionali alle radici quadrate delle loro masse molari M_1 e M_2 E' questa la *legge di Graham* (Thomas Graham, chimico scozzese, 1805-1869).

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$$

R. Toh, come mai?

D. Consideriamo due gas di massa molare M_1 e M_2; alla stessa temperatura, l'energia cinetica di due gas è la stessa, per cui $E_c = M_1 v_1^2/2 = M_2 v_2^2/2$, dove v_1 è la velocità media delle molecole del primo gas e v_2 quella del secondo. Di conseguenza, $v_1^2 : v_2^2 = M_2 : M_1$ e quindi $v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$.

Esempio. Calcoliamo la velocità di effusione (v_1) dell' ammoniaca ($M_1 = 17$) rispetto alla velocità di effusione v_2 dell' acido cloridrico ($M_2 = 36{,}5$)

$$v_1 : v_2 = \sqrt{36{,}5} : \sqrt{17} \qquad v_1 = 1{,}46\, v_2$$

R. Ho sentito parlare di gas ideali. Di quali gas si tratta?

D. I *gas ideali*, come dice il nome, non esistono poiché si presuppone che le sue molecole non possiedano un volume e non si influenzino reciprocamente. Si considera ideale un gas costituito da particelle tanto piccole che il loro volume risulta trascurabile rispetto allo spazio occupato dal gas, e tanto lontane tra loro da non influenzarsi reciprocamente. Un gas, di conseguenza, tanto più si avvicina allo stato ideale quanto più bassa è la pressione e quanto più alta è la temperatura. Si possono considerare ideali, *in condizioni normali*, con buona approssimazione, idrogeno, elio, ossigeno, azoto, neo, argo, cripto, fluoro, ossido di carbonio, ossido di azoto e metano, aventi temperatura critica (incontreremo il concetto più avanti) molto bassa.

I *gas reali* sono costituiti da particelle che possiedono un sia pur piccolissimo volume, ma non trascurabile; inoltre, tra le particelle che lo compongono si stabiliscono forze di attrazione e repulsione pure non trascurabili. I gas ideali obbediscono a leggi scoperte nel XIX secolo, che legano quattro parametri di un gas: *volume, pressione, temperatura, numero di moli.*

14.3. Legge di Boyle-Mariotte

D. «Per un gas ideale, se la *temperatura* viene mantenuta *costante*, ad un aumento della pressione corrisponde una proporzionale diminuzione del volume» E' questa una legge scoperta dal chimico inglese Robert Boyle (1627-1691) e confermata da Edmé Mariotte, (fisico e fisiologo francese, 1620-1684) per cui è detta *legge di Boyle-Mariotte*

$$V_1 : V_2 = p_2 : p_1$$

V_1 e p_1 sono il volume e pressione del gas prima della trasformazione; V_2 e p_2, il volume e pressione del gas dopo la trasformazione.

24 l di un gas si trovano alla pressione di 18 atm. Calcoli la pressione esercitata dal gas (considerato ideale) se il volume viene ridotto a 12 l e la temperatura rimane invariata.

R. Poichè il volume viene dimezzato, essendo volumi e pressioni inversamente proporzionali, la pressione raddoppia, diventando 36 atm.

D. Si è mai chiesto perchè occorre un certo sforzo per ridurre a metà il volume di aria contenuta in una siringa da 5 ml chiusa, uno sforzo ancora maggiore per ridurre il volume di aria a 1 ml ed è impossibile spingere il pistone sino in fondo senza provocare lo scoppio?

R. Ora sono in grado di rispondere; dalla legge di Boyle-Mariotte si deduce che per ridurre il volume dell'aria a 2,5 ml occorre esercitare sul pistone una pressione di 2 atm; per ridurre il volume a 1 ml la pressione necessaria sale a 5 atm. Spingendo con forza il pistone il volume di aria diminuisce fortemente e la pressione diventa tanto alta da provocare la rottura della siringa.

D. Un'altra domanda. L'ossigeno si commercia in bombole da 40 l, alla pressione di 160 atm. Calcoli quanti metri cubi di gas si ottengono scaricando una di queste bombole alla pressione atmosferica (1 atm), supponendo che la temperatura rimanga costante.

R. Facile, ponendo V_1 = 40 l, p_1 = 160 atm, V_2 = x, p_2 = 160 atm

40 l : x l = 1 atm : 160 atm $\qquad x$ = 6 400 l = 6,4 m^3

14.4. Prima legge di Volta-Gay-Lussac

D. «Per un gas ideale, se la *pressione* viene mantenuta *costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento del volume» E' questa una legge attribuita a Joseph-Louis Gay-Lussac, chimico francese (1778-1850) ma scoperta prima da Alessandro Volta (1745-1827); chiunque può visionare le fotografie dei documenti originali nel museo eretto dai Comaschi in onore del loro grande concittadino.

$$V_1 : V_2 = T_1 : T_2$$

V_1 e T_1 sono il volume e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione; V_2 e T_2 il volume e temperatura assoluta del gas dopo la trasformazione.

Una certa massa di idrogeno, alla temperatura di 20 °C, occupa il volume di 560 ml. Calcoli il volume occupato dal gas se la temperatura viene innalzata a 90 °C mentre la pressione rimane costante.

R. 560 ml : x ml = (273 + 20) K : (273 + 90) K
x = 694 ml a 90 °C.

D. Ora calcoli il lavoro prodotto da 5 l un gas, riscaldati da 20 °C a 70 °C, alla pressione costante di 3 atm.

R. 5 l : x l = (273 + 20) K : (273 + 70) K x = 5,8 l
5,8 - 5 = 0,8 l (aumento di volume)
$L = p\,\Delta V = (101\,325 \times 3)\ \text{Pa} \times 0{,}0008\ \text{m}^3 = 243\ \text{J}$

14.5. Seconda legge di Volta-Gay-Lussac.

D. «Per un gas ideale, se il *volume* viene mantenuto *costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento della pressione». E' questa la *2° legge di Volta-Gay-Lussac*

$$p_1 : p_2 = T_1 : T_2$$

p_1 e T_1, sono la pressione e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione; p_2 e T_2 la pressione e temperatura assoluta dal gas dopo la trasformazione.

In una bomboletta di azoto la pressione, alla temperatura di 18 °C, è 10 atm. Sulla bomboletta appare l'avvertenza: «Pressione massima 10 atm - Mantenere a temperature inferiori a 50 °C». E' pericoloso riscaldare la bomboletta a 80 °C?

R. 10 atm : x atm = (273 + 18) K : (273 + 80) K

$x \approx 12$ atm, superiore alla pressione massima consentita: pericolo.

D. Un'autoclave contiene un gas esercitante, alla temperatura di 20 °C, una pressione di 0,3 MPa ed è dotato di valvola di sicurezza che si apre quando la pressione raggiunge 0,6 MPa. Calcoli la temperatura alla quale si apre la valvola.

R. 0,3 MPa : 0,6 MPa = (273 + 20) K : (273 + x) K

x = 586 K = 586 - 273 = 313 °C

14.6. Equazione generale dei gas

D. E' una equazione in cui compaiono tre parametri del gas: volume, pressione e temperatura

$p_1 \ V_1 \ / T_1 = p_2 \ V_2 \ / T_2$

R. Come è stata ricavata questa equazione?

D. Consideri un volume V_1 di un gas, alla temperatura T_1 ed alla pressione p_1. Portando il gas ad una temperatura T_2 a pressione costante, il volume diventi, ad esempio, $V_{1'}$; per la 1a legge di Volta-Gay-Lussac $V_1 : V_{1'} = T_1 : T_2$, da cui $V_{1'} = V_1 \ T_2 \ / T_1$ (1). Se ora si porta $V_{1'}$, a temperatura costante, da una pressione p_1 ad una pressione p_2, per la legge di Boyle di ha $V_{1'} : V_2 = p_2 : p_1$. Sostituendo $V_{1'}$ con il suo valore dato dalla (1) si ha $V_1 \ T_2 \ / T_1 : V_2 = p_2 : p_1$, da cui si ricava l'equazione generale dei gas ideali.

A lei, ora: 43 ml di idrogeno sono stati misurati alla temperatura di 19 °C ed alla pressione di 758 torr; calcoli il volume del gas in condizioni normali (a 0 °C e 760 torr).

R. Indicando con V_1 il volume in c.n, con p_1 la pressione normale (1 atm = 760 torr) e con T_1 la temperatura normale (273 K = 0 °C) si ha

p_1 = 760 torr $V_1 = x$ T_1 = 273 K
p_2 = 758 torr V_2 = 43 ml T_2 = 273 + 19 = 292 K

$$x = \frac{p_2 \ v_2 \ T_1}{p_1 \ T_2} = \frac{758 \text{ torr} \times 43 \text{ ml} \times 273 \text{ K}}{760 \text{ torr} \times 292 \text{ K}} = 40{,}1 \text{ ml}_n$$

14.7. Legge di Avogadro

D. Da esperienze eseguite da Gay-Lussac risulta che quando due gas reagiscono formando un altro gas, i volumi dei reagenti e del prodotto,

nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono tra loro in rapporti semplici. Secondo una intuizione di Avogadro, ciò si verifica perchè «*Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole*» E' questa la celebre *ipotesi*, poi diventata *legge*, di Amedeo Avogadro.

Dalla legge di Avogadro deriva che uno stesso numero di particelle di gas diversi occupa, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, uno stesso volume. Quindi, 1 mol di qualsiasi gas ideale (contenente, come sappiamo, lo stesso numero di particelle, $6 \cdot 10^{23}$) occupa uno stesso volume. Tale volume, detto *volume molare dei gas ideali*, è $V_m = 22{,}413\ 83\ l_n$.

Per i gas reali, il volume molare è compreso tra 22,430 l_n (idrogeno) e 21,889 l_n (diossido di zolfo); nei calcoli stechiometrici si arrotonda a 22,4 l_n.

Provi a calcolare la massa di 5 l_n di ossigeno sapendo che 1 l_n di ossigeno ha la massa di 1,429 g.

R. Beh, è $(5 \times 1{,}249) = 7{,}14$ g

D. Ebbene, la massa di un determinato volume di gas si può anche calcolare *ignorando la sua densità* ma ricordando soltanto che una mole di qualsiasi gas occupa 22,4 l_n.

Esempio. Per calcolare la massa di 5 l_n di ossigeno ($O_2 = 32$) senza conoscere la sua densità basterà fare

$$5\ l_n \ \frac{32\ g}{22{,}4\ l_n} = 7{,}14\ g$$

Calcoli ora quante moli e quante molecole sono contenute in un litro di qualsiasi gas in c.n.

R. $1\ l_n \ \frac{1\ mol}{22{,}4\ l_n} = 0{,}045\ mol$ $\qquad$ $1\ l_n \ \frac{6 \cdot 10^{23}\ molecole}{22{,}4\ l_n} = 2{,}7 \cdot 10^{22}\ molecole$

D. Risponda ora ai seguenti QSM.

1) Le masse m_1 e m_2 rispettivamente di uguali volumi di idrogeno e di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono: a) $m_1 > m_2$; b) $m_1 = m_2$; c) $m_1 < m_2$.
2) I volumi V_1 e V_2 occupati rispettivamente da 5 mol di idrogeno e da 5 mol di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono: a) $V_1 > V_2$; b) $V_1 = V_2$; c) $V_1 < V_2$.
3) Nella reazione $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, dopo aver riportato il sistema nelle condizioni iniziali di temperatura e pressione, il volume: a) Risulta raddoppiato; b) Non è variato; c) Risulta dimezzato.
4) Il numero di molecole contenute rispettivamente in 3 mol di ossigeno e in 3 mol di ozono è: a) Il medesimo; b) E' diverso.
5) Il numero di molecole contenute in 1 g di cloro e in 1 g di fluoro, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione è: a) Il medesimo; b) E' diverso.

R. 1) La risposta è c) essendo l'ossigeno più pesante dell' idrogeno. 2) La risposta è b) per la legge di Avogadro. 3) La risposta è b) non essendo variato il numero delle moli. 4) La risposta è a), $6 \cdot 10^{23}$ molecole. 5) La risposta è b); i due gas hanno masse molecolari diverse.

14.8. Determinazione della massa atomica di un gas

D. Non si è mai chiesto come sia stato possibile determinare le masse atomiche relative degli elementi ... non esistendo bilance in grado di pesare gli atomi? Ebbene, le prime determinazioni delle masse atomiche relative all'idrogeno di alcuni elementi furono eseguite applicando la legge di Avogadro. Per capire le faccio un esempio banale.

Si possiedono un sacco di fagioli perfettamente uguali tra loro e un sacco di piselli perfettamente uguali tra loro. Si vuole determinare quanto pesa un fagiolo più di un pisello senza disporre di una bilancia capace di misurare la massa di un fagiolo e la massa di un pisello. E' però possibile agire per via indiretta ponendo in due recipienti un uguale numero *n* di fagioli e di piselli e pesarli. Sia

$$\frac{\text{240 g (massa di } n \text{ fagioli)}}{\text{200 g (massa di } n \text{ piselli)}} = 1{,}2$$

Il rapporto 1,2 rappresenta quante volte *n* fagioli pesano più di *n* piselli ma anche quante volte *un* fagiolo pesa più di *un* pisello.

La massa di 2 l di idrogeno, ad una certa temperatura e ad una certa pressione, risulta essere 0,16 g. La massa di 2 l di elio, nelle stesse condizioni, risulta essere 0,32 g.

$$\frac{0{,}32\ \text{g}\ \text{(massa di 2 l di elio, contenente } n \text{ molecole di elio)}}{0{,}16\ \text{g}\ \text{(massa di 2 l di idrogeno, contenente lo stesso numero } n \text{ di molecole)}} = 2$$

Dunque, la massa di una molecola di elio è *doppia* di quella di una molecola di idrogeno. Ora, poichè le molecole di elio sono monoatomiche (He) e quelle di idrogeno biatomiche (H_2), un atomo di elio pesa il *quadruplo* di un atomo di idrogeno. La massa atomica relativa all'idrogeno dell'elio è 4.

Ora, provi lei a calcolare la massa atomica, relativa all'idrogeno, dell'azoto, partendo da questi dati: la massa di 5 l di idrogeno, ad una certa temperatura e pressione, è 0,45 g e quella di un uguale volume di azoto, nelle stesse condizioni, è 6,25 g.

D. Dal rapporto

$$\frac{6{,}25\ \text{g}\ \text{(massa di 5 l di azoto, contenente } n \text{ molecole di azoto)}}{0{,}45\ \text{g}\ \text{(massa di 5 l di idrogeno, contenente lo stesso numero } n \text{ di molecole)}} \approx 14$$

si deduce che una molecola di azoto (N_2) ha una massa circa 14 volte più grande di quella di una molecola di idrogeno (H_2). Quindi, essendo entrambi i gas biatomici, la massa di un atomo di azoto è circa 14 volte più grande di quella di un atomo di idrogeno.

14.9. Equazione di stato dei gas ideali

D. In questa equazione compaiono cinque parametri del gas: *volume, pressione, temperatura, massa e massa molare*; per una mole di gas si ha

$$p\,V = R\,T$$

Per un certo numero di moli n di gas si ha

$$\boldsymbol{p\,V = n\,R\,T}$$

dove R è una costante chiamata *costante universale dei gas.*

R. Come si è giunti alla equazione di stato dei gas ideali?

D. L'equazione generale dei gas ($p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$) può essere scritta nella forma

$$p V = (p_0 V_0 / T_0) T$$

dove V è il volume del gas ad una temperatura T ed a una pressione p mentre V_0 è il volume in condizioni normali, cioè alla temperatura standard T_0 e alla pressione standard p_0 .

Per la legge di Avogadro, riferita a 1 mol di gas in c.n., il rapporto

$$\frac{p_0 \; V_0}{T_0} = \text{cost} = R$$

Il valore numerico della costante R dipende dalle unità adottate nella misura del volume e della pressione del gas.

* Quando il volume è espresso in *litri* e la pressione in *kilopascal*

$$R = 22{,}4 \text{ l} \times 101{,}325 \text{ kPa} / 273 \text{ K} \approx 8{,}31 \text{ l·kPa/K·mol}$$

* Quando il volume è espresso in *litri* e la pressione in *atmosfere*

$$R = 22{,}4 \text{ l } 1 \times 1 \text{ atm} / 273 \text{ K} \approx 0{,}082 \text{ l·atm/K·mol}$$

Facciamo un altro passo avanti. Il numero di moli n di una sostanza si ricava dividendo la massa m per la massa molare M ($n = m/M$) per cui l'equazione di stato dei gas si può scrivere anche nella forma

$$p V = \frac{m}{M} R \; T$$

che è la più utile per i calcoli sui gas.

Calcoli la massa di 0,5 m^3 di cloro (Cl_2 = 71) alla temperatura di 20 °C ed alla pressione di 100 kPa.

R. $$m = \frac{p\,V\,M}{RT} = \frac{100\ \text{kPa} \times 500\ \text{l} \times 71}{8{,}31\ (273 + 20)\ \text{K}} = 1458\ \text{g} = 1{,}458\ \text{kg}$$

D. Ora calcoli il volume occupato da 50 g di azoto (N_2 = 28) alla temperatura di 15 °C ed alla pressione di 1497 torr.

R. Facile: risolvo l'equazione di stato dei gas rispetto a V

$V = g\,R\,T / M\,P$ = 50 g × 0,082 (273 + 15) / 28 (1497 / 760) atm = 21,4 l

14.10. Densità gassosa relativa

D. Per la lontananza delle molecole la densità dei gas è molto bassa.

Esempi. L' idrogeno è il gas più leggero; 1 l_n di idrogeno ha la massa di 0,089 g; l'elio è più pesante (d = 0,177 g/l); ancora più pesanti sono il metano (d = 0,716 g/l), l'azoto (d = 1,251 g/l), l'ossigeno (d = 1,429 g/l); il diossido di carbonio è particolarmente pesante (d = 1,977 g/l).

Per dimostrare l'alta densità del diossido di carbonio, per i miei studenti eseguivo una semplice esperienza accendendo tre candele di lunghezza variabile, fissate sul fondo di un grosso bicchiere. Inviando CO_2 alla base del bicchiere, per mezzo di un tubetto di vetro, era possibile osservare le candele spegnersi l'una dopo l'altra, a cominciare dalla più corta.

La densità dell'aria secca è d = 1,293 g/l.

La *densità relativa* (d_r) di un gas è il rapporto tra la densità del gas e quella di un gas campione.

Calcoli le densità, relative all'aria, dell'idrogeno (H_2) e del diossido di carbonio (CO_2).

R. Per H_2, 0,089g/l / 1,293 g/l = 0,069; per CO_2, 1,977 g/l / 1,293 g/l = 1.53.

D. La *densità gassosa relativa* è anche il rapporto tra la massa m_1 di un certo volume di gas e la massa m_2 di un eguale volume di gas campione, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Tale rapporto è uguale a quello esistente tra le masse molari M_1 del gas e M_2 del gas campione

$d_r = m_1 : m_2 = M_1 : M_2$ da cui $M_1 = d_r\ M_2$

R. Perché?

D. Dimentica la legge di Avogadro? Il volume del gas e l'uguale volume del gas campione, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole n. Ora, poichè le masse m_1 e m_2 dei due gas sono il prodotto del numero di moli n per le rispettive masse molari M_1 e M_2 si ha

$d_r = m_1 : m_2 = n\ M_1 : n\ M_2$ da cui $d_r = M_1 / M_2$

Ne deriva che, misurando la densità relativa di un gas rispetto ad un gas standard è possibile calcolare la massa molare relativa del gas.

Esempio. Sapendo che la densità relativa di un gas rispetto all'ossigeno ($O_2 = 32$) è 0,875 si può facilmente calcolare la massa molare del gas

$M_{gas} = d_r \times M_{oss.} = 0{,}875 \times 32 = 28$ g

Un gas contiene 88 % di C e 11,8 % di H e la sua densità rispetto all'aria è 2,34. Trovi la formula del gas. La massa molare relativa media dell'aria è 29.

R. Calcolo anzitutto la formula minima:
88 / 12 = 7,33 11,8 / 1 = 11,8 7,33 / 7,33 = 1 11,8 / 7,33 = 1,6
Formula minima: $C_1H_{1,6}$ = 13,6.
Ora calcolo la massa del gas: $M = 2{,}34 \times 29 = 67{,}8$ (multiplo di 13,6)
67,8 / 13,6 = 4,98 ≈ 5 Formula vera: C_5H_8

14.11. Calcoli sulle reazioni chimiche tra gas

D. Quando *tanto i reagenti quanto i prodotti della reazione sono gassosi* e si possono considerare, approssimando, in condizioni normali (alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atm), il calcolo è immediato: per la legge di Avogadro, il rapporto stechiometrico *tra le moli* è anche è il rapporto stechiometrico *tra i volumi.*

Esempio. La reazione

CH_4	+	$2O_2$	→	CO_2	+	$2H_2O$	ci informa che
1 mol	+	2 mol	→	1 mol	+	2 mol	ma anche che
1 volume	**+**	**2 volumi**	**→**	**1 volume**	**+**	**2 volumi**	

Quindi, 1 m^3 di metano richiede, per bruciare, 2 m^3 di ossigeno e nella reazione vengono prodotti 1 m^3 di diossido di carbonio e 2 m^3 di vapor d'acqua.

Calcoli quanti litri di ossigeno occorrono per la combustione di 300 l di gas butano (C_4H_{10}); i prodotti della reazione sono diossido di carbonio e vapor d'acqua.

R. La reazione è $C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$, per cui, per la combustione di 300 l di butano occorrono (300 l × 6,5) = 1950 l di ossigeno.

D. Risponda ora alla domanda: da 25 m^3 una miscela gassosa contenente l'80 % di acido solfidrico si vuole ottenere zolfo per combustione parziale secondo la reazione $H_2S + 0{,}5O_2 \rightarrow S + H_2O$. Calcoli il volume di aria necessario (contenente 1/5 di ossigeno).

R. La miscela gassosa contiene l'80 % di 25 m^3 = 20 m^3 di H_2S; per 20 m^3 di H_2S occorrono 10 m^3 di ossigeno e quindi 5 × 10 = 50 m^3 di aria.

14.12. Calcoli sulle reazioni chimiche in cui intervengono gas

D. Quando i gas possono essere considerati, approssimando, in condizioni normali, la massa molare del gas può essere sostituita con il volume molare.

Calcoli quanti litri di idrogeno sono necessari per ridurre 10 g di ossido di rame a rame secondo la reazione: $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ (CuO = 79,5).

$$\textbf{R.}\quad 10\text{ g CuO}\ \frac{1\text{ mol }H_2}{1\text{ mol CuO}} = 10\text{ g}\ \frac{22,4\text{ l}}{79,5\text{ g}} = 2,8\text{ l di }H_2$$

D. Un tempo, i palloni aerostatici si riempivano con idrogeno prodotto sul posto da trucioli di ferro e acido cloridrico. Calcoli i kilogrammi di trucioli di ferro necessari per gonfiare un pallone da 400 m^3. La reazione è $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ (Fe = 56).

$$\textbf{R.}\quad 400\text{ m}^3\ H_2\ \frac{1\text{ kmol Fe}}{1\text{ kmol }H_2} = 400\text{ m}^3\ \frac{56\text{ kg}}{22,4\text{ m}^3} = 1000\text{ kg} = 1\text{ t di Fe}$$

D. Quando il gas non si trova in condizioni normali, e la precisione delle misurazioni richiede che se ne tenga conto, i calcoli sono più lunghi dei precedenti (non più complessi!). Si possono seguire due strade.

* Calcolare il volume del gas in c.n. applicando l'equazione generale dei gas.

* Calcolare la massa del gas applicando l'equazione di stato dei gas.

Esempio. Una certa quantità di una miscela contenente magnesio carbonato ($MgCO_3$ = 84,3) e sostanze inerti, trattata con acido solforico diluito, ha sviluppato 26 ml di diossido di carbonio (CO_2 = 44), misurati a 18 °C e a 98 kPa. Quanti grammi di magnesio carbonato sono presenti nella miscela? Avviene la reazione: $MgCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2$.

1° metodo. Calcoliamo il volume di CO_2 in condizioni normali

$$V_0 = \frac{p\,V\,T_0}{p_0\,T} = \frac{98\text{ kPa} \times 0,026\text{ l} \times 273\text{ K}}{101,3\text{ kPa}\ (273+18)\text{ K}} = 0,023\text{ l}_n\ CO_2$$

1 mol di $MgCO_3$ sviluppa 1 mol di CO_2 ovvero 22,4 l_n per cui

$$0,023\text{ l}_n\ CO_2\ \frac{1\text{ mol }MgCO_3}{22,4\text{ l}_n\ CO_2} = 0,023\text{ l}_n\ \frac{84,3\text{ g}}{22,4\ \text{l}_n} = 0,086\text{ g }MgCO_3$$

2° metodo. Calcoliamo la massa di CO_2.

$$m = \frac{p\,V\,M}{R\,T/} = \frac{98\ \text{kPa} \times 0{,}026\ \text{l} \times 44}{8{,}31\ (273+18)\ \text{K}} = 0{,}046\ \text{g}\ CO_2$$

1 mol di $MgCO_3$ sviluppa 1 mol di CO_2 ovvero 44 g per cui

$$0{,}046\ \text{g}\ CO_2 \frac{1\ \text{mol}\ MgCO_3}{1\ \text{mol}\ CO_2} = 0{,}046\ \text{g} \frac{84{,}3\ \text{g}}{44\ \text{g}} = 0{,}88\ \text{g}\ MgCO_3$$

$m = p\,V\,M\ /\ R\,T = 98\ \text{kPa} \times 0{,}26\ \text{l} \times 44\ /\ 8{,}31\ (273+18)\ \text{K} = 0{,}046\ \text{g}\ CO_2$

1 mol di $MgCO_3$ sviluppa 1 mol di CO_2 ovvero 44 g per cui

$0{,}046\ \text{g}\ CO_2 \times 1\ \text{mol}\ MgCO_3\ /\ 1\ \text{mol}\ CO_2 = 0046\ \text{g} \times 84{,}3\ \text{g}\ /\ 44\ \text{g} = 0{,}088\ \text{g}\ MgCO_3$

14.13. Calori specifici dei gas

D. Il calore specifico c di una sostanza, come abbiamo visto, è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 K la temperatura di una quantità unitaria di sostanza. Quando le trasformazioni coinvolgono soltanto sostanze solide o liquide, gli effetti termici a pressione costante e a volume costante sono quasi coincidenti. Ricordiamoci che

* In una trasformazione *isocora* (a volume costante), $L = 0$ ed il calore assorbito (o ceduto) dal sistema si traduce in un aumento (o in una diminuzione) dell' energia interna, per cui $\Delta U = Q_p$.

* In una trasformazione *isobara* (a pressione costante) il sistema può produrre lavoro o l'intorno può compiere un lavoro sul sistema, per cui $\Delta U = Q_p + L$ e per un gas $\Delta U = Q_p + p\,\Delta V$.

Per un gas ideale il calore specifico a pressione costante (c_p) è quindi maggiore del calore specifico a volume costante (c_V)

$$c_p = c_V + L \quad \text{ovvero} \quad c_p = c_V + p\,\Delta\,V \quad \text{ovvero} \quad c_p = c_V + R$$

Alla temperatura ambiente, il rapporto $\gamma = c_p/c_V$ è una costante; per i gas monoatomici, $\gamma = 1{,}67$ e per i gas biatomici $\gamma = 1{,}40$.

14.14. Gas reali

D. Le leggi dei gas sono valide per i gas ideali; i gas reali presentano deviazioni (piccole a pressioni relativamente basse e temperature relativamente alte) per due motivi:

* Le molecole non sono punti matematici ma possiedono un volume proprio; il vero volume V del gas è $(V - b)$, dove b è una costante, caratteristica per ogni gas, chiamata *covolume*.

* Le molecole dei gas non si trovano a distanze tali in cui non possono influenzarsi a vicenda; tra le molecole di un gas reale si esercitano forze di attrazione. La vera pressione p del gas è $(p + a/V^2)$, dove a è una costante caratteristica per ogni gas.

R. Le molecole dei gas, per la carica elettrica di uguale segno dei loro elettroni periferici non dovrebbero respingersi?

D. Me l'aspettavo. Tra le molecole dei gas, apolari, si stabiliscono legami molto deboli, detti *legami di van der Waals* (Johannes Diderik van der Waals, chimico olandese, 1837-1923). Ciò è possibile perchè la simmetria delle cariche elettriche in una molecola apolare è di carattere statistico; in realtà, in un certo momento gli elettroni sono addensati in una zona perinucleare e un istante dopo in un'altra. Si crea così una polarità variabile nel tempo, un *dipolo temporaneo*: lo stabilirsi di legami di van der Waals persino tra gli atomi dei gas nobili si attribuisce alla formazione di questi dipoli istantanei. Proseguiamo.

In un diagramma che riporta le variazioni, ad una determinata temperatura, del prodotto pV al variare della pressione p:

* Per i gas ideali le rette (*isoterme,* una per ogni temperatura) sono parallele all'asse delle ascisse, essendo pV = cost (legge di Boyle).

* Per i gas reali il prodotto pV non è costante come vorrebbe la legge di Boyle le isoterme presentano un minimo. Aumentando la pressione, dapprima il prodotto pV diminuisce e poi aumenta. La temperatura alla quale si presenta questa inversione di tendenza (*temperatura di Boyle*) dipende dalla natura del gas. Per l'idrogeno, l'elio e il neo la temperatura di Boyle è bassissima.

Esempio. A 4 °C, per il diossido di carbonio, sino a circa 100 atm ad un aumento della pressione corrisponde una diminuzione del prodotto pV: predominano l'effetto dell'attrazione intramolecolare e la diminuzione di volume è *maggiore* di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale. Da circa 100 atm in su, ad un aumento della pressione corrisponde un aumento del prodotto pV perchè l'influenza del covolume diventa sensibile; la diminuzione di volume è sempre più alta di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale ma minore di quella che si verifica a pressioni più basse in valore assoluto. A circa 600 atm le due cause della deviazione si compensano ed il gas, pur non essendo per nulla un gas ideale, si comporta come se lo fosse. Oltre 600 atm l'effetto del covolume è predominante e ad un aumento della pressione corrisponde un aumento del prodotto pV. La diminuzione di volume è *minore* di quella che si avrebbe se il gas fosse ideale.

14.15. Equazione di van der Waals

D. E' l'equazione di stato dei gas ideali corretta per i gas reali; $p\ V = R\ T$ diventa

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \qquad \text{da cui} \qquad p = \frac{R\ T}{(V - b) - a / V^2}$$

dove a e b sono costanti che dipendono dalla natura del gas. La costante b, detta *covolume*, è il volume occupato dalle masse molecolari del gas. Infatti, quando si comprime un gas varia soltanto il volume dello spazio compreso tra le molecole: il vero volume sul quale si esercita la pressione è $V - b$.

Esempi. Per l'elio, $a = 0{,}00345$ e $b = 23{,}7$; per l'idrogeno, $a = 0{,}02472$ e $b = 26{,}6$; per il diossido di carbonio, $a = 0{,}3439$ e $b = 42{,}7$; per il cloro, $a = 0{,}6577$ e $b = 56{,}2$.

14.16. Effetto Joule-Thompson

D. L' *effetto Joule-Thompson* è la variazione (aumento o diminuzione) della temperatura di un gas reale quando viene espanso adiabaticamente da una pressione p_1 elevata ad una pressione p_2 bassa. Dalla equazione di van der Waals (una equazione di terzo grado quando si deve calcolare il volume del gas) attraverso complessi procedimenti matematici si può calcolare questa variazione di temperatura. La

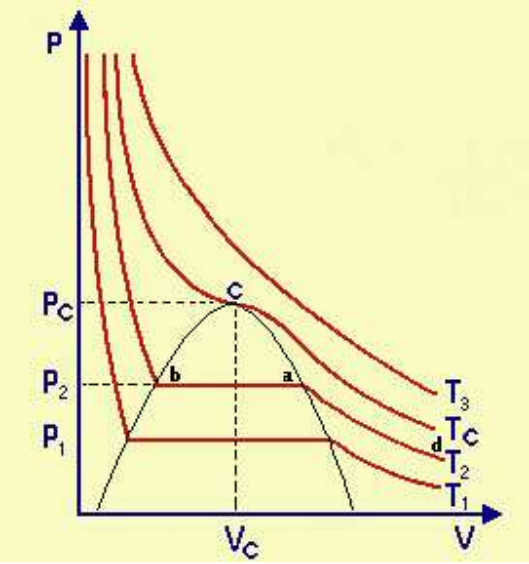
temperatura del gas diminuisce quando la temperatura iniziale è al disotto di una temperatura, detta *temperatura di inversione*, caratteristica del gas; aumenta nel caso contrario. Così ad esempio, le *temperature di inversione* del diossido di carbonio, dell'ossigeno e dell'idrogeno sono rispettivamente 1779 °C, 491 °C e - 80 °C. Dall'equazione di van der Waals si è calcolato che, quando si considera un abbassamento di pressione di 1 atm partendo da 0°C, il diossido di carbonio si *raffredda* di 0,76 °C, l'ossigeno si *raffredda* di 0,31 °C mentre l'idrogeno si *riscalda* di 0,03 °C.

14.17. Curve di Andrews

M. Le curve dovute a Thomas Andrews, fisico irlandese (1813-1885) sono isoterme che evidenziano la variazione del volume di un gas reale in funzione della pressione, a varie temperature. Una di esse presenta un punto di flesso, detto *punto critico*, a cui corrispondono una *temperatura critica* ed una *pressione critica*, caratteristiche per ogni gas.

La *temperatura critica* (t_c) di un gas è la temperatura al disopra della quale l'energia cinetica delle molecole del gas è ancora tanto elevata da impedire le attrazioni intermolecolari. Soltanto al disotto di questa temperatura è possibile liquefare il gas.

Esempio. Osserviamo le isoterme T_1, T_2, T_c. Partendo dal basso a destra notiamo che, aumentando la pressione, il volume diminuisce ma ad un certo punto, malgrado il volume continui a diminuire la pressione non aumenta; durante questo intervallo il gas sta diventando liquido e soltanto quando tutta la massa del gas è liquefatta la pressione riprende a salire. A queste pressioni il volume diminuisce leggermente perchè i liquidi sono praticamente incompressibili. Nei tratti orizzontali coesistono la fase liquida e la fase gassosa. Nelle isoterme a temperature superiori, il tratto orizzontale si riduce sempre più fino a che, per l'isoterma T_c, si riduce ad un punto C, il punto critico. A temperature superiori a *Tc*, a cui corrisponde un volume critico *Vc*, non è più possibile liquefare il gas, anche esercitando enormi pressioni (curva T_3).



Hanno temperatura critica superiore alla temperatura ambiente: diossido di zolfo (157,8 °C); ammoniaca (132,4 °C); diossido di carbonio (31,1 °C).

Hanno temperatura critica molto inferiore alla temperatura ambiente: metano (- 82,5 °C); ossigeno (- 118,8 °C); monossido di carbonio (- 140 °C); azoto (- 147,1 °C); idrogeno (- 239,9 °C); elio (- 267,9 °C).

14.18. Condensazione e liquefazione

D. Le sostanze allo stato gassoso ma che, nelle ordinarie temperature e pressioni, si presentano liquide o solide, sono dette *vapori* mentre il termine *gas* è riservato alle sostanze gassose a temperatura e pressione ambiente.

La trasformazione da vapore a liquido si chiama *condensazione,* da vapore a solido *brinamento,* da gas a liquido, *liquefazione*. In queste trasformazioni le molecole del gas o del vapore devono avvicinarsi affinchè possano stabilirsi tra loro legami dovuti a forze di attrazione che si manifestano soltanto quando la distanza tra le particelle è piccola.

Il *gas d'acqua* è, nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione, acqua allo stato gassoso?

R. Sembrerebbe…

D. E invece no. Era una domanda trabocchetto; gas d'acqua non è sinonimo di vapore d'acqua ma è una miscela di monossido di carbonio e idrogeno usata come combustibile. Si dirà quindi vapore di iodio (e non gas di iodio), gas ossigeno (e non vapore di ossigeno) condensazione (e non liquefazione) del vapor d'acqua, liquefazione (e non condensazione) dell'aria, ecc.

* Per condensare un vapore è sufficiente raffreddarlo, alla pressione ambiente.

* Per liquefare un gas avente temperatura critica superiore alla temperatura ambiente, è sufficiente raffreddarlo sotto modeste pressioni.

* Per liquefare un gas avente temperatura critica molto bassa, notevolmente sotto lo zero Celsius, è necessario avvicinare le sue molecole mediante forte compressione e diminuire la loro velocità diminuendo fortemente la temperatura; ciò si realizza in vari modi. Così ad esempio, nella *macchina di Linde* il gas viene fortemente compresso, si riscalda, viene riportato alla temperatura iniziale in un refrigerante, passa in uno scambiatore di calore, viene bruscamente espanso e si raffredda per l'effetto Joule-Thompson. Il gas raffreddato passa nello scambiatore di calore dove raffredda del nuovo gas in arrivo. Il gas uscente dallo scambiatore viene di nuovo compresso, raffreddato ed espanso per un certo numero di volte, fino a che, raggiunta una temperatura inferiore alla temperatura critica, il gas liquefa.

L'ossigeno, l'azoto (e quindi l'aria), il metano e altri gas, aventi temperature di inversione superiori alla temperatura ambiente, si possono liquefare partendo dalla temperatura ambiente.

Tre gas (He, H_2 e Ar), aventi temperature di inversione molto basse, hanno resistito per anni ai ripetuti tentativi di liquefazione: si lasciano liquefare soltanto dopo un raffreddamento preventivo a - 223 °C per l'elio, a - 80 °C per l'idrogeno, a - 42 °C per il neo.

R. Ho sentito parlare di «gas liquidi». Sono gas o sono liquidi? Siamo di fronte ad un ossimoro come le famose convergenze parallele?

D. No. Non è un ossimoro come i «Centri di permanenza temporanea» per immigrati, come non lo sono i «cristalli liquidi» e il «ghiaccio secco» che incontreremo. I *gas liquidi* (ma è più corretto parlare

di *gas liquefatti*) sono allo stato liquido finchè vengono conservati in recipienti chiusi sotto pressione (*bombole*); aprendo la valvola, per la diminuzione di pressione, il contenuto della bombola passa allo stato gassoso, come avviene i GPL (*gas di petrolio liquefatti,* propano e butano) usati nelle abitazioni non servite dalla rete del metano o come carburanti per auto. I gas liquefatti si possono conservare per breve tempo anche in recipienti aperti coibentati; nei laboratori si usano i *thermos* o *dewar* (da James Dewar, chimico inglese, 1842-1923), recipienti di vetro argentati (per riflettere le radiazioni calorifiche), a doppia parete, nella cui intercapedine è stato fatto il vuoto.

R. Liquefazione e liquazione sono sinonimi?

D. No. La *liquazione* è la separazione, durante la solidificazione di una lega fusa, di componenti aventi densità diversa. Ciò si verifica, per esempio, nella produzione delle leghe stagno-piombo, aventi rispettivamente densità 6,5 kg/dm^3 e 11,3 kg/dm^3: il piombo tende a concentrarsi nelle parti inferiori del getto.

14.19. Umidità di un gas

R. L'umidità di un locale, alla temperatura di 24 °C, risulta essere, secondo le indicazioni di uno psicrometro, del 60 %. Significa che l'aria di quell' ambiente contiene il 60 % di vapor acqueo?

D. Assurdo. Lo psicrometro (dal greco *psychrós*, freddo) misura l'*umidità relativa* (ψ), rapporto tra l'umidità reale di un ambiente e l' *umidità massima*, ad una determinata temperatura, moltiplicato per 100. Dai Manuali risulta che, alla temperatura di 24 °C, l'aria può contenere al massimo 21,6 g/m^3 di vapor d'acqua, per cui l'umidità reale del locale, a questa temperatura, è il 60 % di 21,6 g/m^3, circa 13 g/m^3.

R. Ho letto che l'ossido di calcio è igroscopico mentre il cloruro di calcio è deliquescente. Che cosa significano i due aggettivi?

D. Le sostanze *igroscopiche* (dal greco *hygrós,* umido, liquido) sono sostanze avide di acqua; prendono il nome di *deliquescenti* (dal latino

deliquescere, sciogliersi) quando assorbono il vapor d'acqua atmosferico in quantità tale da formare soluzioni. Le sostanze igroscopiche non deliquescenti, quali ad esempio il *silicagel* (silice idrata granulare) sono usate soprattutto come disidratanti, assorbendo anche grandi quantità di acqua pur rimanendo allo stato solido. Il silicagel, usato nell'industria e nei laboratori, trova impiego anche nei pannolini per neonati e viene introdotto nelle confezioni di medicinali e di altri prodotti sensibili all'umidità.

15. STATO LIQUIDO

15.1. Legami dipolari

D. Gli atomi, le molecole e gli ioni di una sostanza allo stato liquido possiedono una energia tale da superare le forze di coesione; questa energia tende ad allontanare le particelle le une dalle altre senza che aumentino troppo le distanze tra loro. Le particelle sono libere di scorrere le une sulle altre e di conseguenza un liquido possiede un volume proprio ma non ha forma propria, acquistando quella del recipiente che lo contiene, senza peraltro riempirlo come farebbe un gas.

R. A che cosa sono dovute le forze di coesione tra le particelle di un liquido?

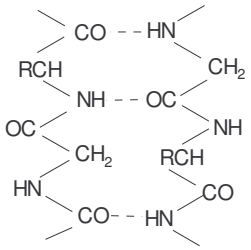
D. Mi ha fatto la stessa domanda a proposito dei gas reali: tra le molecole di liquidi apolari si stabiliscono legami di van der Waals. Nei liquidi costituiti da molecole polari si possono stabilire anche *legami dipolari.* Il risultato è la formazione di aggregati molecola-molecola o molecola-ione, in cui le zone elettricamente cariche di una particella sono attratte da zone cariche di elettricità di segno contrario, altre molecole polari o ioni.

Esempi. a) Il manifestarsi di forze di attrazione tra le molecole è un fenomeno simile a quello che avviene quando si getta su un tavolo una manciata di ancorine per agitatori magnetici: si formano aggregati disordinati dovuti agli effetti attrattivi dei poli eteronimi e agli effetti repulsivi del poli omonimi venuti casualmente in contatto. In modo analogo, quando due molecole polarizzate di una sostanza vengono in contatto, secondo le reciproche posizioni si possono manifestare interazioni attrattive e repulsive ma in genere prevalgono le prime.
b). Nelle soluzioni acquose di un sale C^+A^- non esistono ioni C^+ o A^- «nudi»: i cationi C^+ attraggono alcune molecole di acqua circostanti formando aggregati $C(OH_2)_n^+$ e gli anioni A^- attraggono alcune molecole di acqua formando aggregati $A(H_2O)_n^-$.

15.2. Legame idrogeno

D. Un particolare legame dipolare è il *legane idrogeno*, debole ma non per questo poco importante; la sua energia è 8÷42 kJ/mol, nettamente

inferiore alle energie dei legami covalenti, dell'ordine di centinaia di kilojoule alla mole. I legami idrogeno si stabiliscono tra molecole fortemente polari contenenti *atomi molto elettronegativi* (fluoro, ossigeno e solfo) legati all'idrogeno. Oltre a questi legami idrogeno *intermolecolari* si possono stabilire anche legami idrogeno nell'interno di una molecola organica, per esempio tra atomi di ossigeno e di idrogeno di aggruppamenti CO, OH, NH, ecc. (legami idrogeno *intramolecolari*).



Legami idrogeno intramolecolari (tratteggiati) in un frammento di poliammmide.

Esempi. a) Le molecole dell'acido fluoridrico tendono a costituire associazioni molecolari $(HF)_n$ in cui un atomo di idrogeno di una molecola $^{\delta+}H—F^{\delta-}$ forma un legame idrogeno con un atomo di fluoro di una molecola vicina. Per questo motivo, l'acido fluoridrico è un acido debole (come vedremo più avanti) mentre gli acidi HCl, HBr e HI, in cui il legame idrogeno è trascurabile, sono forti.
b) L' acqua tende a formare associazioni molecolari $(H_2O)_n$ in cui un atomo di idrogeno di una molecola $^{\delta+}H—O—H^{\delta+}$ forma un legame idrogeno con un atomo di idrogeno di una molecola vicina. Ciò spiega perchè le temperature di fusione e di ebollizione dell'acqua sono notevolmente più alte di quelle di composti simili quali H_2S, H_2Se, H_2Te e altri idruri. Così ad esempio, alla temperatura ambiente, H_2S è gassoso (solido fonde a - 83 °C e liquido bolle a - 62°C) mentre l'acqua è liquida, fonde a 0°C e bolle a 100 °C.
c) La conformazione a elica del DNA è dovuta alla formazione di ponti di idrogeno intramolecolari tra atomi di idrogeno di aggruppamenti NH e atomi di ossigeno di aggruppamenti CO. Si stabiliscono legami idrogeno intramolecolari tra gruppi NH e CO anche tra le catene di molti plastomeri, come ad esempio nelle poliammidi (nailon).

15.3. Alcune proprietà dei liquidi

D. Caratteristiche di un liquido sono:

* *Isotropia*. Come i gas, i liquidi sono isotropi, possedendo, a differenza dei solidi, uguali proprietà in tutte le direzioni.

* *Incompressibilità*. Le particelle dei liquidi, a differenza di quelle dei gas, sono molto vicine; per effetto della pressione, il loro volume non diminuisce apprezzabilmente.

* *Dilatazione termica*. Per azione della temperatura, i liquidi aumentano di volume.

Esempio. Il coefficiente di dilatazione termica cubica dell'acqua, a 20 °C, è 210 J/kg·K e quello del mercurio è 182 J/kg·K. I comuni termometri a mercurio sono basati sulla dilatazione termica di questo metallo; poichè il mercurio congela a - 39 °C, per misurare temperature più basse lo si sostituisce con etanolo (congela a - 114 °C) o con pentano (congela a - 130 °C).

**Densità*. Come per i solidi e i gas, per effetto della dilatazione termica, la densità diminuisce con l'aumentare della temperatura. Fa eccezione l'acqua, come abbiamo visto quando abbiamo parlato delle grandezze fisiche.

Tab. 15/1. Densità di alcuni liquidi. (kg/dm^3 a 20 °C).

	d		*d*
etere etilico	0,71	olio di oliva	0,92
benzina	0,72	cloroformio	1,49
acetone	0,79	tetraclorometano	1,59
etanolo	0,80	acido solforico	1,84
benzene	0,88	mercurio	13,5

R. Che cosa è il coefficiente di dilatazione termica?

D. Si deve distinguere tra dilatazione lineare, areica e cubica. Il coefficiente di dilatazione termica *lineare* è il coefficiente di proporzionalità α nell'equazione che governa la dilatazione termica di un oggetto filiforme: $l_t = l_0 (1+\alpha t)$, dove l_0 è la lunghezza a 0 °C e l_t la lunghezza alla temperatura t. Il coefficiente di dilatazione termica *areica* è il coefficiente β nell' equazione $A_t = A_0 (1 + \beta t)$, dove A_0 è l'area di una superficie a 0 °C e A_t è l'area alla temperatura t. Il coefficiente di dilatazione termica *cubica* è il coefficiente γ dell'equazione $V_t = V_0 (1 + \gamma t)$, dove V_0 è il volume a 0 °C e

V_t il volume alla temperatura *t*. I tre coefficienti si esprimono in *kelvin reciproco* (K^{-1}) o in *grado Celsius* reciproco ($°C^{-1}$). Per i gas, $\gamma \approx 1/273\ °C^{-1}$, come abbiamo visto.

15.4. Flusso di un liquido

D. In senso largo, per *flusso* si intende la quantità di materia, o di energia, che attraversa perpendicolarmente una determinata superficie nell' unità di tempo.

Il flusso di un liquido in un condotto è detto *portata* (*Q*) ed è il volume *V* che attraversa una sezione del condotto in un tempo *t*; $Q = V / t$. L'unità di misura SI della portata è il *metro cubo al secondo* (m^3/s).

Esempio. La portata media del sangue nel sistema circolatorio in un adulto è ≈ 87 cm^3/s, corrispondenti a ≈ 5,2 l/min.

Quando un liquido *ideale*, supposto incompressibile e privo di attriti tra le particelle che lo compongono, scorre lentamente in un condotto a portata costante, la velocità delle sue particelle è la stessa in ogni punto del condotto.

Ad un aumento della sezione del condotto corrisponde una diminuzione della velocità del liquido e viceversa. «La velocità di un liquido ideale è inversamente proporzionale alla sezione del condotto in cui scorre». E' questa una legge dovuta a Leonardo da Vinci (1452-1519). Indicando con v_1 la velocità del liquido che attraversa una sezione S_1 del condotto e con v_2 la velocità del liquido che attraversa una sezione S_2, per un liquido ideale si ha

$$v_1 : v_2 = S_2 : S_1$$

Quando il condotto è cilindrico, poichè la sezione è direttamente proporzionale al quadrato del diametro D, vale la proporzione

$$v_1 : v_2 = D_2^{\,2} : D_1^{\,2}$$

Il sangue arterioso circola raggiungendo tutte le parti del corpo attraverso vasi via via più piccoli: arterie, arteriole, capillari e quindi…

R. … la velocità del sangue aumenta progressivamente con il diminuire del diametro dei vasi.

D. No. Avviene il contrario: la velocità del sangue è alta nell'aorta e bassissima nei capillari. Il fenomeno è spiegabile considerando che, se il diametro D_1 è quello dell'aorta, il diametro D_2 non è quello di un singolo capillare ma la somma dei diametri di tutti i capillari. La velocità del sangue nell'aorta di un cane (diametro medio 10 mm) è di circa 30 cm/s. I capillari hanno un diametro medio di 0,008 mm ma sono circa un miliardo e duecento milioni.

15.5. Moto di un liquido reale

D. Per un liquido *reale* che scorre in un condotto, anche se la sezione non varia, la pressione diminuisce nel senso del moto. Tra due sezioni di un tubo vi è sempre una differenza di pressione Δp chiamata *perdita di carico*, che si verifica perchè una parte dell'energia del liquido viene dissipata in calore per effetto dell'attrito che si manifesta tra le particelle che scorrono e tra le stesse e le pareti del condotto. La perdita di carico viene accentuata dalle eventuali brusche diminuzioni della sezione del tubo per la presenza di valvole, gomiti, griglie o altri ostacoli.

Esempio. Nella grande circolazione, la pressione del sangue, che nel ventricolo sinistro è circa 120 torr, decresce gradualmente nei vasi periferici fin quasi ad annullarsi; è la pompa cuore che produce la pressione necessaria affinchè il sangue possa riprendere a circolare.

A basse velocità, un liquido defluisce in un tubo cilindrico come se fosse costituito da tante lamelle cilindriche concentriche scorrenti le une sulle altre. In questo caso si parla di *regime laminare*. Le lamelle hanno velocità diversa: una lamella veloce tende a trascinare una lamella adiacente più lenta e questa, a sua volta, frena quella più veloce con cui viene in contatto.

Mi dica un po'. Quali sono le lamelle più lente e quelle più veloci?

R. Le lamelle in contatto con le pareti del tubo saranno le più lente mentre la lamella assiale sarà la più veloce.

D. Quando la velocità del liquido aumenta, ad una certa velocità, detta *velocità critica*, che dipende da molti fattori, il moto cessa di essere laminare e diventa *turbolento*, o vorticoso; le particelle descrivono traiettorie irregolari a velocità variabili e nel liquido compaiono vortici.

Esempio. Il sangue scorre nelle arterie e nelle vene con regime laminare che diventa turbolento - producendo rumori caratteristici - nel cuore, nel primo tratto dell'aorta, in alcuni stati patologici e quando si misura la pressione arteriosa.

R. A proposito, su quale principio è basata la misura della pressione arteriosa?

D. L'apparecchio per la misura della pressione artreriosa si chiama *sfigmomanometro* (dal greco *sphygmós*, polso).
Il medico, mentre ausculta il polso con lo stetoscopio, comprime aria nel manicotto dello sfigmomanometro provocando un restringimento dell'arteria omerale. Per la legge di Leonardo la velocità del sangue aumenta e, raggiunto un valore critico, il regime passa da laminare a turbolento, producendo rumore. Continuando a stringere il braccio, il manicotto chiude l'arteria omerale impedendo il flusso di sangue e il rumore cessa. A questo punto, aprendo lentamente e gradualmente la valvola del manicotto, quando il rumore ricompare il manometro fornisce la pressione massima, o *sistolica* (~ 16 kPa, ovvero ~ 120 mmHg per un adulto da 20 a 40 anni). Poi, il rumore scompare di nuovo per il ritorno del sangue al moto laminare: a questo punto il manometro indica la pressione minima, o *diastolica* (~ 11 kPa ovvero ~ 80 mmHg per un adulto da 20 a 40 anni).

15.6. Viscosità dinamica (η)

R. Ho letto da qualche parte che l'olio di oliva è più denso dell'acqua. Ho qualche dubbio.

D. Nella vita quotidiana, *densità* e *viscosità* vengono talvolta confusi. L'olio di oliva è *meno denso* dell'acqua, sui cui galleggia, ma *più viscoso*, scorrendo più difficilmente. Vediamo come si definisce la grandezza fisica *viscosità*.

Affinchè un liquido possa scorrere in un tubo sottile con *regime laminare* da una sezione *A* ad una sezione *B* è necessario che si stabilisca una differenza di pressione Δp tra le due sezioni, per vincere la resistenza opposta dall' attrito. Tale «differenza di pressione è direttamente proporzionale alla portata *Q* e alla lunghezza *l* e inversamente proporzionale alla quarta potenza del raggio *r* del tubo». E' questa una legge dovuta al fisiologo francese Jean Léonard-Marie Poiseuille (1799-1869)

$$\Delta p = \eta \frac{8\ Q\ l}{\pi\ r^4}$$

dove η è una costante di proporzionalità, chiamata *viscosità dinamica*, che dipende dalla natura del liquido e diminuisce con l'aumentare della temperatura. Un liquido, riscaldato, diventa più fluido, cioè scorre più facilmente, come tutti possono notare quando si frigge qualche cibo.

La legge di Poiseuille non è applicabile al moto turbolento; a parità di Δp la portata *Q* è minore di quella che si avrebbe se il moto fosse laminare.

Dalla legge di Poiseuille si deduce che la differenza di pressione deve essere tanto più alta quanto più alta è la portata, quanto più lungo è il tubo, quanto più alta è la viscosità del liquido e quanto più piccola è la sezione del tubo.

R. Qual è l'unità di misura SI della viscosità?

D. Ricaviamola insieme esprimendo la pressione in *pascal* (Pa), la portata in *metri cubi al secondo* (m^3/s), la *lunghezza* e il *raggio* del condotto in metri (m) e risolvendo l'equazione di Poiseuille rispetto a η.

$$\eta = \frac{\Delta p\ \pi r^4}{8\ Q\ l} \qquad \text{e quindi} \qquad \frac{\text{Pa} \times \text{m}^4}{\text{m}^3/\text{s} \times \text{m}} = \text{Pa} \times \text{s}$$

L' unità di misura SI della viscosità dinamica è quindi il *pascal per secondo* (Pa·s). Una unità non SI è il *poise* (P) con i suoi sottomultipli *centipoise* (cP) e *millipoise* (mP). Il *centipoise* equivale al *millipascal per secondo.*

Tab. 15/2. Viscosità dinamica dell'acqua a varie temperature.

°C	0	10	20	30	40	50
mPa·s	1,792	1,307	1.002	0,797	0,653	0,548

Esempi. a) La viscosità dinamica dell'acqua, a 20 °C, è ≈ 1 mPa·s ≈ 1 cP.
b) La viscosità dinamica del sangue, a 37 °C, è ≈ 4 mPa·s (circa quadrupla di quella dell'acqua); a 0 °C raddoppia, provocando un pericoloso rallentamento della circolazione nelle estremità. Molte cause (emorragie, eccessiva sudorazione, fleboclisi troppo veloci) possono variare la viscosità del sangue. Quando la viscosità del sangue aumenta, per la legge di Poiseuille, anche la pressione aumenta. Infatti, durante un esercizio fisico intenso e prolungato la sudorazione provoca un aumento dell'ematocrito (la parte corpuscolata del sangue), da cui un aumento della viscosità e della pressione. Per questo motivo, per riportare la viscosità ai valori normali occorre bere molta acqua, o meglio soluzioni saline, per compensare la disidratazione.
c) Con l'invecchiamento, i vasi sanguigni perdono elasticità e si restringono per cui, diminuendo r e rimanendo costante la portata Q, per la legge di Poiseuille la pressione del sangue aumenta.
d) E' noto che la pressione necessaria per la circolazione sistemica è fornita dalla zona sinistra del cuore mentre quella per la circolazione polmonare, avente un percorso l più corto, dalla zona destra. Poichè nelle due circolazioni la portata Q del sangue è la stessa, la parte sinistra del cuore, per la legge di Poiseuille, esercita una pressione più grande di quella esercitata dalla parte destra: per questo motivo è più «robusta».

Tab. 15/3. Viscosità dinamica di alcuni liquidi a 20 °C.

	mPa·s		mPa·s
etere etilico	0,23	mercurio	1,5
acetone	0,33	acido solforico	28
benzene	0,7	olio di oliva	84
etanolo	1,2	glicerolo	1500

15.7. Legge di Newton

D. Consideri due lastre piane e parallele di area A, poste a distanza l, tra le quali sia posto un liquido. La forza F da applicare tangenzialmente ad

una lastra affinchè scorra sull'altra a velocità costante v, inferiore alla velocità critica, secondo Newton è

$$F = \eta A \frac{v}{l}$$

dove η è la viscosità dinamica del liquido. Il rapporto $v/l = D$ si chiama *velocità di scorrimento*, o *caduta di taglio*; il rapporto $F/A = \tau$ prende il nome di *tensione tangenziale*, per cui

$$F = \eta A D \qquad \text{da cui} \qquad F / A = \eta D \qquad \text{ovvero} \qquad \tau = \eta D$$

Per i liquidi che seguono la legge di Newton, come l'acqua, i solventi organici, il plasma sanguigno, detti *liquidi newtoniani*, la tensione tangenziale τ è direttamente proporzionale alla velocità di scorrimento D, per cui la loro viscosità η è una costante che dipende soltanto dalla temperatura.

Altri liquidi, come il sangue, gli oli siliconici, alcune resine fuse, non seguono la legge di Newton per cui vengono detti *liquidi non newtoniani*. La loro viscosità dinamica dipende, oltre che dalla temperatura, anche dalla velocità di scorrimento: può quindi diminuire o aumentare mentre il liquido scorre.

R. Per misurare la viscosità dei liquidi newtoniani e non newtoniani occorreranno apparecchi diversi?

D. Necessariamente. La viscosità dei liquidi *newtoniani* si determina misurando il tempo di scorrimento del liquido in un tubo calibrato (come nel *viscosimetro di Ostwald*) o il tempo di caduta di una sfera nel liquido (come nel *viscosimetro di Höppler*). Per questi liquidi, il diagramma D/τ è una retta passante per l'origine degli assi.

La viscosità dei liquidi *non newtoniani* si determina nei *viscosimetri reologici* (come i *viscosimetri Rheomat*) in cui un cilindro può ruotare nel liquido a velocità prefissate. Vengono misurati i valori della tensione tangenziale applicata alla superficie e i corrispondenti valori della velocità

di scorrimento. Da questi si costruisce la curva D/τ. Secondo la forma di questa curva i liquidi non newtoniani si possono classificare in tre categorie.

* Liquidi *aventi viscosità strutturale*. Per essi, *D* aumenta più rapidamente di τ e quindi la viscosità *diminuisce* con l'aumentare della tensione tangenziale. Alcuni plastomeri, a basse tensioni tangenziali, sono solidi elastici ma, quando τ raggiunge un valore minimo (limite di scorrimento), si comportano come liquidi a viscosità strutturale.

* Liquidi *dilatanti.* Per essi *D* cresce più lentamente di τ e quindi la loro viscosità *aumenta* con l'aumentare della tensione tangenziale; si comportano in questo modo gli oli siliconici e le dispersioni di argilla in acqua.

* Liquidi *tixotropici*. La loro viscosità diminuisce non soltanto con l'aumentare di τ ma anche con la *durata dello scorrimento*, fino al raggiungimento di un equilibrio. Dopo uno scorrimento di durata limitata, con il riposo la viscosità torna ad aumentare. A questo fenomeno è stata attribuita la famosa «liquefazione» del sangue di San Gennaro, riprodotta dal chimico Luigi Garlaschelli del CICAP, usando dispersioni acquose di idrossido di ferro. Comportamento opposto hanno i liquidi *reopessici*, la cui viscosità aumenta con la durata dello scorrimento, subendo un consolidamento crescente fino a raggiungere un equilibrio.

R. Che cosa è il CICAP?

D. CICAP significa *Comitato italiano per il controllo delle affermazioni sul paranormale*; tra i soci fondatori si annoverano l'astrofisica Margherita Hack (una volta, in TV, è stata presentata come astrologa!), i Nobel Rita Levi Montalcini, Carlo Rubbia e Renato Dulbecco, Umberto Eco, il chimico Luigi Garlaschelli, il farmacologo Silvio Garattini, il fisico Tullio Regge, il giornalista Piero Angela e altri uomini di cultura. Molti sedicenti «maghi» si sono rifiutati di sottoporsi agli esperimenti adottati dal CICAP per svelare i trucchi. Ma i maghi vengono ascoltati dalla gente mentre il benemerito CICAP è quasi sconosciuto. Guardiamoci intorno: siamo nel XXI secolo ma sembra che la macchina del tempo di H.G. Wells sia stata rimessa in funzione, direzione Medioevo. Riemergono ideologie irrazionali, intere pagine di giornali e

settimanali anche seri sono dedicate agli oroscopi. In TV imperversa la pubblicità demenziale di maghi e fattucchiere dai nomi buffi: vendono miracolosi bracciali contro le malattie reumatiche, talismani e paccottiglia del genere. Astrologi, cartomanti, chiromanti, veggenti, sensitivi, psicofonici, rabdomanti, facendo leva sull' ignoranza e la superstizione dei clienti, chiedono e ottengono, per le loro «consulenze», onorari superiori a quelli percepiti da un primario ospedaliero. Commettendo reati di circonvenzione d'incapace, truffa, abuso della credulità popolare, esercizio abusivo della professione medica. Se questo non è Medioevo ... .

Ma torniamo alla viscosità.

15.8. Viscosità cinematica (ν)

D. La *viscosità cinematica* di un liquido è il rapporto tra la viscosità dinamica η di un liquido e la sua densità d; $\nu = \eta / d$. L'unità di misura SI è il *metro quadrato al secondo* (m^2/s); unità fuori SI è lo *stokes* (St) con il suo sottomultiplo *centistokes* (cSt), equivalente al *micrometro quadrato al secondo* ($\mu m^2/s$). Così ad esempio, la viscosità cinematica dell'acqua, a 20 ° C, è $\approx 1\ \mu m^2/s \approx 1$ cSt.

Esempi. Viscosità cinematiche di alcuni prodotti petroliferi ($\mu m^2/s$): *benzina*, 0,8; *cherosene*, 2,5; *gasolio*, 4,5; *lubrificante per auto*, 400; *olio combustibile leggero*, 2000.

La *fluidità* di un liquido è l'inverso della viscosità. La *fluidità dinamica* (f_d) è l' inverso della viscosità dinamica; $f_d = 1 / \eta$. La sua unità di misura SI è il *metro quadrato al newton per secondo* ($m^2/N\ s$).

La *fluidità cinematica* (f_c), detta anche *resistenza idraulica*, è l'inverso della viscosità cinematica; $f_c = 1 / \nu$. La sua unità di misura SI è il *secondo al metro quadrato* (s/m^2).

15.9. Viscosità relativa (η_r).

D. Per determinare la viscosità dei lubrificanti e degli oli combustibili si usano semplici apparecchiature e i risultati si esprimono in «gradi» convenzionali. In Europa si usa il *viscosimetro di Engler,* in cui si misura il rapporto tra il tempo di efflusso, attraverso un foro calibrato, di un

determinato volume di liquido, ad una determinata temperatura, e il tempo di efflusso di uno stesso volume di acqua a 20 °C. Nei Paesi Anglosassoni si usano i *viscosimetri di Redwood* e di *Saybolt*, in cui si misura il tempo di efflusso, attraverso un orificio calibrato, di un determinato volume di liquido, ad una determinata temperatura. I gradi Engler, quindi, esprimono la viscosità come un rapporto tra due intervalli di tempo di efflusso mentre i gradi Redwood e Saybolt la esprimono come tempi di efflusso.

R. Di che cosa sono «fatti» i lubrificanti?

D. Gli oli e i grassi lubrificanti, in maggioranza, sono miscele di idrocarburi altobollenti, ricavati dal petrolio, contenenti particolari additivi.

15.10. Indice di viscosità

R. Sulla confezione di un lubrificante per motori ho notato la sigla 10W-40. Che cosa rappresenta?

D. Rappresenta la *gradazione* SAE (*Society of automotive engineers*) dell'olio. La SAE classifica gli oli per motori in base ai valori minimi e massimi della viscosità a bassa temperatura (0 °F ovvero - 17,8 °C) e ad alta temperatura (210 °F ovvero 98,9 °C), espressi in secondi Saybolt universal (SSU). Gradazione 10 W (*winter*, inverno) significa viscosità, a 0 °F, inferiore a 12 000 SSU; gradazione 40 significa viscosità, a 210 °F, compresa tra 70 e 85 SSU. Nei nostri climi temperati si usano gli oli SAE 20, 30, 40, 50.

Un comune olio per motori, a motore freddo, risulta troppo viscoso, ostacolando l'avviamento; quando il motore è a pieno regime l'olio diventa troppo fluido. Per questo motivo i lubrificanti per auto «multigrade» contengono particolari additivi che riducono la diminuzione della viscosità per azione della temperatura. La «resistenza» dell'olio alle variazioni di temperatura è espressa dall'*indice di viscosità* (*I.V.*), calcolato applicando una formula nella quale compaiono le viscosità dell'olio in esame a 100 °F e 210 °F e quelle di due oli campione, ricavati da un petrolio greggio asfaltoso del Nuovo Messico e da un petrolio greggio della Pennsylvania, aventi rispettivamente $I.V. = 0$ e $I.V. = 100$. Gli oli «extra» per climi

temperati hanno *I.V.* > 120 mentre quelli per climi freddi hanno *I.V.* > 140. Gli oli *multigrade*, o *viscostatici*, devono avere *I.V.* > 125.

Additivi che aumentano l'indice di viscosità dei lubrificanti sono polimeri acrilici, come ad esempio il *paratone* della Esso. A temperature molto basse nei lubrificanti si separano cristalli di paraffina, che tengono ad aggregarsi; per questo motivo i lubrificanti contengono additivi anticongelanti, come ad esempio il *paraflow* della Esso. Quando le condizioni sono particolarmente gravose, per esempio nei motori degli aviogetti, si impiegano *lubrificanti sintetici*, ottenuti cioè per via chimica; i più importanti sono i *siliconi* e i *poliglicoli* (li incontreremo molto più avanti) aventi alto *I.V.*, basso punto di congelamento, inerzia chimica. Altri additivi sono particolari polimeri, come ad esempio il *paratac* della Esso, che aumentano l' *untuosità*, cioè l' aderenza alle parti metalliche da lubrificare. Per applicazioni in cui l'olio è sottoposto a forti pressioni (per esempio negli ingranaggi elicoidali, si richiedono oli particolarmente untuosi, contenenti additivi a base di saponi di piombo in grado di combinarsi chimicamente con i metalli, detti *lubrificanti E.P.* (extreme pressure). Altri additivi sono inibitori di corrosione e sostanze che aumentano il punto di infiammabilità del lubrificante, impedendo la formazione di residui carboniosi.

R. Che cosa sono gli oli lubrificanti detergenti?

D. Il termine non deve trarre in inganno: non si tratta di oli adatti per «pulire» un motore dove sono stati usati oli comuni ma impiegati per mantenerlo pulito impedendo la formazione di depositi. Gli oli detergenti si classificano in *regolare*, *premium* (per condizioni difficili) e *heavy duty* (servizio pesante). Contengono un antiossidante, un antischiumogeno e il detergente vero e proprio, che ingloba le impurità in una forma che passa attraverso il filtro; per questo motivo appaiono, dopo in certo tempo, più scuri di un comune olio.

Tab. 15/4. Classificazione SAE dei lubrificanti.

		SSU a 0 °F		*SSU a 210 °F*	
		min.	max	min	max
oli per motori	5 W	-	4 000	-	-
	10 W	-	< 12 000	40	-
	20 W	-	48 000	45	-
	20	-	-	45	< 58
	30	-	-	58	< 70
	40	-	-	70	< 85
	50	-	-	85	110
oli per cambi e differenziali	75	-	15 000	-	-
	80	15 000	100 000	48	-
	90	-	750 000	75	120
	140	-	-	120	200
	250	-	-	200	-

15.11. Tensione superficiale.

R. Ho visto, in un documentario, una buffa lucertola, il basilisco, camminare sull'acqua. La superficie di un liquido a contatto con l'aria viene spesso paragonata ad una membrana elastica. Il paragone regge?

D. No. Secondo G. Tonzig («100 errori di Fisica»), dalla membrana «proverrebbero, in condizioni statiche, forze proporzionali alla deformazione», ciò che non si verifica alla superficie di un liquido.

Ogni particella *interna* di una massa liquida è sottoposta a forze di coesione, agenti in tutte le direzioni, da parte delle particelle circostanti. Quando un liquido si trova in un recipiente aperto, le particelle *superficiali* del liquido a contatto con l'aria, o un altro gas, invece, sono sottoposte a forze di attrazione verso l'interno, superiori a quelle esistenti tra le particelle del liquido e le molecole di aria. Ne deriva che il numero delle particelle superficiali, e quindi la superficie del liquido, tendono a ridursi al minimo possibile.

Esempio. L'effetto della tensione superficiale è visibile osservando un bicchiere riempito con acqua fino all'orlo: il recipiente riesce a contenere acqua in quantità leggermente superiore al suo volume, formandosi una bassa cupoletta di liquido oltre il bordo.

La *tensione superficiale* (τ) di un liquido è una *forza lineica*, forza F occorrente per tenere unite le labbra di un ipotetico taglio di lunghezza l sulla superficie del liquido, a contatto con un gas

$$\tau = \frac{F}{l}$$

L'unità di misura SI è il *newton al metro* (N/m)

E' più usato è il suo sottomultiplo *millinewton al metro* (mN/m), equivalente alla vecchia unità fuori SI *dina al centimetro* (dyn/cm). Non mi chieda ora la definizione di dina: ignoriamola come abbiamo ignorato il kilogrammo-forza.

La tensione superficiale si può anche considerare come il lavoro necessario per portare, dall'interno alla superficie del liquido, un numero di particelle tale da creare una nuova unità di superficie.

La tensione superficiale si manifesta anche tra le superfici di contatto solido-liquido e liquido-liquido; in questi casi si parla di *tensione interfacciale*.

Esempi. Alla temperatura ambiente, la tensione interfacciale acqua-olio lubrificante è ≈ 20 mN/m; la tensione interfacciale acqua-mercurio è ≈ 375 mN/m.

Tab. 15/5. Tensione superficiale di alcuni liquidi a 20 °C in contatto con l'aria.

	mN/m		mN/m
etere etilico	17	cloroformio	27
esano	18	benzene	29
etanolo	22	carbonio solfuro	32
acetone	23	glicerolo	62
metanolo	23	acqua	73
tetraclorometano	26	mercurio	500

La tensione superficiale diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Tab. 15/6. Tensione superficiale dell'acqua a contatto con l'aria.

°C	10	20	30	40	50
mN/m	74,22	72,75	71,18	69,56	67,91

Esempi. a) Alla tensione superficiale è attribuibile la tendenza dei liquidi a formare gocce quasi sferiche perchè la sfera è il solido che, a parità di volume, presenta la minore superficie. Il fenomeno è particolarmente evidente per il mercurio ma anche con l'acqua su paraffina o su una superficie unta. b) Osservi il comportamento di un filo di acqua uscente da un rubinetto. Poichè l'acqua cade con moto uniformemente accelerato, all'aumento della velocità, per la legge di Leonardo, corrisponde una diminuzione della sezione e infatti il filo si assottiglia e tende infine a frazionarsi in gocce.

15.12. Imbibizione e idrofobizzazione

D. Una goccia di liquido deposta su una superficie piana è sottoposta a tre tensioni, agenti sul lembo della goccia al punto di contatto solido-liquido-aria, che determinano il suo comportamento:

* tensione superficiale liquido-aria (τ);
* tensione interfacciale solido-liquido (*sl*);
* tensione interfacciale solido-aria (*sa*).

La tensione superficiale agisce tangenzialmente alla superficie del liquido e forma, con superficie solido-liquido, un angolo α, detto *angolo di contatto*. La goccia è in equilibrio quando la tensione interfacciale *sa* è bilanciata dalla somma della tensione interfacciale *sl* e della tensione superficiale τ del liquido. Quest'ultima, però, non agisce per l'intero valore ma per una frazione, proiezione di τ sul piano di appoggio della goccia, prodotto della tensione superficiale per il coseno dell'angolo di contatto. Si possono verificare due casi.

1) $sa > sl$. In questo caso α è compreso tra 0° e 90° per cui cos α è un numero positivo che diminuisce con l'aumentare dell'angolo di contatto. Esempi. Per $\alpha = 25°$, cos $\alpha = 0,9$; per $\alpha = 45°$, cos $\alpha = 0,7$; per $\alpha = 60°$, cos $\alpha = 0,5$.

Quando si depone una goccia d'acqua su una lastra di vetro pulitissima, *sa* è superiore a *sl* e la goccia tende ad appiattirsi. L'angolo di contatto α diminuisce e aumenta il valore di $\tau \cos \alpha$; l'equilibrio si raggiunge quando

$sa = sl + \tau \cos \alpha$

Quando *sa* supera la somma $sl + \tau \cos \alpha$ la goccia si stende completamente formando un film sottilissimo e si ha dunque la completa bagnatura della superficie di vetro.

Esempio. Nell'industria e nella vita domestica è spesso necessario ottenere una rapida e completa imbibizione con acqua di un materiale. Non potendosi agire sul valore della tensione interfacciale *sa* non resta che abbassare il valore della tensione superficiale dell'acqua disciogliendovi un *tensioattivo*, come vedremo più avanti.

Una curiosità. Il Nobel-Ignobile per la fisica è stato assegnato, nel 1999, all'inglese Len Fisher, per i suoi studi sulla velocità di imbibizione dei biscotti nel tè, funzione del diametro dei pori dei biscotti, della tensione superficiale, della viscosità e della temperatura della bevanda.

2) sa < sl. In questo caso l'angolo di contatto α è superiore a 90° e quindi cos α è negativo. Esempi. Per $\alpha = 120°$, cos $\alpha = - 0,5$; per $\alpha = 130°$, cos $\alpha = - 0,6$; per $\alpha = 145°$, cos $\alpha = - 0,8$.

Quando si depone una goccia di acqua su una lastra di paraffina, essendo *sa* inferiore a *sl*, la goccia non tende a spandersi; si raggiunge l'equilibrio quando

$sa = sl - \tau \cos \alpha$

Esempi. a) Quando si vuole che l'acqua piovana non venga assorbita da un materiale, non potendo ovviamente diminuire la tensione superficiale dell'acqua, si procede alla idrofobizzazione, trattamento del materiale con sostanze idrorepellenti. In questo caso le gocce d'acqua, anzichè appiattirsi e imbibire la superficie del materiale, si appallottolano e scorrono via. b) Le piume degli uccelli acquatici sono ricoperte da un olio idrorepellente, per cui non si bagnano. c) Alcuni insetti leggerissimi (*hydrometra*) sono in grado di «pattinare» sull'acqua; le loro zampe pelose sono rivestite da una sostanza oleosa idrorepellente.

Lo sa perché, nelle giornate umide, i vetri dell'automobile si appannano?

R. C'è ancora di mezzo la tensione superficiale?

D. Sì. Se i vetri fossero perfettamente puliti e sgrassati il vapor d'acqua si condenserebbe bagnando il vetro uniformemente. La polvere e le altre impurità aumentano l'angolo di contatto rendendo i vetri simili a lastre di paraffina, sulle quali il vapore si condensa in goccioline che, diffondendo la luce in tutte le direzioni, diminuiscono la visibilità. Gli antiappannanti sono dei tensioattivi: formando uno strato sottilissimo sulla superficie del vetro riducono l'angolo di contatto vetro-acqua.

15.13. Tensioattivi

D. La concentrazione di una soluzione, nelle vicinanze della superficie libera, è leggermente diversa da quella esistente all'interno della soluzione stessa.

La tensione superficiale di una soluzione può essere quindi più alta o più bassa di quella del solvente perchè la forza di attrazione F_s delle particelle del soluto, dalla superficie verso l'interno, è diversa dalla forza F_l delle particelle del solvente.

* Quando F_l è maggiore di F_s le particelle del soluto tendono a concentrarsi verso l'interno e la tensione superficiale della soluzione è più alta di quella del solvente. Aumentano la tensione superficiale dell'acqua i sali e gli idrossidi ad alta concentrazione.

Esempio. Alla temperatura ambiente, a tensione superficiale di una soluzione acquosa al 50 % di potassio carbonato è ≈ 107 mN/m, decisamente più alta di quella dell'acqua (≈ 73 mN/m).

* Quando F_l è minore di F_s le particelle del soluto tendono a concentrarsi in superficie e la tensione superficiale della soluzione è più bassa di quella del solvente. Abbassano la tensione superficiale dell'acqua l'ammoniaca, gli acidi inorganici (acido solforico escluso), gli acidi carbossilici ed in particolare sostanze di svariata composizione chimica, i *tensioattivi*. Sono questi molecole o ioni organici a lunga catena di atomi di carbonio. Le loro particelle tendono a disporsi *a palizzata* alla superficie dell'acqua perchè una estremità della catena è *idrofila* (cioè presenta affinità per l'acqua) e l'altra è *idrofoba* (tende a sfuggire dall'acqua) e *lipofila*, possedendo affinità per le sostanze grasse.

I tensioattivi sono impiegati nell'industria tessile, in altre industrie e nella vita domestica come *imbibenti, detergenti, ammorbidenti,*

emulsionanti, ecc. Per abbassare la tensione superficiale dell'acqua non occorrono quantità elevate di tensioattivi; così ad esempio, sciogliendo in acqua lo 0,1÷0,2 % di un tensioattivo commerciale la tensione superficiale si abbassa da ≈ 73 mN/m a 30÷40 mN/m. La diminuzione della tensione superficiale, usando percentuali superiori di tensioattivo, è trascurabile.

Altri esempi. a) La tensione superficiale dell'urina è molto vicina a quella dell'acqua; si abbassa fortemente quando in essa sono presenti sostanze biliari, tensioattive. b) Il distacco della sporcizia da un tessuto da parte dell'acqua è facilitato dall'agitazione; alcuni popoli primitivi lavavano i loro poveri indumenti sbattendoli contro una pietra, o colpendoli con un legno piatto. La presenza di un tensioattivo rende il lavaggio molto più efficace. L'estremità lipofila delle molecole o degli ioni del tensioattivo aderisce alle particelle di sudiciume (costituito da sostanze grasse e polveri) staccandole dal tessuto e disponendosi a corona intorno ad ogni granello di sporcizia; così «protetti», tali granelli non possono più riunirsi tra loro e riprecipitare sul tessuto stesso. Nel risciacquo, insieme al tensioattivo, viene rimosso anche il sudiciume. c) Quando si dibatte dell'olio lubrificante con acqua si forma una emulsione labile che, cessata l'agitazione, dopo breve tempo si rompe e i due liquidi stratificano. Se però vengono aggiunti particolari tensioattivi (*emulsionanti*) questi frantumano l'olio in piccole goccioline avvolte da molecole o ioni del tensioattivo e l'emulsione è stabile. E' noto l'uso di emulsioni lattescenti olio-acqua come agenti lubrificanti e di raffreddamento nella tornitura, nella fresatura e nel taglio dei metalli.

15.14. Tensione superficiale e pressione

.

D. Nell'interno di una bolla di gas racchiusa in un liquido «la pressione è leggermente superiore alla pressione esterna, aumentando con l'aumento della tensione superficiale del liquido e diminuendo con l'aumentare del raggio». E' questa una legge dovuta al matematico Pierre Simon de Laplace (1749-1827).

R. Ecco perché, quando si produce una bolla di sapone e si smette di soffiare nel tubetto, la bolla si sgonfia.

D. E anche perché, quando si uniscono due bolle di sapone, la più grande cresce a spese della più piccola.

Esempio. Gli alveoli bronchiali sono sfere piccolissime, di varie dimensioni, rivestiti internamente di liquido. Negli alveoli più grandi, per la legge di Laplace, la pressione

dovrebbe essere inferiore a quella esistente negli alveoli più piccoli. In realtà, la pressione esistente negli alveoli sia grandi che piccoli è leggermente inferiore alla pressione atmosferica durante l'inspirazione ed appena superiore alla fine dell'espirazione. Ciò è dovuto alla presenza, nel liquido alveolare, di un tensioattivo (dipalmitoil-lecitina) che varia la tensione superficiale del liquido con il variare del raggio. Quando il raggio dell'alveolo diminuisce, anche la tensione superficiale diminuisce, e viceversa: la variazione di pressione, quindi, è molto piccola. Negli alveoli di grande diametro la tensione superficiale è 40÷50 mN/m mentre il quelli di piccolo diametro è soltanto 2÷5 mN/m. Se non vi fosse il tensioattivo - come accade per una grave malattia dei neonati - la tensione superficiale dell'acqua provocherebbe il collasso di milioni di alveoli (*atelettasia*).

15.15. Capillarità

D. In un liquido contenuto in un recipiente si manifestano due forze attrattive: la *coesione* tra le particelle del liquido e l'*adesione* tra le particelle e il recipiente. Per le particelle liquide più vicine alle pareti del recipiente la forza di adesione può superare quella di coesione ed in questo caso il liquido «bagna» le pareti (acqua in un recipiente di vetro, per esempio). Nel caso contrario (per esempio mercurio in un recipiente di vetro) il liquido «non bagna» le pareti.

Quando si immerge in acqua un tubo capillare di vetro, il liquido sale nel capillare per effetto della tensione superficiale τ. L'altezza h del liquido nel capillare si calcola applicando un equazione dovuta al medico e fisico inglese James Jurin (1684-1750)

$$h = \frac{2\,\tau}{r\,d\,g}$$

dove r è il raggio del capillare e *d* la densità del liquido. Come si vede, l'altezza del liquido è tanto maggiore quanto più alta è la tensione superficiale e quanto più è sottile il capillare.

16. STATO SOLIDO

D. I solidi sono costituiti da atomi, molecole o ioni aventi energia cinetica insufficiente per vincere le forze di coesione; le particelle non possono allontanarsi le une dalle altre ma soltanto vibrare intorno ad una posizione di equilibrio. La forma di un solido non può quindi cambiare spontaneamente.

16.1. Proprietà dei solidi.

D. * *Anisotropia.* I gas e i liquidi sono *isotropi*, avendo le stesse proprietà (coesione, dilatazione termica, ecc.) in tutte le direzioni. I solidi sono invece *anisotropi*, possedendo proprietà diverse nelle diverse direzioni, cioè proprietà vettoriali, per il diverso orientamento nello spazio delle particelle che li compongono.

* *Densità*. Per la vicinanza delle particelle la densità di una sostanza solida è generalmente maggiore di quella della sostanza allo stato liquido.

Tab. 16/1. Densità di alcuni materiali.

	kg/dm^3		kg/dm^3
legno di balsa	0,13	zinco	7,1
sughero	0,2 ÷ 03	rame	8,9
pomice	0,5 ÷ 1,1	argento	10,5
paraffina	0,8 ÷ 0,9	piombo	11,4
magnesio	1,7	uranio	19,1
alluminio	2,7	oro	19,2
titanio	4,5	platino	21,4

* *Durezza*. E' la resistenza offerta da un solido alla penetrazione e si esprime come rapporto tra il peso *p* e l'area dell' impronta *A* quando una sfera standard (*durezza Brinell*, HB) o una piramide standard (*durezza Vickers,* HV) vengono fatte penetrare nel provino; $d = p / A$. L'unità di misura SI della durezza è il *newton al millimetro quadrato* (N/mm^2).

La durezza di un metallo varia fortemente per la presenza di impurezze; così ad esempio, l'oro contenente piccolissime quantità di piombo diventa fragile.

Tab. 16/2. Durezza Brinell di alcuni elementi.

	HB		HB
piombo	4	nichelio	95
stagno	4	cromo	95
bismuto	7	berillio	100
alluminio	16	titanio	120
cadmio	18	cobalto	130
oro	25	vanadio	130
argento	30	molibdeno	160
zinco	35	manganese	200
platino	45	silicio	240
rame	50	wolframio	280
ferro	70	osmio	350

R. Ho sentito parlare di una *scala di Mohs*…

D. Si tratta di una scala di minerali in ordine crescente di durezza, dovuta al mineralogista tedesco Friedrich Mohs (1773-1839) e successivamente ampliata: ognuno di essi scalfisce il precedente, cioè è più duro: *1*, talco; *2*, gesso; *3*, calcite; *4*, fluorite; *5*, apatite; *6*, ortose; *7*, silice vetrosa; *8*, quarzo; *9*, topazio; *10*, granato; *11*, carburo di tantalio; *12*, carburo di wolframio; *13*, carburo di silicio; *14*, carburo di boro; *15*, diamante. Ma proseguiamo.

* *Resistenza a trazione e compressione* (r_m). E' il rapporto tra il carico di rottura *F* e l'area *A* della sezione trasversale iniziale del campione; $r_m = F / A$. L'unità di misura SI è il *newton al millimetro quadrato* (N/mm^2). Si valutano sottoponendo un provino ad un forza di trazione o di compressione in condizioni standard, misurando le forze che provocano la deformazione temporanea, la deformazione permanente e la rottura.

Tab. 16/3. Resistenze a trazione e compressione di alcuni materiali (N/mm^2)

	traz.	*compr.*
acciaio	37÷70	35÷42
cemento	0,2÷0,6	2÷8
ghisa	4,5÷5	≈ 50
laterizi	0,2÷03	1÷9
legno	8,5÷16	3÷8
RR (*)	6,5÷180	10÷54

(*) Resine rinforzate con fibre di vetro

Esempio. Il calcestruzzo armato è una coppia perfetta: il cemento conferisce resistenza a compressione e il tondino di acciaio le resistenze a trazione e flessione. Calcestruzzo e acciaio hanno lo stesso coefficiente di dilatazione; se così non fosse, sul calcestruzzo armato gli sbalzi di temperatura sarebbero devastanti.

* *Resilienza* (*r*). Detta anche *elastanza meccanica*, è la resistenza opposta da un solido all'urto, rapporto tra il lavoro *L* necessario per rompere in un solo colpo un provino intagliato di dimensioni standard e l' area *A* della sezione in cui si verifica la rottura; $r = L / A$. L' unità SI è il *joule al metro quadrato* (J/m^2), ovvero *newton al metr*o (N/m).
Trovi lei questa equivalenza.

R. Poiché 1 J = N × m $N \times m / m^2 = N/m$.

* *Altre proprietà*. La *resistenza alla torsione* si misura fissando una estremità del provino ad una morsa fissa e l'altro ad una morsa rotante. La *resistenza alla fatica*, particolarmente importante per i materiali sottoposti a vibrazioni (es. parti di aerei) è la capacità di resistere a ripetute forze di sollecitazione che potrebbero portare, anche senza deformazione, alla rottura. La *malleabilità* e la *duttilità* sono rispettivamente le attitudini del solido ad essere ridotto in lamine e in fili, come vedremo.

16.2. Conduttività termica

D. Il calore si trasmette in vari modi. Nella propagazione per *conduzione*, l'energia termica si propaga da un punto all'altro di un solido, di un liquido, di un gas, da una zona a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa, attraverso gli urti tra gli atomi o le molecole più veloci, più ricche di energia cinetica, con quelle meno veloci.

Esempi. a) Un cucchiaio metallico è poco adatto per rimestare i cibi durante la cottura perchè è un buon conduttore termico e in breve tempo l'energia termica si trasmette per conduzione fino all'estremità dell'impugnatura; ciò non si verifica usando un cucchiaio di legno, cattivo conduttore termico.
b) Due sedie, una di alluminio e l'altra di legno si trovano nello stesso ambiente e quindi alla stessa temperatura. Sedendo sulla prima si avverte una sgradevole sensazione di freddo perché l'alluminio è un buon conduttore termico.

Nella propagazione per *convezione*, tipica dei liquidi e dei gas, una parte del fluido si sposta da una zona a temperatura più alta ad una a temperatura più bassa.

Esempi. a) Quando si riscalda l'acqua in una pentola, il liquido che si trova sul fondo si dilata, diventa più leggero e, per la legge di Archimede, sale verso l'alto; il liquido che si trova nella parte superiore del recipiente, più pesante, scende e si creano così dei movimenti di materia (moti convettivi).
b) Nel sistema di raffreddamento del motore degli autoveicoli un liquido circola nella «camicia» del motore verso il radiatore, in cui cede all'aria il calore sottratto.
c) Tra la varie funzioni, il sangue provvede anche a trasportare il calore per convezione dall'interno del corpo ad una fitta rete di capillari superficiali.

La *resistenza termica* è la resistenza offerta da un materiale al passaggio del calore attraverso una parete di un mezzo isotropo, le cui facce si trovano a temperatura diversa. L'inverso della resistenza termica si chiama *conduttanza termica*.

La quantità di calore Q che attraversa una parete di area A e di spessore l si ricava applicando una legge dovuta al matematico francese Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830)

$$Q = \frac{k\ A\ \Delta T\ t}{l}$$

dove ΔT è la differenza di temperatura, t il tempo impiegato e k una costante che dipende dalla natura del materiale e dalla temperatura, detta *conduttività termica*; l'unità di misura SI della conduttività termica è il *watt al metro per kelvin* (W/m·K).

Provi lei a ricavare questa unità partendo dalla legge di Fourier.

R. Risolvo rispetto a k; $k = Q \times l / \Delta T \times A \times t$ e sostituisco alle grandezze le loro unità di misura ottenendo $k = J \times m / k \times m^2 \times s$. Ora, poiché $J/s = W$, semplificando ottengo $W / K \times m$.

Tab. 16.4. Conduttività termiche a 20 °C di alcuni materiali (W/m·K)

	W/m·K		W/m·K		W/m·K
resine espanse	0,03	R(*)	0,4 ÷ 0,6	acciaio	50
lana di roccia	0,04	laterizi	0,6 ÷ 0,7	alluminio	190
sughero	0,05 ÷ 0,11	porcellana	1,0 ÷ 1,7	rame	390
legno	0,3 ÷ 0,5	ghiaccio (**)	2,1	argento	429

(*) Resine rinforzate con fibre di vetro. (**) A -4 °C.

Calcoli la quantità di calore che si trasmette, in un'ora, attraverso un pannello truciolato (k = 0,17 W/m·K) di 2 m^2, spesso 4 cm, se la differenza di temperatura tra le superfici del pannello è 15 °C.

$$\textbf{R.}\quad Q = \frac{0{,}17 \times 2\ m^2 \times 15\ K \times 3600\ s}{0{,}04\ m} = 4{,}6\ J\ (\approx 11\ kcal)$$

I frigoriferi a pozzo dei supermercati, privi di coperchio, rappresentano un esempio di spreco energetico?

D. No; in essi, la «perdita di freddo» è abbastanza contenuta perchè l'aria fredda, più densa dell'aria calda, tende a rimanere nell'interno del frigorifero anzichè disperdersi nell'ambiente, come avviene quando si apre il portello di un frigorifero verticale. La conduttività termica dell'aria, a 0 °C, è molto bassa, 0,024 W/m K.

16.3. Solidi cristallini

R. Ho letto da qualche parte che il vetro è un liquido: mi sembra una strana affermazione.

D. Per nulla strana. I *veri* solidi sono i *cristalli*, edifici tridimensionali ove gli atomi, le molecole o gli ioni sono vicini e disposti nello spazio a distanze regolari sulle linee di una immaginaria gabbia, il *reticolo cristallino*, sistema al quale corrisponde l'energia più bassa e quindi la maggiore stabilità. Ogni particella oscilla intorno ad un punto del reticolo, detto *nodo reticolare*.

La *cella elementare* è la più piccola «gabbia» di particelle che possiede le caratteristiche di simmetria del cristallo. Un cristallo si può

quindi considerare l'insieme di celle elementari poste l'una vicino all'altra e con la medesima orientazione. La forma esterna del cristallo è una riproduzione in scala della cella elementare.

Esempi. a) La cella elementare del sodio cloruro ha la forma di un cubo, ai cui vertici si trovano quattro ioni sodio Na^+ e quattro ioni cloruro Cl^-.
b) La cella elementare del ferro α, un allotropo stabile al disotto di 906 °C, è una «gabbia» *cubica a corpo centrato*, contenendo anche un atomo nel centro del cubo.
c) La cella elementare del ferro γ, un allotropo stabile al disopra di 906 °C, è una «gabbia» *cubica a facce centrate,* contenendo anche un atomo nel centro di ognuna delle sei facce del cubo. Ne deriva una struttura più compatta di quella del ferro α.

Ora risponda ai QSM. 1) Nella cella elementare del ferro α vi sono: a) 9 atomi di ferro. b) 2 atomi di ferro. 2) Nella cella elementare del ferro γ vi sono: a) 14 atomi di ferro. b) 4 atomi di ferro.

R. La risposta al primo quesito è b). Gli otto atomi degli spigoli del cubo sono in comune con altre otto celle per cui la cella contiene, oltre all'atomo centrale, solo 8/8 = 1 atomo di ferro. Totale: 1 + 1 = 2 atomi. La risposta al secondo quesito è b). Gli otto atomi dei vertici contano per uno mentre i sei atomi al centro delle sei facce servono due celle affiancate, quindi alla cella toccano 6/2 = 3 atomi. Totale: 1 + 3 = 4 atomi.

16.4. Bande di energia nei cristalli

D. Come abbiamo studiato, in un legame chimico *ad ogni orbitale atomico corrisponde un orbitale molecolare*. Così ad esempio, un atomo A, unendosi ad un altro atomo della stessa specie, forma una molecola biatomica A-A in cui i due orbitali atomici formano un orbitale molecolare legante, avente energia minore di quella di A, ed un orbitale antilegante avente energia maggiore.

In un cristallo costituito da atomi avviene qualcosa di simile: da un numero elevatissimo *N* di atomi si forma uno stesso numero *N* di orbitali «molecolari» e uno stesso numero *N* di livelli energetici. Il termine «molecolare» è valido soltanto quando si considera un cristallo come un'unica molecola.

Come in un atomo ogni elettrone si trova in un *livello energetico* ben preciso, così in un cristallo gli elettroni periferici degli atomi possono disporsi soltanto in determinate *bande di energia*, dette *bande permesse*. Le

bande permesse aventi piccole differenze di energia possono sovrapporsi; se la sovrapposizione non si verifica, tra ogni banda permessa esistono intervalli (*bande proibite*) in cui gli elettroni non possono trovare collocazione. Anche per le bande di energia vale il principio di esclusione, per cui una banda può essere *completa*, *semivuota* o *vuota*.

Esempi. a) Un diamante è un'unica, gigantesca molecola di atomi di carbonio ibridati sp^3 ; il carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
p p p sp sp sp sp

Ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro con legami covalenti sp^3-sp^3 e il diamante ha struttura tetraedrica, come il metano. Dai 4 orbitali atomici di ogni atomo di carbonio derivano 8 orbitali molecolari, 4 leganti e 4 antileganti. Da *N* atomi di carbonio derivano *4N* orbitali «molecolari» (2N leganti e 2N antileganti) costituenti due bande di energia separate da un intervallo (*banda proibita*) di 5,3 eV (a 25 °C). Per il principio di esclusione la banda ad energia più bassa è completa di elettroni mentre quella ad energia più alta è vuota.
b) La configurazione elettronica del litio è $1s^2\ 2s^1\ 2p^0$. In un cristallo di litio la banda corrispondente al livello $1s^2$ è completa mentre le bande corrispondenti ai livelli *2s* e *2p*, aventi piccola differenza di energia, si sovrappongono parzialmente. La banda *2s* risulta semivuota e la banda *2p* vuota ma tra le due non esiste banda proibita. La stessa situazione si verifica negli altri metalli alcalini e negli elementi del gruppo 11d , come rame, argento e oro.
c) La configurazione elettronica del berillio è $1s^2\ 2s^2\ 2p^0$. In un cristallo di berillio la banda corrispondente al livello *1s* è completa mentre le bande corrispondenti ai livelli *2s* e *2p* si sovrappongono parzialmente. La banda *2s* risulta completa e la banda *2p* in parte occupata. Anche in questo caso, tra le bande non esiste intervallo proibito.
d) La configurazione elettronica del silicio è $(Ne)3s^2\ 3p^2$ e quella del germanio $(Ar)\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^2$. Nei cristalli di silicio e di germanio, come nel diamante, si verifica ibridazione sp^3: ne risultano una banda di energia completa ed una banda vuota ma, a differenza del diamante, la differenze di energia sono minori, rispettivamente (a 25 °C), 1,10 eV e 0,72 eV contro i 5,3 eV del diamante.

16.5. Solidi atomici

D. I solidi atomici, detti anche *solidi covalenti,* sono costituiti da atomi uniti tra loro da forti legami covalenti; sono duri, insolubili in tutti i solventi, hanno alti punti di fusione e scarse conduttività termica ed

elettrica. Esempi di solidi atomici sono il *diamante*, la *silice* SiO_2 , molti *carburi* e *azoturi* e alcuni *ossidi degli elementi di transizione*.

Esempi. a) Come si è visto, un diamante è un' unica, gigantesca molecola costituita da atomi di carbonio ibridati sp^3. E' molto duro, fonde soltanto ad alta temperatura (3350 °C), è inattaccabile dagli agenti chimici ma in ossigeno puro ad alta temperatura brucia formando anidride carbonica, ciò che lo distingue da tutte le altre pietre preziose.
b) Il quarzo (SiO_2) è un'unica, enorme molecola in cui ogni atomo di silicio ibridato sp^3 è legato a quattro atomi di ossigeno ed ogni atomo di ossigeno è legato a due di silicio. E' anch'esso molto duro e fonde a 1700 °C.

Altri solidi atomici sono *strati* o *catene* di atomi uniti con forti legami covalenti; gli strati (e le catene) sono collegati tra loro da legami più deboli. Sono solidi a strati la *grafite*, il *cadmio cloruro* e le *miche*; sono solidi a catene il *palladio cloruro* e molti *silicati*.

Esempi. a) Nella grafite gli atomi di carbonio sono ibdridati sp^2. Il carbonio

$1s^2$ [↑↓] [↑] [↑] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [↑]
s p p p sp sp sp p

Ogni atomo di carbonio è legato ad altri tre con un legame covalente e la grafite ha una struttura piana, formando strati paralleli esagonali. Tra gli atomi di ogni strato si stabiliscono legami covalenti sp^2-sp^2 di 120° mentre tra un piano e l'altro si stabiliscono deboli legami di van der Waals. Gli elettroni degli orbitali *p* non ibridati formano legami π non localizzati su ogni singolo atomo bensì delocalizzati sull'intera massa della sostanza. A questo fenomeno sono dovute le elevate conduttività termiche ed elettriche della grafite, paragonabili a quelle dei metalli. Si noti la profonda differenza tra diamante e grafite, forme allotropiche di uno stesso elemento. Mentre il diamante è duro e compatto, isolante termico ed elettrico, la grafite si riduce facilmente in polvere ed è untuosa per la facilità con cui uno strato può scorrere su un altro; è infatti usata anche come lubrificante.
b) I pirosseni e gli anfiboli sono silicati di ferro, calcio, alluminio, sodio, manganese contenenti catene di anioni $(SiO_3)_n^{2n-}$. In ogni catena, silicio e ossigeno sono uniti da legami covalenti mentre tra una catena e l'altra si stabiliscono legami più deboli.

16.6. Solidi molecolari

D. I *solidi molecolari* sono costituiti da molecole. Tra esse si stabiliscono deboli legami dipolari e di van der Waals. A differenza dei

solidi atomici non sono duri, fondono facilmente e si disciolgono in molti solventi. Esempi di solidi molecolari sono lo *iodio*, il *fosforo*, il *ghiaccio* e il *ghiaccio secco*.

Esempi. a) Nel fosforo bianco l'elemento [$(Ne)3s^2 3p^3$] è ibridato pd^2. Il fosforo

(Ne) [↑↓] [↑] [↑] [↑] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] diventa
s p p p d d d d d

(Ne) [↑↓] [ ] [ ] [ ] [↑] [↑] [↑] [ ] [ ]
s p p p pd pd pd d d

Si spiega così l'esistenza di molecole P_4, in cui ogni atomo di fosforo costituisce il vertice di un tetraedro regolare ed è legato ad altri tre con legami covalenti di 60°. I legami intermolecolari sono deboli legami di van der Waals. Il fosforo bianco è leggero (d = 1,82 g/ml), molle, fonde a 44 °C e all'aria si infiamma spontaneamente, per cui si conserva sotto acqua.
b) Il fosforo rosso, polverulento, ha struttura diversa, è più pesante (d = 2,31 g/ml), fonde a temperatura più alta (590 °C), brucia ma non si infiamma spontaneamente.
c) Nel ghiaccio, tra una molecola e l'altra, si stabiliscono legami idrogeno; la struttura particolarmente «aperta» rende il ghiaccio più leggero dell'acqua.
d) Nel 1996 H.Kroto, R. Curl e R. Smalley hanno ricevuto il Nobel per la scoperta dei *fullereni*, molecole di taglia extralarge come i personaggi di Fernando Botero; il più semplice di essi è il *fullerene*, dalle molecole icosaedriche (60 atomi di carbonio, ibridi sp^2). Gli omologhi superiori possono contenere fino a 190 atomi di carbonio. I fullereni costituiscono, accanto al diamante e alla grafite, conosciuti da tempo immemorabile, una terza varietà allotropica del carbonio.

R. Che cosa significa *fullerene*?

D. Il termine è stato assegnato dagli scopritori in onore dell'architetto tedesco R. Buckminster Fuller, l'ideatore delle cupole geodetiche, dalle facce in parte esagonali e in parte pentagonali, a cui queste molecole somigliano.

16.7. Solidi ionici

D. Come abbiamo visto, nella reazione tra due elementi A e B , quando la differenza tra le loro elettronegatività è piccola, tendono a

formarsi molecole A_mB_n in cui i due atomi sono uniti da un legame covalente eteropolare.

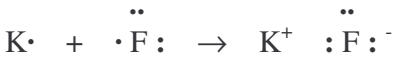
Quando la differenza tra le elettronegatività dei due elementi è marcata, l'atomo meno elettronegativo (metallo) cede elettroni a quello più elettronegativo (non metallo): in questo caso *non si formano più molecole*, sia pure polarizzate, *ma ioni*. Gli atomi del metallo A diventano cationi A^{n+} e gli atomi del non metallo B diventano anioni B^{n-}. Il prodotto della reazione non è più costituito da molecole discrete ma è un *cristallo ionico*, in cui si alternano regolarmente cationi e anioni; tra essi si crea un legame di natura elettrostatica, il *legame ionico*. Nei cristalli ionici, gli ioni aventi carica elettrica dello stesso segno tendono a disporsi il più lontano possibile l'uno dall'altro mentre quelli aventi carica elettrica opposta il più vicino possibile.

Esempio. Un cristallo di sodio cloruro si può considerare un'unica gigantesca molecola costituita da un grande numero di ioni Na^+ e uno stesso numero di anioni Cl^-. Ad alta temperatura (1465 °C) l'edificio cristallino si sfascia, il cristallo vaporizza e i vapori contengono molecole Na^+Cl^-.

R. Quindi, possiamo concludere dicendo che due atomi possono essere uniti tra loro in due soli modi: legame covalente e legame ionico. Mi ricordo che anche il legame polarizzato ed il legame di coordinazione sono di tipo covalente.

D. Le cose non sono così semplici. Siamo sicuri che tra due atomi della stessa specie si stabilisce un legane omopolare, cioè covalente puro al 100 %. Non esiste invece, tra due atomi di specie diversa, un tipo di legame totalmente ionico ma è più corretto parlare di legame *prevalentemente* ionico.

Esempi. a) Il potassio [$(Ar)\ 4s^1$] è un metallo avente bassa elettronegatività (0,82) e bassa energia di prima ionizzazione (4,34 eV). Il fluoro ($1s^2\ 2s^2\ 2p^5$) è un non metallo avente alta elettronegatività (3,98) e alta energia di prima ionizzazione (17,42 eV). Quando i due elementi reagiscono, poichè la differenza tra le elettronegatività (Δen = 3,16) è forte si stabilisce un legame prevalentemente ionico. La reazione tra potassio e fluoro è quindi una reazione in cui il metallo dona un elettrone al non metallo



Entrambi gli ioni possiedono otto elettroni nel livello più esterno e sono molto più stabili degli elementi che li hanno generati. Non esistono quindi, allo stato solido, *molecole discrete* di potassio fluoruro KF ma *cristalli* di potassio fluoruro; la formula KF informa soltanto che nel cristallo il numero dei cationi potassio K^+ è uguale al numero degli anioni fluoruro F^-.
b) La differenza di elettronegatività tra il calcio [*(Ar) $4s^2$*, *en* = 1,00] e lo zolfo [*(Ne) $3s^2$ $3p^4$*, *en* = 2,58] è 1,58; nel calcio solfuro il legame è prevalentemente ionico. Nella reazione tra calcio e zolfo, il primo dona due elettroni al secondo

Anche in questo caso i due ioni, possedendo otto elettroni sul livello più esterno, sono più stabili degli elementi che li hanno generati.

Gli elementi di transizione possono dare cationi perdendo elettroni non solo nell' ultimo livello energetico (*s*) ma anche nel penultimo (*d*). Si tratta di cationi stabili pur non avendo configurazione esterna simile a quella dei gas nobili. La stabilità è maggiore quando gli orbitali del penultimo livello energetico sono incompleti.

Esempio. Il ferro ha la configurazione *(Ar)$3d^6 4s^2$* e può perdere due o tre elettroni formando due cationi aventi configurazione:

Fe^{2+} (Ar) [↑↓] [↑] [↑] [↑] [↑] [ ] cioè (Ar) $3d^6 4s^0$

Fe^{3+} (Ar) [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] [ ] cioè (Ar) $3d^5 4s^0$ più stabile
d d d d d s

Rappresenti le configurazioni elettroniche degli ioni Cu^+ e Cu^{2+}.

R. Poichè la configurazione del rame è *(Ar)$3d^{10} 4s^1$*

Cu^+ (Ar) [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [ ] cioè (Ar) $3d^{10} s^0$

Cu^{2+} (Ar) [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑↓] [↑] [ ] cioè (Ar) $3d^9 s^0$
d d d d d s

D. Come abbiamo visto, per un legame covalente, l'energia di legame è l'energia necessaria per rompere 1 mol di legami ovvero $6 \cdot 10^{23}$

legami. Per i cristalli ionici si parla invece di *energia reticolare*, energia liberata nella formazione di 1 mol del cristallo dai suoi ioni, ovvero energia necessaria per spezzare il legame di 1 mol del cristallo nei suoi ioni (considerati allo stato gassoso). Il legame ionico è generalmente più forte del legame covalente.

Tab. 16/5. Energia reticolare di alcuni alogenuri alcalini (kJ/mol a 25°C).

	F	Cl	Br	I
Li	1029	850	802	742
Na	920	780	740	692
K	816	710	680	639

Dall'alto valore dell'energia reticolare dei solidi cristallini derivano alti punti di fusione e di ebollizione.

I solidi ionici sono in genere duri e fragili, hanno alti punti di fusione e non sono termoconduttori ed elettroconduttori. Sono solubili in acqua e nei solventi (es. etanolo, metanolo) aventi alta costante dielettrica (incontreremo più avanti la definizione). La solubilità, come vedremo, varia entro limiti molto ampi. La fragilità di un cristallo ionico è dovuta allo scorrimento degli ioni del reticolo provocati da forze di trazione o compressione: ciò comporta l'avvicinamento di ioni aventi carica elettrica dello stesso segno ed il conseguente insorgere di forze di repulsione.

16.8. Raggi atomici e raggi ionici

D. Per *raggio atomico* si intende la semidistanza internucleare tra due atomi uguali in un metallo a struttura compatta. Il *raggio ionico* è invece la dimensione di ingombro di uno ione in un cristallo ionico compatto. I valori riportati nella tabella sono dovuti a L. Pauling e basati sulle dimensioni di due ioni standard, lo ione sodio (95 pm) e lo ione fluoruro (136 pm). I *raggi dei cationi* sono notevolmente minori di quelli degli atomi da cui derivano, per l'allontanamento di elettroni periferici e per l'aumentata attrazione elettrostatica del nucleo sugli elettroni rimasti. Per gli stessi motivi, i *raggi degli anioni* sono notevolmente maggiori di quelli degli atomi da cui derivano.

Tab. 16/6. Raggi atomici e raggi ionici

di alcuni metalli e cationi (pm).

	r.a	r.i		r.a.	r.i.
Li	152	60	Be	112	31
Na	186	95	Mg	160	65
K	231	133	Ca	197	99

16.9. Solidi metallici

D. Il legame esistente tra gli atomi di un vero metallo (1° e 2° gruppo) e di un metallo di transizione (gruppi 3d ÷ 12 d) è totalmente diverso dai legami covalente e ionico. Per le basse energie di ionizzazione, gli atomi metallici tendono a perdere gli elettroni di valenza diventando cationi. Gli elettroni ceduti non appartengono più ad ogni singolo atomo ma sono delocalizzati; un cristallo metallico può essere considerato come una enorme molecola in cui i cationi sono immersi in una *nuvola elettronica comune a tutta la massa del cristallo*, il *legame metallico*, forte. Nei veri metalli gli elettroni periferici *s* si distribuiscono in bande di energia *s* e *p* sovrapposte; nei metalli di transizione sono coinvolti anche elettroni *d* e *f*. Per questi motivi i metalli possiedono proprietà caratteristiche che li distinguono dai solidi atomici, covalenti e ionici: caratteristica *lucentezza*; *elettroconduttività* e *termoconduttività*; *effetti fotoelettrico* e *termoionico* (facilità di emettere elettroni dalla loro superficie per azione di radiazioni o del calore); *malleabilità* e *duttilità* (attitudine ad essere ridotti in lamine o in fili, per la possibilità di scorrimento dei cationi del reticolo cristallino senza che avvenga la rottura, come si verifica nei cristalli ionici).

* *Malleabilità* in ordine decrescente di alcuni metalli:

Au Ag Al Cu Sn Pt Pb Zn Fe.

* *Duttilità* in ordine decrescente di alcuni metalli:

Ag Pt Fe Cu Au Al Zn Sn Pb.

16.10. Cristalli

D. Il *grado di di simmetria* di un cristallo è l'insieme degli elementi di simmetria: *piano*, *asse* e *centro* di simmetria.

* Il *piano di simmetria* (*P*) è il piano che taglia il cristallo in due parti, tali che l'una risulti l'immagine speculare dell'altra.

* *L'asse si simmetria* (*A*) è una retta che, ruotando il cristallo attorno ad essa per 360°, esso torna ad occupare tutti punti dello spazio prima della rotazione almeno due volte (asse binario o *digiro*, due «ricoprimenti», rotazione di 180°), almeno tre volte (asse ternario o *trigiro*, tre «ricoprimenti», rotazione di 120°), almeno sei volte (asse senario o *esagiro*, sei «ricoprimenti», rotazione di 60°).

* Il *centro di simmetria* (*C*) è un punto interno del cristallo equidistante tra due spigoli (o due vertici, o due facce) opposti e paralleli.

*Gli *assi cristallografici* *x*, *y*, *z* sono tre spigoli reali (o possibili) di un cristallo che non giacciono sullo stesso piano; per convenzione, si scelgono paralleli o perpendicolari agli assi e ai piani di simmetria.

* I *parametri* di un cristallo sono i segmenti *a*, *b*, *c* intercettati da una faccia di un cristallo su uno, due, tre assi cristallografici; un parametro è quindi la distanza tra l'origine di un asse e il punto in cui la faccia incontra l'asse.

Il mineralogista francese Auguste Bravais (1811-1863) ha classificato i cristalli in 230 forme cristalline, raggruppate in 32 *classi*, 7 *sistemi*, 3 *gruppi.*

Tab. 16/7. Classificazione dei cristalli secondo Bravais.

gruppo	sistema	simmetria fondamentale	angoli	forma fondamentale	classi
monometrico $a = b = c$	*cubico*	4 assi ternari	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	cubo	5
dimetrico $a = b \neq c$	*tetragonale* o *quadratico*	1 asse quaternario	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	prisma a base quadrata	7
	esagonale	1 asse senario	$\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	prisma a base esagonale.	5
	trigonale o *romboedrico*	1 asse ternario	$\alpha = \beta = \gamma < 120°$, $\neq 90°$	romboedro	7
trimetrico $a \neq b \neq c$	*ortorombico* o *rombico*	3 assi binari ortogonali	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	prisma con base a losanga	3
	monoclino	1 asse binario	$\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	prisma obliquo a base rettang.	3
	triclino	nessun asse,	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	parallelepipedo	2

		nessun piano		qualunque	

R. Minerale e roccia sono sinonimi?

D. I minerali sono solidi cristallini che si trovano in natura soli o facenti parte di rocce, aggregati di più minerali. Così ad esempio, il granito è una roccia costituita da vari minerali tra cui ortoclasio (alluminio e potassio silicato, $AlKSi_3O_8$), quarzo (diossido di silicio, SiO_2) e miche (silicati di alluminio, potassio ed altri elementi). Un caso particolare è presentato dalle rocce calcaree, costituite da un unico minerale, il calcio carbonato $CaCO_3$.

Esempi. Sono minerali le più note gemme. Il *diamante* è carbonio cristallizzato nel sistema monometrico. Lo *smeraldo* e l'*acquamarina* sono varietà di berillo, un silicato di alluminio e berillio, $Al_2Be_3(SiO_3)_6$, colorate in verde e blu-verde per la presenza di cromo. Il *topazio* è un silicato di alluminio, $Al_2(F,OH)SiO_4$. Le *turchesi,* azzurre, sono fosfoalluminati di rame. I *granati* sono rossi e verdi; il granato almandino è alluminio e ferro silicato, $Al_2Fe_3(SiO_4)_3$; il granato piropo, alluminio e magnesio silicato, $Al_2Mg_3(SiO_4)_3$. Il *rubino*, lo *zaffiro*, lo *smeraldo orientale* e il *topazio orientale* sono varietà di corindone (ossido di alluminio), colorate per la presenza di tracce di altri metalli. Lo *zircone* è un silicato di zirconio incoloro, $(Zr,Hf)SiO_4$.

R. Che cosa è la sabbia normale?

D. Nelle prove tecnologiche sui materiali da costruzione si usa, come riferimento, una malta preparata mescolando 1 parte di legante, 3 parti di sabbia standard e 0,5 parti di acqua. Come standard, in Italia, si usa una sabbia silicea proveniente dal lago di Massaciuccoli, nel territorio di Torre del Lago Puccini (LU), chiamata sabbia normale.

R. Terrecotte, faenze, maioliche e terraglie sono sinonimi?

D. No, pur essendo tutte ceramiche a pasta porosa, ottenute per cottura di impasti di argilla, sabbia e acqua. Le *terrecotte*, ottenute da argille impure per ossido di ferro, sono di color rosso-mattone o giallo-rosso. Le *faenze* sono terrecotte ricoperte con uno smalto vetroso trasparente. Le *maioliche* sono terrecotte ricoperte con smalti bianchi o colorati. Le *terraglie* sono terrecotte bianche smaltate.

16.11. Solidi amorfi

D. I solidi *amorfi*, o *vetrosi*, sono *falsi solidi;* possiedono forma e volume propri ma le loro particelle non sono ordinate come nei cristalli. Si considerano come liquidi ad altissima viscosità. Infatti, riscaldati, non fondono ad una determinata temperatura bensì rammolliscono progressivamente diventando sempre meno viscosi, come avviene per i liquidi. Tipici esempi di solidi amorfi sono i vetri.

R. Il display del mio orologio è dichiarato «a cristalli liquidi». Il termine mi sembra un ossimoro.

D. I *cristalli liquidi* **s**ono sostanze costituite da lunghe molecole in grado di ruotare intorno al proprio asse e di scorrere le une sulle altre, come quelle dei liquidi. Tuttavia, le molecole si mantengono parallele tra loro rendendo la sostanza anisotropa come un solido cristallino. Nei cristalli *nematici* le molecole sono orientate in una direzione; nei cristalli *smettici* si uniscono in fasci paralleli. In un campo elettrico le particelle dei cristalli liquidi possono orientarsi parallelamente o ortogonalmente al campo e ciò porta a variazioni della trasparenza o del colore. La proprietà è utilizzata nei display di strumenti quali orologi, televisori, calcolatrici, computer, termometri, ecc.

16.12. Adsorbimento

D. Si parla di *assorbimento* quando un gas si discioglie in un liquido. Altra cosa è l'*adsorbimento*. La superficie dei solidi e dei liquidi tende ad attrarre e trattenere particelle di specie diversa, stabilendo con esse legami di van der Waals (*adsorbimento,* in cui si sviluppa meno di 1 kJ/mol) o veri e propri legami chimici (*chemiadsorbimento,* in cui si sviluppano da 2,5 a 36 kJ/mol). Poiché l' adsorbimento è fenomeno superficiale, hanno forte potere adsorbente i solidi porosi in granuli e in polvere. Le sostanze adsorbite prendono il nome di *adsorbati*.

Esempio. I tessuti di lana e cotone adsorbono gas e vapori, come dimostra lo sgradevole odore conservato per lungo tempo degli abiti quando si esce da una cucina.

■ Il carbone di legna in polvere è un modesto adsorbente. Forti adsorbenti sono i *carboni attivi*, ottenuti per carbonizzazione, con particolari processi che permettono di ottenere un materiale altamente poroso, di residui animali o vegetali. I carboni attivi adsorbono gas e i vapori tossici e sono usati nelle maschere antigas; adsorbono anche sostanze disciolte o disperse in un liquido per cui si usano come decoloranti nell'industria saccarifera, enologica e altre.
I *setacci molecolari* sono zeoliti (silicoalluminati alcalino-terrosi) i cui cristalli presentano cavità di dimensioni molecolari; sono adsorbenti selettivi di molecole polari o polarizzabili, come ad esempio l'acqua.
Il *silicagel*, silice idrata granulare, è un adsorbente usato soprattutto come disidratante.

Per avere un'idea del potere adsorbente, provi a calcolare la superficie totale dei cubetti, aventi il lato di 1 μm, che si otterrebbero dividendo un cubo di un adsorbente avente il lato di 1 cm.

R. Il volume del cubo è $(10^{-2}\ m)^3 = 10^{-6}\ m^3$; la superficie del cubo è $6(10^{-2}\ m)^2 = 6\cdot10^{-4}\ m^2$. Il volume di un cubetto è $(10^{-6}\ m)^3 = 10^{-18}\ m^3$ mentre la superficie di un cubetto è $6(10^{-6}\ m)^2 = 6\cdot10^{-12}\ m^2$. Essendo $10^{-6}\ m^3/10^{-18}\ m^3 = 10^{12}$ il numero dei cubetti la superficie totale è $10^{12}(6\cdot10^{-12}\ m^2) = 6\ m^2$. Un valore enorme!

D. E se il cubo venisse suddiviso in cubetti aventi il lato di 0,1 μm e rispettivamente 0,01 μm e 0,001 μm la superficie diverrebbe…

R. … rispettivamente 60 m^2, 600 m^2 e 6000 m^2!

17. TRASFORMAZIONI DI STATO FISICO

17.1. Sistemi omogenei ed eterogenei

D. Lo stato fisico di un sistema è definito dal valore di certe grandezze (parametri o *variabili di stato* del sistema). Un sistema è *omogeneo* se i parametri che lo caratterizzano sono uguali in tutti i suoi punti; è *eterogeneo* nel caso contrario.

Un sistema eterogeneo si può considerare un insieme di *fasi,* sistemi omogenei fisicamente distinti tra loro da superfici di separazione.

Un sistema, omogeneo o eterogeneo, può essere costituito da una sola sostanza o da più sostanze e i parametri principali che lo definiscono sono: *temperatura*, *pressione, volume* e *concentrazione*. In casi particolari interessano i parametri differenza di potenziale, intensità del campo magnetico, tensione superficiale e altri.

Esempi di sistemi omogenei. a) Acqua che riempie completamente un recipiente: un solo componente, una sola fase liquida.
b) Zucchero in cristalli: un solo componente, una sola fase solida.
c) Miscela di acqua e alcole che riempie completamente un recipiente: due componenti, una sola fase liquida.
d) Soluzione acquosa di zucchero che riempie completamente un recipiente: due componenti, una sola fase liquida.
e) Elio in un palloncino di gomma: un solo componente, una sola fase gassosa.
f) Aria in una bombola: molti componenti (azoto, ossigeno, diossido di carbonio, vapore d'acqua ecc.), una sola fase gassosa.

Esempi di sistemi eterogenei. a) Acqua in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: un solo componente e due fasi, liquida e vapore acqueo sovrastante.
b) Soluzione acquosa di zucchero in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: due componenti e due fasi, liquida e vapore d'acqua.
c) Soluzione satura di zucchero in acqua con cristalli di zucchero sul fondo, in un recipiente chiuso non completamente riempito e privo di aria: due componenti e tre fasi, solida, liquida e vapore d'acqua.
d) Acqua in presenza di ghiaccio in un recipiente chiuso riempito completamente: un componente e due fasi: solida e liquida.
e) Acqua e benzene in recipiente chiuso riempito totalmente: due componenti, due fasi liquide (il benzene non è miscibile con l'acqua e galleggia su questa).

f) Granito, una roccia: tre componenti (quarzo, mica, feldspato) e tre fasi solide, visibili ad occhio nudo.

Ora provi lei a stabilire se i sistemi seguenti sono omogenei o eterogenei, indicando i componenti e le fasi: a) Miscela di alcole e acqua in un recipiente chiuso ma non riempito completamente e privo di aria. b) Un aperitivo contenente cubetti di ghiaccio contenuto in un recipiente chiuso ma non riempito completamente. c) Miscela di acqua e benzina in recipiente non riempito completamente e privo di aria. d) Una miscela di vari gas.

R. a) Eterogeneo: due componenti, due fasi (liquida e vapore di acqua e alcole). b) Eterogeneo: più componenti (acqua, alcole, aromi, coloranti) e tre fasi (solida, liquida, vapore). c) Eterogeneo: più componenti (acqua, svariate sostanze), tre fasi (due liquide e una vapore). d) Omogeneo: più componenti, una sola fase.

Quando si variano uno o più parametri di un sistema avviene una *trasformazione* che può essere *irreversibile* o *reversibile*. Nel caso delle trasformazioni reversibili, cioè che possono avvenire in un senso quanto nel senso inverso, si raggiunge uno stato di *equilibrio* quando i parametri non cambiano nel tempo. Non si tratta però di un equilibrio statico ma *statistico*.

Esempi. a) Un oggetto appoggiato su un tavolo è in equilibrio statico, non verificandosi nessuna trasformazione.
b) L'acqua contenuta in un recipiente chiuso, in presenza del suo vapore, a temperatura costante, è in equilibrio statistico perchè il numero di molecole che passano dalla fase liquida alla fase gassosa è uguale al numero di molecole che dalla fase gassosa passano alla fase liquida.

17.2. Regola delle fasi di Gibbs

D. Si chiama *varianza* (o *grado di libertà*) di un sistema il numero dei fattori variabili (temperatura, pressione, concentrazione) necessari per definire esattamente il sistema stesso. La varianza *v* è data dall'equazione

$$v = n + 2 - f$$

dove n è il numero dei componenti e f il numero delle fasi.

E questa l'equazione della *regola delle fasi*, dovuta al chimico statunitense Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Quando $v = 2$ il sistema è *bivariante*; quando $v = 1$ è *monovariante* e quando $v = 0$ è *invariante*.

Per una sostanza solida, o liquida, o gassosa, $n = 1$ e $f = 1$ per cui $v = 1 + 2 - 1 = 2$ (*bivarianza*). Ciò significa che l'esistenza di una fase solida, liquida o gassosa di una sostanza è definita da due variabili.

Esempio. Per una certa massa di gas si può assegnare ad arbitrio un valore a due variabili, per esempio volume e temperatura: la terza variabile, la pressione, risulta determinata e dipendente dai due valori della temperatura e del volume e ricavabile dalla equazione di stato dei gas. In altre parole, fissati i valori della temperatura e della pressione, il volume è automaticamente determinato.

Per la fase solida di una sostanza in equilibrio con la fase liquida (e per la fase liquida di una sostanza in equilibrio con la fase gassosa), $n = 1$, $f = 2$ per cui $v = 1 + 2 - 2 = 1$ (*monovarianza*). Ciò significa che la coesistenza di due fasi in equilibrio è definita da una variabile.

Esempio. Per l'acqua in equilibrio con il suo vapore (e per il ghiaccio in equilibrio con l'acqua liquida), $n = 1$, $f = 2$, $v = 1$: ad ogni temperatura corrisponde un certo valore della tensione di vapore.

Calcoli la varianza di: a) Una soluzione acquosa satura di un sale, in presenza di sale sul fondo e vapore d'acqua;
b) La soluzione precedente a cui è stato aggiunto un eccesso di un secondo sale che in parte si scioglie e in parte rimane sul fondo.

R. a) $n = 2$ (acqua e sale), $f = 3$ (fase solida, liquida e vapore), $v = 2 + 2 - 3 = 1$.
b) $n = 3$ (acqua + due sali), $f = 4$ (due fasi solide, liquida e vapore), $v = 3 + 2 - 4 = 1$.

D. Per le tre fasi solida, liquida e gassosa di una sostanza in equilibrio tra loro, $n = 1$ e $f = 3$ per cui $v = 1 + 2 - 3 = 0$ (*invarianza*). In questo caso il sistema non ha nulla di arbitrario: le tre fasi possono coesistere soltanto ad una temperatura e ad una pressione che dipendono dalla natura della sostanza, chiamato *punto triplo*.

Esempi. a) Per l'acqua in equilibrio con ghiaccio e con il vapore d'acqua, le tre fasi possono coesistere soltanto alla temperatura di 273,16 K (0,01 °C) e alla pressione di 0,6112 kPa (4,584 torr).
b) Per il diossido di carbonio, le condizioni in cui possono coesistere ghiaccio secco, CO_2 liquido e CO_2 solido sono 216,6 K e 517 kPa.

Calcoli la varianza dei sistemi: a) Lega di zinco e cadmio in parte fusa.
b) Miscela di acqua e benzina e loro vapori.
c) Soluzione salina satura in presenza di sale indisciolto, ghiaccio e vapor d'acqua.

R. a) v = 2 + 2 - 2 = 2. b) v = 2 + 2 - 2 = 2. c) v = 2 + 2 - 4 = 0.

D. Le più importanti trasformazioni fisiche sono le *trasformazioni di stato fisico*, in cui le variazioni dell' entalpia ΔH sono più modeste di quelle che si verificano in una reazione chimica.

Tab. 17/1. Trasformazioni di stato fisico.

da	*a*		*da*	*a*	
solido	liquido	*fusione*	liquido	solido	*solidificazione*
liquido	vapore	*vaporizzazione*	vapore	liquido	*condensazione*
solido	vapore	*sublimazione*	vapore	solido	*brinamento*

17.3. Fusione e solidificazione

La *fusione* è la trasformazione *endotermica* da solido a liquido; la *solidificazione* la trasformazione inversa, *esotermica*

solido $\rightarrow$ liquido (+ ΔH) liquido $\rightarrow$ solido (- ΔH)

Quando si riscalda progressivamente una sostanza solida, a pressione costante, l'energia interna della sostanza aumenta e la temperatura sale. Ad una certa temperatura, caratteristica per ogni sostanza (*punto di fusione*), durante un certo intervallo di tempo la temperatura rimane stazionaria perchè il calore somministrato viene impiegato per «sfasciare» il reticolo cristallino: la sostanza diventa liquida, *fonde*. Quando tutta la massa della sostanza è diventata liquida, continuando a riscaldare, la temperatura riprende a salire.

R. Si dice comunemente che la neve *si scioglie* al sole. Il termine è corretto?

D. No, la neve *fonde* al sole; il verbo sciogliere ha un altro significato, come vedremo. Ma questa è una pedanteria. Continuiamo.

Quando si raffredda progressivamente una sostanza liquida, a pressione costante, l'energia interna e la temperatura della sostanza diminuiscono. Alla *temperatura di solidificazione*, che coincide con la temperatura di fusione, per un certo periodo, anche se il liquido continua a cedere calore all'intorno, la temperatura non diminuisce: la sostanza «restituisce» l'energia ricevuta durante la fusione. Quando tutta la massa della sostanza è solidificata, la temperatura riprende a scendere.

Nei diagrammi temperatura-tempo sono illustrati i comportamenti delle sostanze fuse progressivamente raffreddate; in ascisse sono riportati i tempi e il ordinate le temperature. Le curve hanno la forma di una sedia; lungo il tratto orizzontale, corrispondente al punto di fusione della sostanza, la temperatura rimane stazionaria per un certo tempo, indi riprende la discesa.

La fusione e la solidificazione sono poco influenzate dalla pressione; torneremo sull'argomento parlando della sublimazione.

Esempi. a) Per il ghiaccio, una pressione di 10 atm provoca una diminuzione del punto di fusione di soli 0,0125 °C; per abbassare di 1 °C il punto di fusione del ghiaccio occorre applicare una pressione di ben 136 atm.
b) Un ghiacciaio, nel suo movimento, quando incontra uno spuntone di roccia, non lo copre ma lo aggira. L'alta pressione con la quale il ghiaccio è spinto contro la roccia ne provoca la fusione anche se la temperatura è inferiore a 0 °C; l'acqua prodotta scorre intorno alla roccia e poi risolidifica. Lo stesso fenomeno si verifica quando si pattina sul ghiaccio: l'acqua formata nella fusione localizzata del ghiaccio (dovuta alla pressione del pattinatore ed al calore dell' attrito dei pattini) agisce come lubrificante.

Si definisce *punto normale di fusione* (p.f. oppure t_f) la temperatura alla quale la fase solida e la fase liquida di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 101,325 kPa (1 atm).

Il *calore di fusione* (H_f) è la quantità di calore necessaria per fondere una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza solida (e restituito

dalla sostanza liquida durante la solidificazione), al punto di fusione normale.

Calcoli la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare 2 kg di piombo da 20 °C a 400 °C. Il punto di fusione del piombo è 327 °C; il calore di fusione è H_f = 63 kcal/kg; i calori specifici standard c_p del piombo solido e del piombo liquido si considerino arrotondati a 0,03 kcal/kg·K.

R. Si devono sommare il calore necessario per portare il piombo da 20°C al punto di fusione, il calore di fusione e il calore necessario per portare il piombo fuso dal punto di fusione a 400 °C

$Q_1 = 0{,}03 \times 2 \ (327 - 20)\ °C = 18{,}4$ kcal $\quad Q_2 = 2\ \text{kg} \times 63\ \text{kcal/kg} = 126$ kcal
$Q_3 = 0{,}03 \times 2 \ (400 - 327) = 4{,}4$ kcal $\quad Q_{tot} = 18{,}4 + 126 + 4{,}4 = 149$ kcal

Perchè il rivestimento delle padelle antiaderenti non rammollisce quando si frigge una bistecca?

D. Questa domanda fu posta ad uno studente, durante un esame, da Enrico Fermi, relativamente alle padelle di rame rivestito con stagno (punto di fusione 232 °C) usate in quel tempo. Lo studente non seppe rispondere e lo scienziato spiegò: quando la bistecca frigge non bolle l'olio ma l'acqua della carne. Ciò vale anche per il PTFE, usato come rivestimento antiaderente dell' attuale pentolame, avente alta temperatura di rammollimento rispetto alle altre resine sintetiche ma pur sempre inferiore alla temperatura di ebollizione degli oli commestibili.

17.4. Evaporazione

D. Le particelle che si trovano alla superficie di un liquido, e anche di un solido, hanno una maggiore libertà di movimento di quelle che si trovano all'interno e possono staccarsi lentamente dal liquido, o dal solido, passando allo stato di vapore. Noi sentiamo il profumo di un fiore perché dalla sua superficie si staccano molecole di sostanze odorose allo stato di vapore. Il fenomeno, che avviene a *qualsiasi temperatura* ma che diventa più vistoso aumentando la temperatura, si chiama *evaporazione*.

Un vapore saturo, cioè in equilibrio con la fase liquida, costituisce un sistema monovariante; ad ogni temperatura corrisponde una pressione chiamata *tensione di vapore*.

I liquidi aventi alta tensione di vapore anche a bassa temperatura, sono detti *volatili*, evaporando molto facilmente.

Esempi. a) Nella stagione estiva, durante il rifornimento del serbatoio degli autoveicoli, una sensibile quantità di benzina, molto volatile, va perduta per evaporazione.
b) L'etere etilico, un liquido ancor più volatile della benzina, deve essere conservato in recipienti ben chiusi; nella stagione estiva, i contenitori devono essere conservati in frigorifero.

Quando si versa dell'etere etilico (p.e. = 35 °C) nel cavo della mano il liquido evapora rapidamente e la mano si raffredda sensibilmente. Come spiegherebbe i due fenomeni?

R. Alla temperatura corporea l'etere etilico bolle; la sensazione di freddo è dovuta al calore sottratto dal liquido alla mano per passare allo stato di vapore.

17.5. Vaporizzazione e condensazione

D. La *vaporizzazione* o *ebollizione* è la trasformazione *endotermica* da liquido a vapore e la *condensazione* la trasformazione inversa, *esotermica*

liquido $\rightarrow$ vapore $(+ \Delta H)$ vapore $\rightarrow$ liquido $(- \Delta H)$

L'ebollizione di un liquido seguita dalla condensazione dei vapori emessi si chiama *distillazione*.

Quando si riscalda un liquido a pressione costante, l'energia interna del liquido aumenta ed aumentano la temperatura e la tensione di vapore; ad un certa temperatura, caratteristica per ogni sostanza (*punto di ebollizione*) la temperatura rimane stazionaria fino a che tutto il liquido è vaporizzato.

Esempio. Quando si riscalda l'acqua in una pentola, le prime bolle di vapore si formano sul fondo ma, risalendo, incontrano acqua ancora fredda in cui il vapore si condensa, producendo i rumori caratteristici dell'incipiente ebollizione. Con l'aumentare della temperatura l'evaporazione si intensifica ma soltanto al punto di ebollizione il liquido inizia a bollire tumultuosamente.

Il punto di ebollizione si raggiunge quando la tensione di vapore del liquido riesce a vincere la pressione esterna. A differenza del punto di fusione, il punto di ebollizione di un liquido è molto influenzato dalla pressione esterna.

La temperatura del liquido in ebollizione non varia durante tutto il processo.

Esempio. Operando in una pentola aperta è inutile, per accelerare la cottura del «bollito», alzare la fiamma del gas: raggiunta l'ebollizione, la temperatura dell'acqua rimane costante.

Tab. 17/2. Tensione di vapore d'acqua a temperature superiori a 100 °C.

atm	1,0	1,5	2.0	3,0	4,0	5,0	10,0	15,0	20,0
MPa	0,101	0,152	0,203	0,304	0,405	0,507	1,013	1,520	2,026
°C	100	111,7	120,6	133,9	144,0	152,2	180,3	198,8	213,0

Esempi. a) Nelle pentole a pressione la cottura dei cibi è più rapida perchè si raggiungono temperature più alte che alla pressione atmosferica. Anche nelle macchinette casalinghe per il caffè espresso la pressione raggiunge valori tali da innalzare la temperatura dell'acqua ad oltre 120 °C.

b) Il glicerolo, alla pressione atmosferica, bolle a 290 °C ma subisce una decomposizione prima ancora di arrivare a questa temperatura. Per evitare la decomposizione si può abbassare la temperatura di ebollizione operando in una apparecchiatura a pressione ridotta o, come si usa dire, «sotto vuoto». Alla pressione di 10 torr il glicerolo bolle a 162 °C senza alterarsi. La *distillazione sotto vuoto* non è quindi la produzione di alcolici da parte di un astronauta in una navicella spaziale.

Si definisce *punto di ebollizione normale* (p.e. o t_e) la temperatura alla quale la fase liquida e la fase vapore di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 1 atm.

Il *calore di vaporizzazione* (H_v). è la quantità di calore necessaria per vaporizzare una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza liquida (e

restituita dal vapore durante la condensazione), al punto di ebollizione normale.

Esempi. a) Quando la temperatura ambiente è alta, la sudorazione e l' evaporazione del sudore (endotermica) mitiga il riscaldamento del corpo, raffreddando la pelle.
b) Quando l'aria è secca il caldo è sopportabile poichè il sudore può evaporare facilmente; quando l'aria è umida si stabilisce un equilibrio tra l'acqua del sudore e l'umidità atmosferica ed il sudore tende a rimanere sulla pelle. Un ventilatore favorisce l'evaporazione del sudore rimuovendo dalla pelle l'aria satura di vapor d'acqua.

R. Ho trovato da qualche parte tabelle relative ai calori latenti di fusione e ai calori latenti di vaporizzazione di alcune sostanze. Che significa *latente*?

D. Si parla di calore latente perché una sostanza, avendo acquistato calore per fondere o vaporizzare, lo restituisce nei passaggi inversi (solidificazione e condensazione).

Esempio. Si vogliono calcolare l'energia liberata nella condensazione, alla pressione di 1 atm, di 65 l di vapori di etossietano (H^0_v = 27 kJ/mol) considerato come gas ideale, e la diminuzione dell'energia interna del sistema.

65 / 22,4 = 2,9 mol $2{,}9 \times 27 = 78{,}3$ kJ

Nella condensazione il volume del vapore diminuisce fortemente, il sistema assorbe lavoro dall'intorno e la diminuzione dell'energia interna è minore di 78,3 kJ. Considerando trascurabile il volume del liquido, $\Delta V = 65$ l per cui

$W = p\,\Delta V = 101\,325 \text{ Pa} \times 0{,}065 \text{ m}^3 = 6{,}6$ kJ $\Delta U = -78{,}3 + 6{,}6 = -71{,}7$ kJ

17.6. Diagrammi di stato

Fusione ed evaporazione possono essere rappresentate con diagrammi che riportano sulle ascisse la temperatura e sulle ordinate la pressione. Per ogni sostanza esistono tre curve che si incontrano nel punto triplo in cui, come abbiamo visto, possono coesistere le tre fasi della sostanza; le curve delimitano i campi di esistenza delle fasi solida, liquida e vapore. Nei punti giacenti sulle curve due fasi sono in equilibrio.

Esempi. a) Per l'acqua, il punto triplo si trova ad una temperatura poco inferiore a 0 °C ma ad una pressione (4,58 torr) molto più bassa della pressione atmosferica normale (760 torr). La curva solido-liquido pende a sinistra: ciò significa che il *punto di congelamento dell'acqua si abbassa aumentando la pressione*. Questo comportamento è caratteristico delle sostanze che, come il ghiaccio, il piombo, l'oro, il rame*, fondendo diminuiscono di volume*; per la legge di Le Chatelier (la incontreremo più avanti) la pressione provoca un diminuzione del punto di fusione; in altre parole la pressione facilita la fusione e ostacola la solidificazione. Il ghiaccio fonde a 0 °C alla pressione di 1 atm; ad una pressione di 500 atm fonde a - 4 °C e a 1 000 atm fonde a - 8,7 °C . Come vede, occorrono pressioni molto alte per modificare il punto di fusione.
b) Per il diossido di carbonio il punto triplo si trova ad una temperatura molto bassa (- 56,6 °C) e ad una pressione (5,1 atm) superiore alla pressione atmosferica normale (1 atm). A differenza di quanto avviene per l'acqua, la curva solido-liquido è orientata verso destra: aumentando la temperatura aumenta anche la pressione. Questo comportamento è condiviso dalla maggioranza delle sostanze le quali, fondendo, si dilatano mentre la solidificazione è accompagnata da contrazione del volume. La pressione ostacola la fusione e facilita la solidificazione.

17.7. Sublimazione e sbrinamento

D. La maggioranza delle sostanze allo stato solido possiede bassa tensione di vapore: riscaldate, prima fondono e poi bollono. Per alcune sostanze solide, alla temperatura ambiente, la tensione di vapore è invece piuttosto alta. Così ad esempio, già ad una temperatura molto bassa (- 78 °C) la tensione di vapore del ghiaccio secco è 101,3 kPa. Di conseguenza, alla pressione atmosferica, il ghiaccio secco, per un aumento della temperatura, non diventa liquido ma passa direttamente allo stato di vapore, cioè sublima.

La *sublimazione* è la trasformazione *endotermica* da solido a vapore; il *brinamento* è il passaggio inverso, *esotermico*

solido $\rightarrow$ vapore $(+ \Delta H)$ vapore $\rightarrow$ solido $(- \Delta H)$

Tab. 17/3. Tensione di vapore del ghiaccio.

°C	- 20	- 10	- 8	- 4	- 2	0
kPa	100	260	310	440	520	610
torr	0,75	1.95	2,32	3,30	3,90	4,57

Tab. 17/4. Tensione di vapore del ghiaccio secco (CO_2).

°C	- 134	- 119	- 108	- 100	- 86	- 78
kPa	0,1333	1,333	5,33	13,33	53,3	101.3
torr	1	10	40	100	400	760

R. Perchè il diossido di carbonio solido viene detto ghiaccio secco o neve carbonica?

Perchè alla pressione ambiente vaporizza senza passare prima allo stato liquido, cioè sublima.

Esempi. a) Ad una temperatura molto bassa (- 78 °C) la tensione di vapore del ghiaccio secco è 760 torr. Di conseguenza, riscaldato alla pressione atmosferica, *non diventa liquido* ma passa direttamente allo stato di vapore, cioè sublima.
b) La tensione di vapore del ghiaccio a 0 °C è bassa (4,57 torr). Di conseguenza, quando è riscaldato, il ghiaccio sublima poco tendendo invece a passare allo stato liquido. E' possibile sublimare il ghiaccio anzichè fonderlo riscaldandolo in depressione.
c) La disidratazione, cioè l'allontanamento dell'acqua di imbibizione (umidità) di una sostanza o di un materiale, si realizza di solito per riscaldamento ad una temperatura superiore a 100 °C. Per sostanze e preparati termicamente labili, in particolare alimenti e farmaci, si ricorre alla *liofilizzazione,* che consiste nel raffreddare la sostanza fino a congelamento dell'acqua; segue un debole riscaldamento ad una pressione inferiore a 0,01 torr (punto triplo): in tal modo l'acqua si allontana per sublimazione.

R. Quindi non è possibile ottenere il diossido di carbonio liquido?

D. E' possibile raffreddando il diossido di carbonio gassoso ad una pressione superiore a quella del punto triplo, 5,1 atm.

Il *calore di sublimazione* è la quantità di calore necessaria per sublimare una quantità unitaria di sostanza solida (e che viene restituita durante il brinamento). Il calore di sublimazione H^0_s di una sostanza è la somma del calore di fusione e del calore di vaporizzazione alla stessa temperatura

$$H^0_s = H^0_v + H^0_f$$

Esempio. Per lo iodio, il calore molare standard di fusione è 16 kJ/mol; quello di vaporizzazione è 46 kJ/mol e quello di sublimazione 16 + 46 = 62 kJ/mol.

18. SISTEMI A PIU' COMPONENTI

D. Occupiamoci ora dei sistemi a due o più componenti; alcuni hanno nomi particolari.

Tab. 18/1. Classificazione dei sistemi a due o più componenti.

	sistemi eterogenei	*sistemi omogenei*
solidi + solidi		soluzioni solide
solidi + liquidi	sospensioni	soluzioni
liquidi + liquidi		soluzioni
liquidi + gas		soluzioni
gas + gas	(non esistono)	miscele gassose

18.1. Sistemi eterogenei tra solidi

D. In questi sistemi le fasi si possono distinguere ad occhio nudo o al microscopio.

Esempi. a) Il granito, una roccia costituita dai minerali quarzo, feldspato potassico, biotite e plagioclasio. b) La sabbia di una spiaggia. c) Un terreno aurifero. d) Il sale delle saline.

* *Preparazione*. Si realizza mescolando i componenti in svariate apparecchiature. In laboratorio si usano i *mortai* e i *mulini a sfere.*

* *Separazione delle fasi.* Si realizza con vari metodi.

Ventilazione. La miscela polverizzata viene investita da una corrente di gas: le particelle più leggere vengono proiettate più lontano di quelle più pesanti. Si prepara in questo modo zolfo molto puro per usi di laboratorio, chiamato appunto *zolfo ventilato*.
Levigazione. La miscela viene investita da una corrente di acqua: le particelle più leggere vengono trascinate dal liquido. E' il sistema usato dai mitici cercatori d'oro.
Flottazione. E' un processo di arricchimento dei minerali, ridotti in granelli e trattati con soluzioni di tensioattivi schiumogeni, in cui si insuffla aria; ogni granello di minerale viene avvolto dalle molecole del tensioattivo, portato in superficie e separato meccanicamente dal materiale inerte.

Lisciviazione. Consiste nel trattare la miscela con acqua o altri solventi in cui alcuni componenti si disciolgono e altri no; la parte insolubile viene separata dalla soluzione con vari sistemi. Quando viene condotta lasciando il miscuglio di solidi in contatto prolungato con il liquido si chiama *macerazione*; la macerazione eseguita a caldo prende il nome di *digestion*e.
Estrazione con solvente. E' una lisciviazione in cui la miscela in polvere viene ripetutamente trattata con solvente sempre fresco, in apparecchiature chiamate *estrattor*i nei quali, con modeste quantità di solvente, si possono estrarre anche grandi quantità di sostanze solubili. Il dispositivo più diffuso nei laboratori è l'estrattore di Soxhlet.
Setacciatura. Con i setacci (reti metalliche o di altri materiali) e i *vagli*, o *crivelli* (lastre forate) si separano le particelle di varia granulometria. L'unità di misura non SI dei setacci e dei vagli è il *mesh*, numero di aperture al pollice lineare di superficie setacciante.

Tab. 18/2. Mesh.

mesh	10	20	30	40	50	100	200
mm(*)	2,00	0,84	0,59	0,42	0,30	0,15	0,07
$cm^{2(**)}$	13,4	62	116	220	425	1560	6200

(*) Apertura maglia. (**) Numero di maglie per centimetro quadrato.

18.2. Sistemi eterogenei tra solidi e liquidi (o sospensioni)

* *Preparazione*. Si realizza mescolando le due fasi in recipienti muniti di pale rotanti o rotanti essi stessi (come ad es. le betoniere).

* *Separazione delle fasi*. Si realizza con vari sistemi.

Decantazione o sedimentazione. La miscela si lascia in riposo in modo che la fase solida possa depositarsi sul fondo del recipiente; l'operazione è lenta e dipende da molti fattori quali la forma, le dimensioni e la densità delle particelle solide, la densità e la viscosità del liquido.

R. Sul referto di un esame del sangue ho trovato il termine VES che mi sembra abbia a che fare con la decantazione. Che cosa rappresenta esattamente?

D. VES significa *velocità di eritrosedimentazione*, velocità con cui la parte corpuscolata del sangue si separa dalla parte liquida (plasma). Si determina indirettamente ponendo un campione di sangue, reso incoagulabile, in tubi graduati, alla temperatura di 22 °C. Dopo un'ora e dopo due ore viene letta l'altezza in millimetri della colonna di plasma e si calcola *l'indice di Katz* (Bernhard Katz, fisiologo inglese, 1911) con la formula

$$\frac{\text{mm dopo 1 h + mm dopo 2h}}{2}$$

I valori normali dell'indice di Katz sono 3÷7 mm per l'uomo e 7÷11 mm per la donna; un aumento della VES si verifica in alcuni stati patologici (es. tubercolosi, tumori) e nella gravidanza; la VES può diminuire in caso di pertosse. Ma torniamo alle nostre miscele.

Centrifugazione. E' una decantazione accelerata imprimendo al sistema una accelerazione centrifuga in apparecchiature chiamate *centrifughe*, simili alle familiari lavabiancheria. Le centrifughe industriali ruotano a velocità di 6 000÷10 000 ag/min; nelle *ultracentrifughe* si possono raggiungere 70 000 ag/min.

Filtrazione. Si realizza in apparecchiature più o meno complesse, di varia forma, un cui la sospensione è costretta ad attraversare materiali porosi come tessuti, reti metalliche, carta da filtro, lana di vetro, ecc. Nei laboratori si esegue negli imbuti di vetro o di polipropene.

La velocità di filtrazione si può così calcolare

$$v = k\, S\, \Delta p \,/\, \eta\, s$$

dove S e s, superficie e spessore del filtro; Δp, differenza di pressione sopra e sotto il filtro; η, viscosità del liquido; k, coefficiente che dipende dal materiale filtrante.

Ne deriva che una filtrazione è più veloce: a) Usando un filtro a pieghe (aumenta S). b) Operando a caldo (diminuisce η). c) Esercitando una pressione sopra il filtro o diminuendo la pressione sotto il filtro; nel laboratori chimici si opera in un *imbuto di Buchner* inserito in una *bevuta codata* collegata con una pompa aspirante.

18. 3. Sistemi eterogenei tra liquidi

R. Come si comportano due liquidi quando vengono mescolati?

D. Quando la solubilità reciproca è *totale* si forma una miscela omogenea (una sola fase liquida). In questa soluzione i termini solvente e soluto sono intercambiabili.

Due liquidi *parzialmente miscibili* A e B, quando vengono mescolati, con il riposo formano due strati: una soluzione satura di A in B e una soluzione satura di B in A. La concentrazione delle due soluzioni dipende dalla temperatura.

Esempio. Acqua e anilina sono poco miscibili alla temperatura ambiente ma le loro solubilità reciproche aumentano con l'aumentare della temperatura; a 80 °C, per esempio, si forma uno strato di acqua contenente il 10 % m/V di anilina e uno strato di anilina contenente il 17 % m/V di acqua (tabb. 18/3 *a* e *b*).

R. Che cosa significano solvente e soluto? Cosa significa soluzione satura? Cosa significa % m/V?

D. Come vedremo più avanti, in una soluzione (miscela omogenea) il solvente è la sostanza che scioglie ed il soluto la sostanza disciolta. Una soluzione è satura quando, ad una certa temperatura, contiene disciolta la massima quantità possibile di soluto. % m/V significa parti in massa di soluto contenuti in 100 parti in volume di soluzione.

Tab. 18/3 a. Composizione dello strato acquoso.

°C	0	40	80	120	160	165
% anilina	1	5	10	20	35	40

Tab. 18/3 b. Composizione dello strato di anilina.

°C	0	40	80	120	160	165
% acqua	2	8	17	28	45	60

Alla temperatura di 165 °C, scompaiono i due strati la miscela risulta omogenea. Al di sopra di 165 °C, dunque, acqua e anilina sono totalmente miscibili.

R. E' possibile prevedere se un liquido è miscibile con un altro e se una sostanza solida è solubile o insolubile in un solvente?

D. Approssimativamente sì, tenendo presente una regola empirica: il simile discioglie il suo simile.

In genere, i *liquidi polari* non sono miscibili con i liquidi non polari.

Esempio. L 'acqua (polare) ed il tetraclorometano (apolare) sono immiscibili essendo più forti i legami che si stabiliscono tra molecole della stessa specie di quelli che potrebbero stabilirsi tra molecole di specie diversa.

Quando i liquidi sono entrambi polari, o entrambi apolari, è facile che si verifichi miscibilità totale o parziale.

Esempi. a) L'etanolo e l'acqua, polari, sono totalmente miscibili, stabilendosi legami idrogeno etanolo-acqua.
b) Il tetraclorometano è totalmente miscibile con esano, pure non polare, perchè i legami di van der Waals tra le loro molecole hanno all'incirca la stessa energia.

Nei *solidi covalenti* (es. diamante, silice) le forze che tengono uniti gli atomi sono tanto elevate da rendere queste sostanze insolubili in tutti i solventi. I *solidi molecolari* (non polari o poco polari, in cui le molecole sono unite da deboli legami di van der Waals) sono solubili in molti solventi apolari, essendo l'energia dei legami soluto-solvente dello stesso ordine di grandezza di quelli soluto-soluto e solvente-solvente. I *solidi ionici* sono insolubili nei solventi apolari ma sono, alcuni molto altri poco, solubili in acqua: gli ioni che si trovano alla superficie del cristallo vengono aggrediti, strappati ed avvolti da un alone di molecole d'acqua.

18.4. Soluzioni

D. Sono sistemi omogenei che presentano una sola fase liquida; possono essere costituite da una *miscela di due o più liquidi* (esempio acqua ed etanolo), da *solidi disciolti in liquidi* (esempio acqua zuccherata) e da *gas sciolti in liquidi* (esempio acqua minerale frizzante). In una soluzione, la sostanza disciolta prende il nome di *soluto* mentre il liquido in cui è disciolto il soluto si chiama *solvente*. La solubilità di un soluto in un solvente non è illimitata: per ogni coppia solvente/soluto, ad una determinata temperatura, la soluzione non può più «accogliere» nuovo

soluto: si dice allora che la soluzione è *satura*. Torneremo sull'argomento. Diamo un cenno, qui, alle cosiddette soluzioni solide.

18.5. Soluzioni solide

D. Sono sistemi omogenei costituiti da due o più sostanze, in rapporto variabile, che presentano una sola fase solida. Si possono paragonare alle miscele di due liquidi totalmente miscibili come acqua-alcole, benzene-toluene, ecc.

Esempio. Due o più composti sono detti *isomorfi* quando hanno la stessa forma cristallina e analoga costituzione chimica. Sono isomorfi e formano cristalli rombici i solfati di zinco, magnesio e nichelio; sono isomorfi e formano cristalli monoclini i solfati di ferro(II), manganese e cobalto. Da una soluzione contenente sali isomorfi in rapporti variabili, per cristallizzazione, si ottengono *cristalli misti*, anch'essi in rapporti variabili ma non separabili con mezzi meccanici. Si tratta anche in questo caso di soluzioni solide.

Nelle soluzioni solide *sostituzionali* alcuni atomi del reticolo cristallino di un elemento sono sostituiti con atomi di un altro elemento.

Esempio. Nelle leghe oro-argento sono presenti, nello stesso reticolo cristallino, atomi di oro e atomi di argento, a caso, secondo le percentuali dei due componenti.

Nelle soluzioni solide *interstiziali* gli atomi di un componente si dispongono negli interstizi del reticolo cristallino di un altro.

Esempio. Soluzioni solide interstiziali si trovano negli acciai, nei quali gli atomi di carbonio, più piccoli di quelli del ferro, si dispongono negli interstizi del reticolo cristallino del ferro.

I metalli possono formare tra loro veri e propri composti chimici, detti *composti intermetallici* (per esempio Ca_3Mg_4), dalla composizione costante e quindi aventi un determinato punto di fusione. Le soluzioni solide hanno invece composizione variabile e punto di fusione che dipende dalla composizione.

R. Gli ottoni sono semplici miscele di rame e zinco o composti chimici tra i due elementi?

D. Sono *leghe metalliche*. Le norme UNI (4398) definiscono le leghe «materiali metallici costituiti da un *metallo base*, in percentuale preponderante, e da altre sostanze *alliganti* opportunamente aggiunte». Gli *alliganti fondamentali* (metalli o anche non metalli e semimetalli come B, C, Si) conferiscono alla lega le sue peculiari caratteristiche; gli *alliganti secondari* vengono aggiunti alla lega per modificare qualche sua proprietà. Nelle leghe si possono trovare cristalli di un metallo accanto a cristalli di un altro, *composti intermetallici*, *soluzioni solide*. Le caratteristiche tecnologiche delle leghe sono superiori a quelle dei metalli puri, per la formazione di legami tra gli atomi dei componenti, più forti di quelli che si stabiliscono tra atomi della stessa specie.

Così ad esempio, gli ottoni contenenti dal 20 al 30 % di zinco sono più duri del rame; lo 0,07 % di calcio rende il piombo più duro e lo 0,001 % di boro conferisce all'acciaio una grande attitudine alla tempra. Può anche verificarsi il contrario. Ad esempio, lo 0,1 % di bismuto rende l'oro fragile; il platino è inattaccabile dall'acido nitrico ma non lo sono le leghe platino-argento.

■ Le *ghise* sono leghe ferro-carbonio contenenti oltre l'1,5 % di C e anche Mn, Si, P, S. Si ottengono per riduzione dei minerali di ferro con carbone coke, in presenza di fondenti, negli altiforni o in forni elettrici. Si usano in fonderia e per produrre gli acciai. Le *ferroleghe* sono leghe contenenti elevate percentuali di elementi quali manganese, cromo, silicio, vanadio, titanio, wolframio, molibdeno e altri elementi; si usano per produrre acciai speciali.
Gli *acciai* sono leghe ferro-carbonio contenenti dallo 0,05 % di C (*acciai extradolci*) allo 0,85 % di C (*acciai extraduri*). Si producono fondendo miscele di ghise, rottami e minerali di ferro e nei *convertitori*, in cui viene insufflato ossigeno nella ghisa fusa. Gli *acciai al carbonio* contengono gli elementi provenienti dalla ghisa (Mn, Si, P, S) in percentuali più basse; con l'aumentare della percentuale di carbonio aumentano la durezza e la resistenza a trazione mentre diminuisce la resilienza.
Gli *acciai legati* contengono altri elementi oltre a quelli presenti negli acciai al carbonio; così ad esempio, gli *acciai al molibdeno* hanno grande resistenza all'usura e alta resistenza alla trazione; gli *acciai al nichelio* sono duttili e malleabili ed hanno alta esistenza a trazione; gli *acciai inox* contengono Cr, Ni, Mo e altri elementi e sono resistenti agli agenti atmosferici e chimici; gli *acciai rapidi* contengono V, Cr e W

(conservando la loro durezza anche ad alte temperature, si usano per fabbricare utensili che lavorano ad alta velocità, da cui il nome).
Gli *ottoni sono* leghe rame-zinco contenenti non meno del 50 % di Cu, con o senza aggiunta di altri elementi.
I *bronzi* sono leghe rame-stagno; i *bronzi di alluminio* sono leghe rame-alluminio.
Le *leghe leggere* sono leghe di alluminio con Mg, Zn, Cu, Si e altri metalli; le *leghe ultraleggere* sono leghe del magnesio con alluminio e altri metalli.
Le *leghe fusibili* sono leghe aventi temperature di fusione inferiore a 100 °C, usate ad esempio negli impianti antincendio automatici. Così ad esempio, la lega di Wood (8 p. Pb, 5 p. Bi, 4 p. Sn, 3 p. Cd) fonde a 68°C; la lega avente la più bassa temperatura di fusione (15 °C) è una lega gallio-stagno al 12 % di stagno.
Gli *amalgami*, o *amalgame*, sono leghe solide o liquide del mercurio con altri metalli (Au, Ag, Cd, Sn, ecc.), usate in odontotecnica.

R. Metallizzazione e metallidazione sono sinonimi?

D. La *metallizzazione* è il rivestimento di un materiale non metallico con un sottile strato metallico, realizzato per elettrolisi in soluzione acquosa, per trattamento con sali metallici o meccanicamente, operando sotto vuoto.

La *metallidazione* è un procedimento per la produzione di leghe sulla superficie di un metallo, mediante elettrolisi in sali fusi, in cui il catodo è il metallo ricevitore.

R. Un tempo, quando una persona mostrava vistosamente il suo stupore, si diceva: «E' rimasta di princisbecco». Che cosa è il princisbecco?

D. Oro falso, una lega Cu-Sn-Zn; il suo strano nome è una deformazione di quello dell'inventore, certo Pinchbeck. Una curiosità: anticamente, Bologna era un centro di produzione di oggetti di oro falso, da cui il verbo «sbolognare».

R. Nella vita quotidiana si parla di oggetti di ferro e di fogli di stagnola. Sono costituiti da ferro e da stagno puri?

D. No. Chiamiamo comunemente *ferro* le leghe ferrose: ghise e acciai. Esagerando un po', un istruttore di scuola guida scandiva, mostrando un pistone: «Questo è un pezzo di ferro d' acciaio.»...

La *stagnola*, un tempo, era prodotta per laminazione dello stagno, ora sostituito con l' alluminio.

R. Che cosa significano acciaio C 35 e acciaio X 10 CrNi 1808?

D. Gli *acciai non legati* si designano facendo seguire, alla lettera C, un numero rappresentante la percentuale di carbonio moltiplicata per 100. L' acciaio C 35 è quindi un acciaio comune contenente in media lo 0,35 % di carbonio.

Gli *acciai legati* si designano con la lettera X, seguita da un numero rappresentante la percentuale di carbonio moltiplicata per 100, dai simboli dei leganti e da numeri che rappresentano le loro percentuali nella lega. Perciò, l' acciaio X 10 CrNi 1808 è un acciaio inox contenente, in media, lo 0,1 % di carbonio, il 18 % di cromo e l'8 % di nichelio.

Gli *acciai debolmente legati* si designano con un numero rappresentante la percentuale di carbonio moltiplicata per 100, seguita dal simbolo del legante e dalla sua percentuale moltiplicata per 4 (per Co, Cr, Mn, Ni, Si, W), per 10 (per Al, Be, Cu, Mo, Nb, Pb, Ta, Ti, V, Zr), per 100 (per N, P, S), per 1000 (per B). Così ad esempio, acciaio 20 Mn 5 è una lega ferro-carbonio contenente in media 0,2 % di C e 5/4 = 1,25 % di Mn.

R. Da un quotidiano: «Sono state trafugate preziose filiere in platino-radio». Possibile?

D. Qualcuno ha definito il refuso uno spiritello maligno; in questo caso, la sostituzione di una «o» con una «a» ha trasformato un elemento platinoide, il rodio, in un rarissimo elemento radioattivo.

Altri refusi incontrati su giornali e riviste: «Nell'Adriatico, l'eutrofizzazione provoca la formazione di acido solforico, gas di odore disgustoso» [acido solfidrico, ndr]. «Nel vino sono presenti acidi volubili» [volatili, ndr]. «Il radon è un gas emesso dalla radio».

19. CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

D. La *concentrazione* di una miscela è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di un *componente* e le parti (in massa o in volume) di *miscela*. Per le soluzioni, è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di *soluto* e le parti (in massa o in volume) di *soluzione,* o di *solvente.*

Un flacone di alcole denaturato porta sull'etichetta: «Contiene il 90 % di etanolo». Ciò significa che: a) 100 *grammi* di prodotto contengono 90 *grammi* di etanolo? b) 100 *millilitri* di prodotto contengono 90 *gramm*i di etanolo? c) 100 *millilitri* di prodotto contengono 90 *millilitri* di etanolo? d) 100 *grammi* di prodotto contengono 90 *millilitri* di etanolo?

R. ?

D. Condivido la sua perplessità. Il dato fornito dall'etichetta è incompleto. Tuttavia, per convenzione, la concentrazione delle soluzioni idroalcoliche si esprime in percento V/V, cioè volumi di etanolo presenti in 100 volumi di soluzione. Ma vediamo in dettaglio in quanti modi si può esprimere la concentrazione di una miscela.

19.1. Percento in massa (% m/m)

Viene detto *percento in massa* (% m/m) la concentrazione di una miscela espressa in parti in massa di un componente presente in 100 parti in massa di miscela; per una soluzione, sono le parti in massa di un soluto presenti in 100 parti in massa della soluzione. Si esprime di solito in grammi del componente contenuti in 100 g di soluzione.

Esempio. Sull'etichetta di un antiacido gastrico appare la scritta: «100 g di sospensione contengono 3,65 g di magnesio idrossido». La concentrazione è quindi del 3,65 % m/m di $Mg(OH)_2$. Inequivocabile.

L'acido cloridrico concentrato del commercio è una soluzione acquosa al 36 % m/m di HCl. Ciò significa che…

R. …100 g di soluzione contengono 36 g di HCl, 100 kg di soluzione contengono 36 kg di HCl, ecc.

D. Una soluzione contiene il 30 % m/m di soluto. Ciò significa che:
a) 100 g di soluzione contengono 30 g di soluto?
b) 30 g di soluto sono stati mescolati con 100 g di solvente?
c) 30 g di soluto sono stati mescolati con 70 g di solvente?

R. Le risposte esatte sono a) e c).

D. In 20 g di acqua si sciolgono 5,7 g di un sale. La concentrazione del sale, espressa in percento in massa, è: a) 22,2 % m/m. b) 28,5 % m/m.

R. La risposta esatta è a) perché

$$100 \text{ g soluzione} \ \frac{5{,}7 \text{ g soluto}}{(20 + 5{,}7 \text{ g}) \text{ soluzione}} = 22{,}22 \ \% \text{ m/m}$$

Tab. 19/1. Concentrazione delle soluzioni (definizioni).(*)

		soluto	*solvente*	*soluzione*
percento in massa	% m/m	g		100 g
percento di solvente	% s	g	100 g	
percento in volume m/V	% m/V	g		100 ml
percento in volume V/V	% V/V	ml		100 ml
grammi al litro	g/l	g		1000 ml
parti per milione	ppm	mg		1000 ml
parti per billion	ppb	µg		1000 ml
parti per trillion	ppt	ng		1000 ml
molarità tradizionale	mol/l	mol		1000 ml
molarità SI	mol/m^3	mol		1000 l
osmolarità	osm/l	osm		1000 ml
molalità	mol/kg solv.	mol	1 kg	
normalità	eq/l	eq		1000 ml
concentrazione catalitica	kat/l	kat		1000 ml
frazione molare	x	mol		moli totali
libbra al gallone	lb/gal	lb		1 gal
libbra al pollice cubo	lb/in^3	lb		1 in^3
libbra al piede cubo	lb/ft^3	lb		1 ft^3
oncia al gallone	oz/gal_{USA}	oz		1 gal_{USA}

(*) Soltanto le concentrazioni espresse in massa (% m/m, frazione molare, % s, molalità) non dipendono dalla temperatura.

D. Si esprimono in percento in massa l' *umidità* e il *residuo secco*. La prima è la percentuale in massa di acqua di imbibizione presente in una sostanza o in un materiale; il secondo è la percentuale in massa di sostanza solida che rimane dopo l'eliminazione dell'acqua di imbibizione.

In un recipiente avente la massa di 30,5 g si introduce un materiale umido: la massa sale a 40,6 g. Dopo allontanamento dell'acqua (nelle condizioni stabilite dal metodo di analisi, variabile da un materiale all'altro) la massa scende a 38,3 g. Calcoli l'umidità e il residuo secco.

R. 40,6 - 30,5 = 10,1 g (mat. umido) 38,3 - 30,5 = 7,8 g (mat. secco)

100 g × 7,8 g / 10,1 g = 77,2 % (residuo secco) 100 - 77,2 = 22,8 % (umidità)

19.2. Percento in volume m/V (% m/V)

Viene detto *percento in volume m/V* (% m/V) la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in grammi di un soluto e contenuti in 100 ml di soluzione.

Esempi. a) Sull'etichetta di un collirio appare la scritta: «100 ml di soluzione contengono 0,08 g di nafazolina». La concentrazione è quindi del 0,08 % m/V di nafazolina.
b) Il referto di un'analisi del sangue riporta il seguente valore: «emoglobina, 14,8 *grammi al decilitro*». Il campione analizzato contiene il 14,8 % m/V di emoglobina essendo 1 dl = 100 ml.

Nelle analisi cliniche si usano anche sottomultipli del **grammo al decilitro**: *milligrammi al decilitro* (mg/dl), *microgrammi al decilitro* (μg/dl) e *nanogrammi al decilitro* (ng/dl).

Ora risponda ai due QSM. 1) Per preparare 100 g di una soluzione acquosa al 20 % m/m di zucchero: a) Si mescolano 20 g di zucchero con 100 g di acqua. b) Si mescolano 20 g di zucchero con 80 g di acqua.
2) Per preparare 100 ml di soluzione acquosa al 20 % m/V di zucchero: a) Si mescolano 20 g di zucchero con 100 ml di acqua. b) Si mescolano 20 g di zucchero con 80 ml di acqua. c) Si sciolgono 20 g di zucchero in poca acqua e si diluisce la soluzione con acqua fino a raggiungere il volume di 100 ml, operando in un recipiente tarato.

R. Le risposte sono: 1) b). 2) c.

D. Per calcolare la concentrazione in % m/m conoscendo la concentrazione in % m/V, e viceversa, si deve conoscere la densità *d* della miscela. Dalla $d = m/V$ si deduce che la massa della miscela è $m = d \times V$ e quindi il volume della miscela è $V = m/d$.

Una soluzione al 32,5 % m/V di soluto ha densità d = 1,3; calcoli la percentuale in massa m/m.

$$\textbf{R.}\ 100 \text{ g soluzione} \frac{32{,}5 \text{ g soluto}}{(1{,}3 \times 100 \text{ ml}) \text{ g soluzione}} = \frac{32{,}5 \text{ g}}{1{,}3} = 25 \text{ \% m/m.}$$

D. Come vede, il % m/m si ottiene dividendo il % m/V per la densità della soluzione e quindi il % m/V si ottiene moltiplicando il % m/m per la densità della soluzione.

Calcoli il percento in volume m/V di una soluzione acquosa al 60 % m/m di soluto, avente *d* = 1,6.

R. 60 × 1,6 = 96 % m/V.

19.3. Grammi al litro, ppm e ppb

Sono rispettivamente i grammi, i milligrammi e i microgrammi di un soluto contenuti in 1 l (1000 ml) di soluzione.

15 g di un sale si introducono in un matraccio tarato da 250 ml, si sciolgono in poca acqua e si aggiunge ancora tanta acqua fino al segno di riferimento sul collo. Calcoli la concentrazione in % m/V, g/l, ppm e ppb.

R. 15 / 2,5 = 6 % m/V soluto. In 100 ml di soluzione sono contenuti 6 g di soluto, in 1000 ml di soluzione sono presenti 6 × 10 = 60 g di soluto. La soluzione contiene perciò 60 g/l , $60 \cdot 10^3$ mg/l (ppm) e $60 \cdot 10^6$ μg/l (ppb) di soluto.

D. 0,6 g di sodio cloruro si sciolgono in 5 l di acqua. Calcoli la concentrazione in g/l, ppm, ppb, % m/V e % m/m.

R. Considerata la forte diluizione, si può ritenere che 0,6 g siano presenti in 5 l di soluzione per cui la soluzione contiene 0,6/5 = 0,12 g/l, ovvero $0{,}12 \cdot 10^3$ ppm ovvero $0{,}12 \cdot 10^6$ ppb di sodio cloruro. Il percento in volume è 0,12/10 = 0,012 % m/V e coincide con il % m/m essendo praticamente $d = 1$.

D. Una soluzione di sodio idrossido contiene 372 g/l di NaOH e la sua densità è $d = 1{,}3$ g/ml. Calcoli il percento in massa.

R. $$\frac{372 \text{ g/l}}{10 \times 1{,}3} = 28.6 \text{ \% m/m}$$

19.4. **Molarità** (mol/l)

Una soluzione si definisce *molare* (M) quando in 1 l di essa è presente 1 mol di un soluto, o un suo multiplo o sottomultiplo (5 M; 2 M; 0,5 M; 0,1 M; ecc.).

Per le soluzioni diluite la molarità si esprime anche in *millimoli al litro* (1 mmol/l = 10^{-3} mol/l), *micromoli al litro* (1 μmol/l = 10^{-6} mol/l) e *nanomoli* al litro (1 nmol/l = 10^{-9} mol/l).

Esempio. 1 mol di acido solforico ha la massa di 98 g. Una soluzione 1 M (molare) di acido solforico contiene 1 mol/l e quindi 98 g/l di H_2SO_4; una soluzione 0,5 M (semimolare) contiene 1/2 mol/l e quindi 49 g/l di H_2SO_4 ; una soluzione 2 M (doppiomolare) contiene 2 mol/l e quindi 196 g/l di H_2SO_4, ecc.

La massa di 1 mol di potassio permanganato è 158 g. Calcoli la concentrazione in g/l e in % m/V di una soluzione decimolare.

R. 15,8 g/l e 1,58 % m/V.

D. Calcoli la molarità di una soluzione contenente 4,6 ppm di ione nitrito; 1 mol di ione nitrito ha la massa di 46 g.

R. 10^{-4} mol/l.

D. Nell'analisi di un campione di emosiero la concentrazione del colesterolo è risultata 170 milligrammi al decilitro. Esprima la concentrazione in millimoli al litro. La massa di 1 mol di colesterolo è 387 g.

R. 4,4 mmol/l.

D. Trovi quali concentrazioni devono possedere una soluzione di HCl ed una di NaOH affinchè un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un eguale volume di idrossido (Ricordi che $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$).

R. Il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1:1 per cui la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità, cioè sono entrambe molari, entrambe decimolari, o entrambe doppiomolari, ecc.

D. Trovi quale concentrazioni devono possedere una soluzione acquosa di acido solforico ed una di sodio idrossido affinchè un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un ugual volume di idrossido (Ricordi che $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$).

R. Il rapporto stechiometrico H_2SO_4 : NaOH è 2:1 per cui l'acido deve essere 1M se l'idrossido è 2M; l'acido deve essere 0,5 M se l'idrossido è 1 M, ecc.

19.5. Percento in volume V/V (% V/V)

Viene detto *percento in volume V/V* (% V/V) la concentrazione di una soluzione espressa in parti in volume di un soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in millilitri di un soluto contenuti in 100 ml di soluzione.

300 ml di etanolo si mescolano con 24 ml di acqua. Calcoli la concentrazione in % V/V di etanolo.

$$\text{R. } 100 \text{ ml soluz.} \frac{300 \text{ ml etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 92{,}6 \text{ \% V/V.}$$

D. Attenzione, però; non sempre, in chimica, 1 + 1 = 2. Il calcolo è approssimativo perchè i volumi dei liquidi mescolati spesso non sono additivi: durante la miscelazione può verificarsi una contrazione di volume,

che dipende dalla natura dei liquidi e dalla temperatura. Per la coppia etanolo-acqua, a 20 ºC, mescolando 48 volumi di acqua con 52 volumi di etanolo non si ottengono 100 volumi ma soltanto 96,3 volumi, con una contrazione di volume del 3,7 %.

Tutto questo ricorda Edsel Murphy il quale, oltre ad aver enunciato le celebri leggi, ha proposto l'introduzione di un nuovo simbolo matematico per significare «raramente eguale a»... (*La Chimica e l'Industria*, 8, 1972 e 2, 1980). Un divertente saggio di due scienziati dell'università di Berna (H. Held e P. Yodzis: *On the Einstein-Murphy interaction*), studio sul movimento di caduta di una fetta di pane imburrato, è pubblicato su *General relativity and gravitation*, 9, 1981. Se non le conoscesse, ecco alcune divertenti leggi attribuite ad Edsel Murphy, professore a Heidelberg.

«Se spiegate qualcosa tanto chiaramente che nessuno possa fraintendervi, qualcuno fraintenderà».
«Quando si raccoglie un numero sufficiente di dati, l'uso della statistica consente di dimostrare qualunque cosa».
«Se un esperimento vi è riuscito, non azzardatevi a ripeterlo».
«Abituatevi a scartare i dati che non confermano la teoria».
«Tutte le costanti sono variabili».
«Se un errore si insinua nei vostri calcoli, è sempre per apportare il maggior danno possibile».
«Ogni tubo tagliato su misura risulterà poi troppo corto».
«Dopo che un giunto con flange a 16 bulloni è stato sistemato, ci si accorgerà di aver dimenticato la guarnizione».
«L'affidabilità di un impianto è inversamente proporzionale al numero e all'importanza delle persone che se ne occupano».
«La quantità di intelligenza presente sulla Terra è costante; la popolazione è in continuo aumento».
«Due strumenti identici, che misurano lo stesso parametro, non vanno mai d'accordo».
«La tecnologia è nelle mani di due categorie di persone: coloro che capiscono quello di cui non si occupano e coloro che si occupano di ciò che non capiscono».
«E' una legge di natura che niente va mai perfettamente bene».
«Se qualche cosa può andar male, andrà male di sicuro».

Calcoli ora la concentrazione dell' etanolo, in % m/V e in % m/m, della soluzione idroalcolica dell'esempio precedente. La densità dell'etanolo è $d = 0{,}79$ g/ml; la densità della soluzione è $d = 0{,}82$ g/ml. Le ricordo che $m = d \times V$.

R. 300 ml × 0,79 = 237 g di etanolo
(300 + 24) ml × 0,82 = 266 g di soluzione

$$100 \text{ ml soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 73{,}1 \text{ \% m/V etanolo}$$

$$100 \text{ g soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{266 \text{ g soluz.}} = 89{,}1 \text{ \% m/m etanolo}$$

Vi è differenza tra gradazione alcolica e grado alcolico?

D. La *gradazione alcolica complessiva* è il contenuto di alcole svolto o da svolgere, espresso in % V/V, che il mosto o il vino presentano prima di aver subito qualunque correzione o mescolanza.

Il *grado alcolico* del vino, della birra e di altre bevande alcoliche, è la percentuale V/V di etanolo, alla temperatura di 20 °C.

19.6. Percento di solvente (% s)

Viene detto *percento di solvente* (% s) la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto mescolati con 100 parti in massa di *solvente*.

Una soluzione contiene il 22,2 % m/m d soluto. Calcoli la concentrazione in percento di solvente.

$$\textbf{R}.\ 100 \text{ g solvente} \frac{22{,}2 \text{ g soluto}}{(100 - 22{,}2) \text{ g solvente}} = 28{,}5 \text{ \% s}$$

19.7. Molalità (mol/kg)

Una soluzione si definisce *molale* (m) quando 1 mol di un soluto è disciolto in 1 kg di *solvente*.

Esempio. La massa di 1 mol di sodio cloruro è 58,5 g. Una soluzione acquosa 0,1 m (decimolale) di sodio cloruro si ottiene mescolando 5,85 g di NaCl con 1000 g di acqua.

La molalità di una soluzione acquosa rappresenta quindi: a) Il numero di moli presenti in 1 dm^3 di soluzione.) Il numero di moli presenti in 1 dm^3 di acqua.

R. b).

D. Calcoli ora la molalità di una soluzione acquosa contenente 241 g/l di acido solforico avente d = 1,15 g/ml. 1 mol di acido solforico ha la massa di 98 g.

R. 241 g / 98 = 2,46 mol H_2SO_4 $\qquad$ 1 l × 1,15 = 1,15 kg soluzione

$$1 \text{ kg } H_2O \ \frac{2{,}46 \text{ mol } H_2SO_4}{(1{,}15 - 0{,}241) \text{ kg } H_2O} = 2{,}7 \text{ mol/kg } H_2SO_4$$

D. Un esercizio riassuntivo: 33,1 g di acido solforico (M = 98) sono mescolati con 100 g di acqua ottenendo una soluzione avente *d* = 1,18. Calcoli le concentrazioni in *percento in massa, percento in volume m/V, grammi al litr*o, la *molarità* e la *molalità*.

R. 24,9 % m/m $\qquad$ 29,3 % m/V $\qquad$ 293 g/l $\qquad$ 3 M $\qquad$ 3,4 mol/kg

Ho letto che il SI ammette soltanto due unità di misura della concentrazione, la molarità (che chiama *concentrazione molare volumica*) e la molalità (che chiama *concentrazione molare massica*). Perchè abbiamo esaminato dettagliatamente anche le unità fuori SI?

D. L'uso della molarità e della molalità presuppone discrete conoscenze di chimica mentre le soluzioni vengono preparate e usate anche da moltissime persone digiune di chimica. Pure per un chimico, tuttavia, l'uso delle unità SI è possibile soltanto quando si conoscono le esatte composizioni chimiche dei componenti una soluzione: ignorando le formule non si possono calcolare le masse formali e quindi il numero di moli.

Tab. 19/2. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (1).

	% m/m	% m/V	g/l	ppm	mol/l
% m/m	1	d	10 d	10^4 d	10 d / M
% m/V	1 / d	1	10	10^4	10 / M
g/l	10^{-1} / d	10^{-1}	1	10^3	1 / M
ppm	10^{-4} / d	10^{-4}	10^{-3}	1	10^{-3} / M
mol/l	10^{-1} M / d	10^{-1} M	M	10^3 M	1

% m/m, percento in massa; **% m/V**, percento in volume m/V; **g/l**, grammi al litro; **ppm**, parti per milione; **mol/l**, molarità tradizionale; **d**, massa volumica della soluzione in g/cm^3; **M**, massa formale del soluto.

Tab. 19/3. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (2).

	mol/kg	% s
mol/kg	1	M / 10
% s	10 / M	1

mol/kg, molalità; **% s**, percento di solvente; **M**, massa formale del soluto.

Tab.19/4. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (3).

	% m/V	% V/V
% m/V	1	1 / D
% V/V	D	1

% m/V, percento in volume m/V; **% V/V**, percento in volume V/V; **D**, massa volumica *del soluto* in g/cm^3.

19.8. Frazione molare (x)

Per *frazione molare* si intende il rapporto tra le moli n di un componente e le moli totali Σn di una miscela di sostanze.

Esempio. In una miscela sostanze A, B, C, ... indicando con n_A, n_B, n_C, ... il numero di moli dei componenti e con Σn le moli totali ($\Sigma n = n_A + n_B + n_C$ +...), le frazioni molari sono

$$x_A = \frac{n_A}{\Sigma n} \qquad x_B = \frac{n_B}{\Sigma n} \qquad x_C = \frac{n_C}{\Sigma n} \qquad \ldots$$

Una miscela gassosa contiene 19,8 g di diossido di carbonio (M = 44), 40 g di ossigeno (M = 32) e 24 g di metano (M = 16). Calcoli la frazione molare del metano.

R. 19,8 / 44 = 0,45 mol CO_2 40 / 32 = 1,25 mol O_2 24 / 16 = 1,5 mol CH_4

$$x_{metano} = \frac{1,5}{0,45 + 1,25 + 1,5} = 0,47$$

19.9. Concentrazione enzimatica

D. Gli enzimi sono catalizzatori di numerose reazioni, come vedremo più avanti; le unità di misura della concentrazione di un enzima sono il *katal al litro* (kat/l) e l'*unità enzimatica al litro* (U_e/l).

Il *katal* è la quantità di enzima che catalizza la trasformazione di 1 μmol di substrato nel tempo di 1 s, in determinate condizioni. L'*unità enzimatica* è la quantità di enzima che catalizza la trasformazione di 1 μmol di substrato nel tempo di 1 min, in determinate condizioni.

Trovi lei il fattore di conversione tra unità enzimatica e katal.

R. $$1\ U_e = 1\ \frac{\mu mol}{min}\ \frac{1\ min}{60\ s} = 0,01667\ kat\ (\mu mol/s) = 16,67\ nkat\ (nmol/s)$$

In una «cartella colori» della Bayer ho trovato tre campioni di cotone che risultavano tinti rispettivamente allo 0,5 %, all'1 % e al 2 %. Di che percentuale si tratta?

D. Del *percento sulla merce*, cioè parti in massa di un colorante, o altro prodotto chimico, riferiti a 100 parti in massa del materiale da tingere, candeggiare, ecc.

19.10. Diluizione

D. E' l'aggiunta di solvente, ad una soluzione, per abbassare la concentrazione.

Esempi. a) Nell'industria delle vernici si usano i *diluenti*, liquidi non aventi vere e proprie proprietà solventi ma che, per motivi economici, possono essere aggiunti alla soluzione senza che si separi il soluto.
b) Alcuni prodotti chimici di largo consumo si trovano in commercio in soluzione acquosa concentrata. I più importanti sono: *Acido cloridrico conc.*, d = 1,175-1,190; 35-38 % m/m. *Acido nitrico conc*., d = 1,384-1,416; 63-70 % m/m. *Acido solforico conc.*, d = 1,834-1,837; 95-97 % m/m. *Ammoniaca conc*., d = 0,883-0,899 , ≈ 32 % m/m.

** Calcolo del volume di soluzione concentrata necessario per ottenere un determinato volume di soluzione diluita*. Quando un volume V_1 di una soluzione concentrata a concentrazione c_1 viene diluito ad un volume V_2, la concentrazione diminuisce proporzionalmente a c_2; i volumi sono inversamente proporzionali alle concentrazioni

$$V_1 : V_2 = c_2 : c_1$$

Nei calcoli, le concentrazioni devono essere espresse «in volume» (% m/V, %V/V, g/l, mol/l, eq/l).

Calcoli quanti millilitri di una soluzione acquosa al 30 % m/V di una sostanza si devono diluire con il solvente per preparare 250 ml di soluzione al 15 % m/V.

R. Beh, poichè la concentrazione deve essere ridotta alla metà, si mescolano 125 ml di soluzione concentrata con 125 ml di acqua.

D. Ovvio. Calcoli ora quanti millilitri di una soluzione acquosa contenente 397 g/l occorre diluire con acqua per preparare 500 ml di soluzione contenente 103 g/l.

R. Ora devo applicare la proporzione. Poniamo
$V_1 = x$ ml V_2 = 500 ml c_1 = 397 g/l c_2 = 103 g/l

x : 500 = 103 : 397 x = 130 ml di soluzione conc.

Si diluiscono con acqua 130 ml di soluzione concentrata fino a raggiungere il volume di 500 ml.

****** *Calcolo del volume di acqua da aggiungersi ad un certo volume di soluzione acquosa concentrata per abbassare la concentrazione da c_1 a c_2.*

Indicando con x il volume di acqua richiesto, la proporzione precedente, poichè $V_2 = (V_1 + x)$ diventa

$$V_1 : (V_1 + x) = c_1 : c_1$$

Calcoli quanti litri di acqua si devono aggiungere a 50 l di una soluzione al 30 % m/V per abbassare la concentrazione a 20 g/l.

R. $V_1 = 50$ $c_1 =$ 30 % m/V $c_2 = 2$ % m/V

$50 : (50 + x) = 2 : 30$ x = 700 l di acqua

19.11. Miscela di due soluzioni

D. Quando si mescola un volume V_1 di soluzione avente concentrazione c_1 con un volume V_2 di una seconda soluzione avente concentrazione c_2, si ottiene un volume $V_3 = (V_1 + V_2)$ avente concentrazione c_3 intermedia tra c_1 e c_2. Esprimendo le concentrazioni in grammi, o in moli, presenti in un volume unitario, si ha:

$$V_1 c_1 + V_2 c_2 = (V_1 + V_2) c_3$$

Calcoli quanti millilitri di soluzione al 40 % m/V e quanti millilitri di soluzione al 2 % m/V occorre mescolare per ottenere 800 ml al 15 % m/V.

R. $V_1 = x$ $V_2 = (800 - x)$ $V_3 = 800$ ml $c_1 = 0{,}4$ g/ml $c_2 = 0{,}02$ g/ml $c_3 = 0{,}15$ g/ml
$(x \times 0{,}4) + (800 - x)\ 0{,}02 = 800 \times 0{,}15$ x ≈ 275 ml al 40 %
800 - 275 ≈ 525 ml al 2 %

19.12. Rapporto volumetrico

D. Quando una soluzione si prepara per diluizione di una soluzione concentrata con il solvente, la sua concentrazione si esprime anche come rapporto *volume soluzione concentrata* : *volume solvente*.

Esempio. L'acido cloridrico diluito 1:5 della FU si ottiene mescolando 1 vol.di acido cloridrico conc. (438 g/l) con 5 vol. di acqua..

R. Che cosa significa FU?

D. Farmacopea Ufficiale della Repubblica Italiana, una raccolta, periodicamente aggiornata, di farmaci e prodotti chimici interessanti l'industria farmaceutica, con la descrizione delle proprietà, dei requisiti di purezza e dei metodi di controllo.

Tab. 19/5. Alcune Farmacopee.

BP	British pharmacopoeia
BPC	British pharmaceutical codex
DAB	Deutsches Arzneibuch
DAC	Deutscher Arzeimittel codex
FU	Farmacopea ufficiale della Repubblica Italiana
JP	The pharmacopoeia of Japan
OAB	Osterreichisches Arzneinbuch
Ph.Bel	Pharmacopée Belge
Ph. Dan.	Pharmacopoea Danica
Ph. Eur.	Farmacopea Europea
Ph. Franç.	Farmacopée Française
Ph. Helv.	Pharmacopoea Helvetica
Ph. Ned.	Pharmacopoea Nederlandica
USP	United States Pharmacopoeia

Calcoli la concentrazione in grammi al litro dell'acido cloridrico 1:5 FU.

R. 1 l $\frac{438 \text{ g/l}}{(1 + 5) \text{ l}} = 73 \text{ g/l}$

D. Purtroppo, alcuni intendono il rapporto volumetrico *volume soluzione concentrata* : *volume soluzione diluita*. All' argomento, soltanto in apparenza di scarso rilievo, è stato dedicato un articolo (10/1981) sul *Journal of Chemical Education*, la più importante rivista del mondo che si occupa dell'insegnamento della materia di cui stiamo indegnamente parlando.

Provi a calcolare la concentrazione dell'acido cloridrico 1:5 FU se fosse preparato mescolando 1 volume di soluzione concentrata con 4 volumi di acqua.

R. 1 l $\frac{438 \text{ g/l}}{(1 + 4) \text{ l}} = 87{,}6 \text{ g/l}$

D. Come vede, la differenza è notevole.

19.13. Calcoli stechiometrici

D. Quando in una reazione chimica uno o più reattivi sono in soluzione, può essere richiesta, o data, la massa o il volume della soluzione.

Calcoli quanti millilitri di acido solforico ($H_2SO_4 = 98$) al 15 % m/V occorrono per attaccare 50 g di zinco (M = 65). Le ricordo la reazione: $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$.

R. $$50 \text{ g Zn} \; \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ mol Zn}} = 50 \text{ g} \; \frac{98 \text{ g}}{65 \text{ g}} = 75 \text{ g } H_2SO_4$$

$$75 \text{ g} \; \frac{100 \text{ ml}}{15 \text{ g}} = 500 \text{ ml } H_2SO_4 \text{ al 15 \% m/V}$$

D. Calcoli ora quanti grammi di ossido di calcio si possono dissolvere in 400 ml di acido cloridrico al 42,4 % m/V. Le ricordo la reazione: $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$.

R. $$400 \text{ ml} \; \frac{42{,}4 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 169{,}8 \text{ g HCl}$$

$$169{,}8 \text{ g HCl} \; \frac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol HCl}} = 169{,}8 \; \frac{56 \text{ g}}{(2 \times 36{,}5) \text{ g}} = 130 \text{ g CaO}$$

D. 200 ml di acido solforico al 20 % m/m (d = 1,14; M = 98) si trattano con alluminio. Calcoli il volume di idrogeno in c.n. sviluppato. La ricorso la reazione: $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$.

R. In 100 ml di acido solforico dil. vi sono $(20 \times 1{,}14) = 22{,}8$ g di acido quindi in 200 ml ve ne sono $22{,}8 \times 2 = 45{,}6$ g, per cui

$$45{,}6 \text{ g } H_2SO_4 \; \frac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 45{,}6 \text{ g} \; \frac{22{,}4 \text{ l}_n}{98 \text{ g}} = 10{,}4 \text{ l}_n \text{ } H_2$$

D. La concentrazione dell'acqua ossigenata (soluzione acquosa di perossido di idrogeno H_2O_2; M = 34) si esprime anche in «volumi di ossigeno», l_n di ossigeno sviluppati da 1 l di soluzione. Calcoli la concentrazione in grammi al litro di H_2O_2 di un'acqua ossigenata a 10,6 volumi di ossigeno ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0{,}5O_2$).

R. $10{,}6\ l \dfrac{1\ mol\ H_2O_2}{0{,}5\ mol\ O_2} = 10{,}6\ l \dfrac{34\ g}{11{,}2\ l_n} = 32{,}2\ g\ H_2O_2$ in 1 l di soluzione

D. Calcoli i millilitri di soluzione M di argento nitrato che reagiscono con 25 ml di soluzione M di potassio fosfato. La reazione è $K_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 3KNO_3$).

R.. Poichè il rapporto $K_3PO_4 : AgNO_3$ è 1:3 e ciascuna delle due soluzioni contiene 1 mol/l di reagenti, 25 ml di potassio fosfato M richiedono $25 \times 3 = 75$ ml di argento nitrato M.

D. Come vede, esprimere la concentrazione di una soluzione con la molarità semplifica i calcoli.

Calcoli ora i millilitri di soluzione di acido cloridrico 2M necessari per neutralizzare 50 ml di bario idrossido: a) 2 M; b) M; c) 0,5 M. La reazione è: $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$.

R. Il rapporto stechiometrico $Ba(OH)_2 : HCl$ è 1:2 per cui occorrono rispettivamente 100 ml, 50 ml e 25 ml di HCl 2M.

19.14. Solubilità (*S*)

D. La *solubilità* è la massima quantità possibile di una sostanza che può rimanere disciolta in un solvente, ad una determinata temperatura. In altre parole, la *solubilità* di una sostanza è la *concentrazione della sua soluzione satura* in un determinato solvente ad una determinata temperatura. Particolarmente interessante è lo studio della solubilità delle sostanze in acqua.

Esempio. La solubilità in acqua del magnesio solfato, a 20 °C, è $S = 26{,}2$ % s. Ciò significa che, a questa temperatura, in 100 g di acqua si possono disciogliere *al massimo*

26,2 g di magnesio solfato. In altre parole, la concentrazione della soluzione acquosa satura a 20 °C di magnesio solfato è del 26,2 % s.

Tab.19/6. Solubilità di tre sali in acqua (% m/m).

°C	0	30	60	90
potassio nitrato	11,6	31,5	52,5	67,1
calcio ossalato	5	2	1	
sodio cloruro	26,3	26,5	27,1	27,8

Al limite, tutte le sostanze sono solubili in acqua. Per convenzione, si considera *solubile* una sostanza che, alla temperatura ambiente, ha una solubilità superiore a 0,1 mol/l, *poco solubile* se è inferiore a 0,1 mol/l, *insolubile* se la quantità disciolta è molto più piccola.

Esempio. Sono solubili in acqua, alla temperatura ambiente: a) I *sali dei metalli alcalini* e *di ammonio* (ad eccezione di alcuni sali complessi poco comuni).
b) I *nitriti*, i *nitrati*, gli *acetati*, i *clorati*, i *cloruri* (ad eccezione di AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, SbOCl), i *bromuri* (ad eccezione di AgBr e Hg_2Br_2), gli *ioduri* (ad eccezione di AgI, HgI_2, Hg_2I_2) i *solfati* (ad eccezione di $SrSO_4$, $BaSO_4$ e $PbSO_4$).

19.15. Entalpia molare di dissoluzione

D. E' la variazione di entalpia che si manifesta durante la dissoluzione di 1 mol di sostanza in un determinato numero di moli di solvente, ad una certa temperatura. L'entalpia di dissoluzione è la somma algebrica di due effetti contrapposti: la rottura dei legami tra le particelle del soluto (*endotermica*, ΔH positiva) e la formazione di nuovi legami tra solvente e soluto (*esotermica*, ΔH negativa, detta *entalpia di solvatazione*).

Esempi. a) Quando si discioglie 1 mol di ammonio cloruro in 55 mol (1 l) di acqua, ΔH = + 3,7 kcal, quindi la dissoluzione è *endotermica*.
b) Quando si discioglie in acqua 1 mol di acido solforico in 55 mol di acqua, ΔH = - 17,5 kcal. La dissoluzione è fortemente *esotermica*, per formazione di idrati $H_2SO_4 \cdot nH_2O$. Per diluire l'acido solforico conc. con acqua si deve sempre versare lentamente e agitando, proteggendosi il viso, l'acido nell'acqua e ***mai*** *l'acqua nell'acido.* Nel secondo caso, lo sviluppo di calore sarebbe localizzato nel punto in cui l'acqua entra nell'acido, con possibilità di pericolosi spruzzi.

Nella dissoluzione di un *solido molecolare*, poichè l'entalpia di solvatazione è in genere *inferiore,* in valore assoluto, all'entalpia di legame, piuttosto bassa, prevale l'effetto della seconda e la dissoluzione è *endotermica*.

Nella dissoluzione di un *solido ionico* si possono verificare tre casi.

**L'entalpia di solvatazione è inferiore in valore assoluto all'entalpia di legame*: la dissoluzione è *endotermica* (+ ΔH).

Esempio. Le *miscele frigorifere* sono sistemi, risultanti dalla dissoluzione fortemente endotermica di alcune sostanze, con i quali è possibile raggiungere (e mantenere per breve tempo) temperature molto basse. Con miscele di ghiaccio e calcio cloruro esaidrato si possono raggiungere temperature intorno a - 40 °C; con miscele di ghiaccio secco ed etanolo, si può arrivare fino a - 70 °C; con miscele di ghiaccio secco ed etere etilico, fino a - 100 °C.

10 g di ammonio cloruro (M = 53,5) si sciolgono in 233 g di acqua, operando in un dewar; non potendo assorbire calore dall'intorno il sistema si raffredda e la temperatura si abbassa di 2,8 °C. Calcoli l'entalpia molare di dissoluzione, positiva, in kJ/mol. Consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua (4,18 J/g·K).

R. $\Delta H = c\ m\ \Delta T =$ 4,18 J/g·K × 243 g × 2,8 K = 2844 J = 2,8 kJ per 10 g di sale = 0,28 kJ per 1 g di sale = 0,28 × 53,5 = 15 kJ per 1 mol di sale.

D. 20 g di ammonio nitrato (M = 80) si sciolgono adiabaticamente in 180 g di acqua; il calore specifico della soluzione è 3,76 J/g·K e l'entalpia di dissoluzione, positiva, è 26,7 kJ/mol. Calcoli l'abbassamento della temperatura.

R. 26 700 J/mol / 80 = 333,7 J/g × 20 g = 6 675 J assorbiti da 20 g del sale

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{c\ m} = \frac{6\,675\ \text{J}}{3{,}76\ \text{J/g·K} \times 200\ \text{g}} = 8{,}9\ ^\circ\text{C}$$

** L'entalpia di solvatazione è superiore in valore assoluto all'entalpia di legame*: la dissoluzione è *esotermica* (- ΔH). Quando il solvente è l'acqua ciò si verifica per varie cause: dissociazione elettrolitica

di un sale, ionizzazione di un acido e di una base, formazione di idrati, come vedremo più avanti.

10 g di sodio idrossido (M = 40) si sciolgono in 250 g di acqua operando in un dewar. Non potendo cedere calore all'intorno il sistema si riscalda e la temperatura si innalza di 9,7 °C. Calcoli l'entalpia molare di dissoluzione, negativa, in kJ/mol. Consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua (4,18 kJ/g· K).

R. $\Delta H = c\ m\ \Delta T =$ 4,18 J/g·K × 260 g × 9,7 K = 10 542 J = 10,5 kJ per 10 g = 1,05 kJ per 1 g = 1,05 × 40 = - 42 kJ/mol.

* *L'entalpia di solvatazione è dello stesso ordine di grandezza, in valore assoluto, dell'entalpia di legame.* Il questi casi (per es. nella dissoluzione in acqua di NaCl) l'effetto termico è trascurabile.

19.16. Entalpia di dissoluzione e solubilità

Per il principio di Le Chatelier (lo incontreremo più avanti):

* Per le sostanze la cui dissoluzione è *endotermica*, la solubilità *aumenta* con l'aumentare della temperatura.

* Per le sostanze la cui dissoluzione è *esotermica*, la solubilità *diminuisce* con l'aumentare della temperatura.

* Per le sostanze che, come NaCl, sciogliendosi assorbono o cedono quantità di calore trascurabili, la solubilità varia pochissimo con il variare della temperatura.

R. Ma l'esperienza quotidiana sembra dimostrare che il sale da cucina è più solubile in acqua calda che in acqua fredda. C'è perfino chi usa salare l'acqua per la cottura della pasta quando è bollente e non prima!

D. La solubilità del sodio cloruro è praticamente indipendente dalla temperatura; a caldo, però, la dissoluzione è *più veloce*.

19.17. Cristallizzazione

D. Quando si raffredda, da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 più bassa una soluzione *satura* di un composto la cui solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura, parte del soluto si separa sotto forma di cristalli. Quando il raffreddamento è brusco tendono a separarsi piccoli cristalli; quando la soluzione si lascia raffreddare lentamente, senza scosse, si possono ottenere cristalli di grandi dimensioni. In questo secondo caso può accadere che la soluzione diventi *sovrassatura*: è però sufficiente agitare la soluzione o ancor meglio introdurre in essa un piccolo cristallo preformato (*germe*) perchè inizi la cristallizzazione.

La cristallizzazione di quelle poche sostanze la cui solubilità diminuisce con l'aumento di temperatura (come ad esempio il calcio cromato), si realizza riscaldando una soluzione satura fredda.

Il *rendimento*, o *resa*, di una cristallizzazione, dipende dallo scarto tra le solubilità alle due temperature t_1 e t_2 ed è il rapporto, espresso in percentuale, tra la massa dei cristalli ottenuti e la massa di cristalli disciolti (solubilità alla temperatura t_1).

La solubilità in acqua del piombo nitrato, a 100 °C, è $S = 56{,}0$ % s mentre a 20 °C è $S = 34{,}3$ % s. Calcoli la resa teorica della cristallizzazione di una soluzione di piombo nitrato satura a 100 °C quando viene raffreddata a 20 °C.

R. $$100 \ \frac{56{,}0 - 34{,}3}{56{,}0} = 38{,}7 \ \%$$

La cristallizzazione è un metodo usato per la purificazione di una sostanza solida. La soluzione, alla temperatura t_1, è satura per la sostanza *ma non per le impurezze* per cui, alla temperatura t_2, si separano cristalli di sostanza più pura. Si ottengono cristalli di purezza sempre maggiore ripetendo più volte l'operazione.

19.18. Solubilità dei gas nei liquidi

D. La solubilità di un gas in un liquido si può esprimere in vari modi, come ad esempio in moli, o in grammi, o in litri di gas in c.n. ,

disciolti in 1 l di solvente, alla pressione *totale* di 1 atm (comprendente la tensione del vapore del solvente), o alla pressione *parziale* del gas di 1 atm.

La solubilità dell'ossigeno in acqua, a 20 °C ed alla pressione *parziale* di 760 torr, è 0,031 litri c.n. al litro di acqua. Calcoli la solubilità alla pressione *totale* di 1 atm; la tensione del vapore d'acqua, a 20 °C, è 17,5 torr.

R. La pressione parziale dell'ossigeno è 760 - 17,5 = 742,5 torr per cui il valore sarà inferiore: 742,5 torr × 0,031 l_n / 760 torr = 0,0303 l_n .

Tab. 19/7. Solubilità di alcuni gas in ac*qua* (20°C, 1 atm tot.).

	N_2	H_2	CO	O_2	CO_2	Cl_2	H_2S
mmol/l	0,69	0,82	1,04	1,38	38,8	103	115

D. La dissoluzione di un gas in un liquido *è sempre esotermica*: le molecole del gas non richiedono energia per la loro separazione per cui prevale l'entalpia di solvatazione.

Esempio. A 25°C, quando 1 mol di HCl si discioglie in 55 mol di acqua (1 l), ΔH = -17,56 kcal.

Per il principio di Le Chatelier, la solubilità di un gas in un liquido *diminuisce* con l'*aumentare* della temperatura.

Tab. 19/8. Solubilità dell'acido solfidrico in acqua a varie temperature (pressione totale 1 atm).

°C	0	20	25	40	60	80
g/l	7,07	3,85	3,38	2,36	1,48	0,77

Per un gas ideale, e per i gas reali poco solubili, in accordo con la legge di Le Chatelier, «la concentrazione del gas disciolto in un liquido, ad una determinata temperatura, è direttamente proporzionale alla pressione del gas in equilibrio con la soluzione stessa». E' questa una legge dovuta al chimico inglese William Henry (1775-1836). La pressione del gas, ad una determinata temperatura, si ricava per differenza tra la pressione totale e la tensione di vapore del liquido a quella temperatura. Di conseguenza, il raffreddamento e la pressione favoriscono la dissoluzione di un gas in un

liquido; viceversa, per allontanare un gas disciolto in un liquido basta riscaldare la soluzione e/o diminuire la pressione esistente su di essa.

19.19. Ripartizione

D. Quando si dibatte una soluzione di una sostanza in un determinato solvente con un secondo solvente immiscibile con il primo, la sostanza si riparte tra i due solventi. «Il rapporto tra le concentrazioni della sostanza nei due solventi si chiama *coefficiente di ripartizione* ed è una costante che dipende soltanto dalla temperatura». E' questo il *principio di ripartizione* dovuto al chimico tedesco Hermann Walther Nernst, 1864-1941).

Esempio. Lo iodio (molecola I_2 apolare) è molto più solubile nei solventi apolari che in acqua. A 20 °C , il coefficiente di ripartizione dello iodio tra tetracloro metano e acqua è 85. Ciò significa che, a questa temperatura, …

R. … lo iodio è ottantacinque volte più solubile in tetracloro metano che in acqua.

D. Da una soluzione di una sostanza in un solvente in cui è poco solubile si può trasferire la sostanza in un secondo solvente, non miscibile con il primo, in cui è più solubile. Questo procedimento prende il nome di *estrazione con solvente*.

Si ottengono migliori risultati eseguendo più estrazioni con piccole quantità di solvente anzichè una sola estrazione con una forte quantità.

Esempi. a) Il coefficiente di ripartizione dello iodio tra cloroformio e acqua, a 20 °C, è

$$\frac{c_{clor}}{c_{aq}} = 130$$ (lo iodio è 130 volte più solubile in cloroformio che in acqua)

Da una soluzione acquosa di iodio si può quindi estrarre lo iodio dibattendo la soluzione con cloroformio.

b) 500 ml di soluzione acquosa allo 0,2 % m/V di iodio si sottopongono all'estrazione con cloroformio operando una sola estrazione con 100 ml di cloroformio. Ammettendo che i volumi delle soluzioni non cambino, calcoliamo la quantità residua di iodio nella soluzione acquosa dopo l'estrazione.

In 500 ml di soluzione vi è 0,2 × 5 = 1 g di iodio. Indicando con x la quantità di iodio che rimane in soluzione acquosa dopo l' estrazione con cloroformio, esprimendo le concentrazioni in grammi al millilitro si ha

$c_{aq} = x / 500$ g/ml $c_{clor} = 1 - x / 100$ g/ml

$1 - x / 100 : x / 500 = 130$ ovvero $1 - x / 100 \times 500 / x = 130$ da cui x = 0,037 g

500 ml di soluzione acquosa allo 0,2 % m/V di iodio si sottopongono tre estrazioni successive usando il ciascuna 20 ml di cloroformio. Calcoli le quantità di iodio x_1, x_2 e x_3 residue nella soluzione acquosa dopo la prima, la seconda, e la terza estrazione.

R. $x_1 = 0,16$ g $x_2 = 0,026$ g $x_3 = 0,04$ g.

19.20. Miscele gassose

D. La concentrazione di un gas in una miscela di gas si esprime in percento V/V, volumi del gas presenti in 100 volumi di miscela.

«In una miscela di gas ideali la pressione totale p della miscela è la somma delle pressioni parziali p_A, p_B, p_C, ... dei gas componenti A, B, C, ...» (*Legge di Dalton*). La *pressione parziale* di un componente è la pressione che il gas eserciterebbe, ad una determinata temperatura, se occupasse da solo tutto il volume della miscela.

«In una miscela di gas ideali, il volume totale V della miscela è la somma dei volumi parziali V_A, V_B, V_C, ... dei componenti» (*Legge di Amagat*). Il *volume parziale* di un componente è il volume che il gas occuperebbe, ad una determinata temperatura, se da solo fosse sottoposto alla pressione della miscela.

Esempio. Tra i componenti una miscela gassosa consideri un gas A, avente volume parziale V_A alla pressione totale p della miscela; se la temperatura non varia, per la legge di Boyle, $V_A \times p$ = cost. Se p_A è la pressione parziale del gas che si trova in un volume V di miscela, sempre per la legge di Boyle, se la temperatura non varia, si ha $V \times p_A$ = cost. Di conseguenza

$V_A \times p = V \times p_A$ da cui $p_A = p \times V_A / V$ $V_A = V \times p_A / p$

Per la legge di Avogadro, al rapporto V_A / V si può sostituire il rapporto n_A / n, dove n_A è il numero di moli del componente A e Σn il numero di moli totali

$p_A = p \times n_A / \Sigma n$ ovvero $p_A = x_A \; p$

dove x_A , rapporto tra il numero di moli di A e il numero di moli totali Σn, è la *frazione molare* del componente A.

Calcoli le pressioni parziali dell'ossigeno e dell'azoto nell'aria alla pressione di 2 atm considerando l'aria, per semplificare, una miscela al 21 % V/V di ossigeno e al 79 % V/V di azoto.

R. $p_{ossig.} = 2 \text{ atm} \; \dfrac{21 \text{ vol}}{100 \text{ vol}} = 0{,}42 \text{ atm}$ $\qquad p_{az.} = 2 - 0{,}42 = 1{,}58 \text{ atm}$

D. La pressione parziale dell'ossigeno nell'aria in c.n. è 22 kPa. Calcoli la percentuale di ossigeno.

R. $V_{ossig.} = 100 \text{ vol} \; \dfrac{22 \text{ kPa}}{101{,}3 \text{ kPa}} = 21{,}7 \text{ \% V/V}$

D. L'equazione di stato dei gas $p \; V = n \; R \; T$ applicata ad una miscela di gas A, B, C, ... diventa

$p \; V = (n_A + n_B + n_C + ...) \; RT$ ovvero $\qquad p \; V = \Sigma n \; R \; T$

Considerando l'aria, per semplificare, una miscela contenente il 21 % V/V di ossigeno ($O_2 = 32$) e il 79 % V/V di azoto ($N_2 = 28$), calcoli la massa in grammi di 1 l di aria in c.n. e la «massa molare» dell'aria.

R. $n_{tot} = \dfrac{p \; V}{R \; T} = \dfrac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ l}}{0{,}082 \times 273 \text{ K}} = = 0{,}0447 \text{ mol}$

21 % di 0,0447 = 0,0094 mol O_2 $\qquad$ 79 % di 0,0447 = 0,0353 mol N_2

$0{,}0094 \times 32 = 0{,}301$ g O_2 $\qquad 0{,}0353 \times 28 = 0{,}988$ g N_2 $\qquad 0{,}301 + 0{,}988 = 1{,}29$ g

La massa di 1 l di aria in c.n. è quindi 1,29 g. Considerando l'aria come fosse un solo gas
2,4 l × 1,29 g / 1 l = 28,9 g («massa molare» dell'aria)

19.21. Misura di un gas raccolto su un liquido

D. Un metodo di laboratorio per misurare l volume di piccole quantità di gas consiste nell' inviare il gas in un tubo graduato chiuso ad una estremità, riempito con un liquido in cui il gas sia insolubile (*liquido di chiusura*) e capovolto in una bacinella contenente lo stesso liquido.

Esempio. Per idrogeno, ossigeno, azoto, si usa acqua. Per il diossido di carbonio, discretamente solubile in acqua, si una soluzione acquosa di sodio cloruro acidificata con acido solforico. Il volume del gas si legge sul tubo graduato. La temperatura si misura con un termometro. La pressione è quella atmosferica, che grava sul liquido di chiusura, misurabile con un barometro; il valore indicato dal barometro deve essere corretto secondo la temperatura:

Per temperature da	5-12	13-20	21-28	29-45	°C
Si devono sottrarre	1	2	3	4	torr

Insieme al gas, nel tubo graduato si trovano anche vapori del liquido di chiusura i quali esercitano una pressione, o tensione di vapore, che dipende dalla temperatura. La pressione letta sul barometro è quindi la somma delle pressioni parziali del gas e dei vapori del liquido di chiusura e di ciò si deve tenere conto.

Calcoli il volume in c.n. e la massa di 25 ml di azoto, raccolti su acqua alla temperatura di 26 °C ed alla pressione (letta di un barometro alla stessa temperatura) di 752 torr. La pressione del vapore d'acqua a 26 °C è 25,2 torr (= 3,36 kPa).

R. $p_{corretta} = 752 - 3 = 749$ torr $\qquad p_{azoto} = 749 - 25{,}2 = 723{,}8$

$V_0 = p\,V\,T_0 \,/\, p_0\,T = 723{,}8$ torr × 25 ml × 273 K / 760 torr (273+26) K = 21,7 ml c.n.

21,7 ml × 28 g / 22 400 ml = 0,027 g

D. La massa molare di un liquido facilmente vaporizzabile si può determinare nell'apparecchio di Meyer, in cui il liquido vaporizza e il

vapore prodotto sposta una uguale volume di aria; di questa, raccolta su acqua, si misura il volume.

0,15 g di un liquido si vaporizzano nell'apparecchio di Meyer e spostano 25 ml di aria, raccolta su acqua alla pressione (già corretta secondo la temperatura) di 100,3 kPa ed alla temperatura di 24 °C. La pressione del vapore d'acqua a 24 °C è 2,98 kPa. Calcoli la massa molare del liquido.

R. $M = m\,R\,T / p\,V$

$M =$ 0,15 g $\times$ 8,31 (273 + 24) K / (100,3 - 2,98) kPa $\times$ 0,025 l $= 152$.

20. PROPRIETA' COLLIGATIVE

D. Si definiscono *proprietà colligative* alcune proprietà delle soluzioni, indipendenti dalla natura del soluto ma che dipendono soltanto dal numero delle particelle disciolte, non importa quali. Sono: *pressione osmotica, abbassamento tensimetrico, abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico.*

20.1. Diffusione e osmosi

D. Le particelle del soluto, in una soluzione, si possono paragonare a quelle di un gas: entrambe tendono ad occupare il massimo volume possibile. Ne deriva che, mescolando una soluzione concentrata con il solvente (o con una soluzione più diluita), trascorso un certo tempo la concentrazione risulta la medesima in tutti i punti della soluzione. Il fenomeno si chiama *diffusione* ed avviene anche se la soluzione e il solvente (o la soluzione diluita) sono separate da una membrana che sia però permeabile tanto alle particelle del solvente quanto a quelle del soluto.

Esempio. Purchè si operi lentamente, è possibile versare del vino rosso sopra l'acqua, un poco più densa, senza che i due liquidi si mescolino; tuttavia, anche nel più assoluto riposo, dopo un certo tempo lo strato colorato superiore scompare e la soluzione appare uniformemente colorata. Le particelle dei coloranti del vino, in continuo movimento, si sono diffuse in tutta la soluzione.

Quando una soluzione e il solvente (o una soluzione più diluita) sono separati da una membrana *semipermeabile* (*permeabile* al solvente ma *impermeabile* al soluto), le particelle del soluto tendono ancora ad occupare il massimo volume ma non possono più diffondere dalla soluzione concentrata al solvente (o alla soluzione diluita). Si crea in questo caso un flusso di solvente verso la soluzione ed il fenomeno prende il nome di *osmosi*.

Sono semipermeabili alcune membrane naturali, come ad esempio le pareti delle cellule viventi, e artificiali; una buona membrana semipermeabile artificiale è costituita da porcellana porosa nei cui pori è stata provocata la precipitazione di rame esacianoferrrato(III).

20.2. Pressione osmotica

D. La *pressione osmotica* è la pressione π che insorge in una soluzione, separata dal solvente da una membrana semipermeabile, quando avviene l'osmosi; è dovuta al flusso di solvente verso la soluzione ma, essendo provocata dal soluto, aumenta con l'aumentare della sua concentrazione. Due soluzioni si dicono *isotoniche* quando hanno la stessa pressione osmotica.

Esempi. a) I chicchi di uva sono rivestiti da una membrana semipermabile. Quando un chicco viene immerso in una soluzione avente la stessa pressione osmotica del succo, non accade nulla di particolare. Quando il chicco viene immerso in acqua (addizionata di formaldeide per impedire la putrefazione), avviene l'osmosi e l'acqua fluisce verso l'interno delle cellule cercando di diluire la soluzione; dopo alcuni giorni, comprimendo il chicco, si nota che si è rigonfato e può anche scoppiare. Quando il chicco viene introdotto in una soluzione salina concentrata, si verifica di nuovo l'osmosi ma ora è l'acqua del chicco ad uscire e questo raggrinzisce.
b) La pressione osmotica della soluzione contenuta nei globuli rossi del sangue (emazie) è 6,5÷6,7 atm a 0 °C e ≈ 7,6 atm a 37 °C. Quando le emazie vengono introdotte in una soluzione avente la stessa pressione osmotica, cioè in una soluzione isotonica, non si verifica nulla di particolare. Quando le emazie vengono introdotte in acqua (o in una soluzione avente pressione osmotica inferiore) avviene l' osmosi, l'acqua fluisce verso l'interno delle cellule cercando di diluire la soluzione, le emazie si ingrossano e infine scoppiano. Quando i globuli rossi vengono immessi in una soluzione avente pressione osmotica superiore si verifica di nuovo l'osmosi ma ora è l'acqua delle emazie ad uscire e queste si raggrinzano.

R. In un romanzo giallo la vittima veniva uccisa con una iniezione endovenosa di acqua. E' possibile?

D. Una iniezione endovenosa di acqua, oppure di una soluzione avente pressione osmotica superiore a ca 7 atm, può essere letale per l'osmosi. I farmaci per iniezioni endovenose devono essere in *soluzione fisiologica*, cioè isotonica con il sangue.

Esempi di soluzioni fisiologiche. Soluzione di Ringer per mammiferi: 9,00 g/l NaCl; 0,42 g/l KCl; 0,25 g/l $CaCl_2$. Soluzione di Locke per mammiferi: 9,00 g/l NaCl; 0,42 g/l KCl; 0,24 g/l $CaCl_2$; 0,30 g/l $NaHCO_3$; 1,00 g/l glucosio. Soluzione di Ringer per anfibi: 6,5 g/l NaCl; 0,25 g/l KCl: 0,30 g/l CaCl2, 0,20 g/l $NaHCO_3$.

Le soluzioni diluite si possono paragonare ai gas ideali e ad esse è applicabile l'equazione di stato dei gasi ideali, dove la pressione p è sostituita dalla pressione osmotica π

$$\pi V = n R T$$

L' equazione è dovuta a chimico olandese Jacobus van't Hoff (1852-1911).

Ora, poichè il rapporto n/V è la concentrazione molare c della soluzione si può anche scrivere

$$\pi = c R T$$

Calcoli la pressione osmotica, in megapascal, di una soluzione semimolare di una sostanza non volatile, alla temperatura di 25 °C.

R. $\pi = c R T = 0{,}5 \times 8{,}31\ (273 + 25) = 1238$ kPa $\cong 1{,}24$ MPa

D. Calcoli ora la pressione osmotica, in atmosfere, di una soluzione molare di una sostanza non volatile alla temperatura di 0 °C.

R. $\pi = c R T = 1 \times 0{,}082 \times 273 \cong 22{,}4$ atm

D. Calcoli la concentrazione in grammi al litro di una soluzione di glucosio (M = 180) isotonica con il sangue avente $\pi = 7{,}65$ atm a 37 °C.

R. $c = \pi V / R T = 7{,}65$ atm $\times$ 1 l / 0,082 (273 + 37) K = 0,3 mol/l

0,3 mol/l $\times$ 180 = 54 g/l

20.3. Osmosi inversa

E' il passaggio di solvente da una soluzione diluita ad una soluzione concentrata attraverso membrane semipermeabili. Per realizzarla occorre applicare, dalla parte della soluzione concentrata, una pressione superiore alla pressione osmotica. Un processo di dissalazione dell'acqua marina è basato sull'osmosi inversa.

20.4. Abbassamento tensimetrico

La tensione di vapore di una soluzione di una sostanza non volatile è più bassa di quella del solvente, diminuendo il numero di molecole superficiali del liquido. «L'abbassamento tensimetrico $\Delta p = p_{solv.} - p_{soluz.}$ è direttamente proporzionale alla frazione molare x della sostanza». E' questa una legge dovuta al chimico francese François Raoult (1830-1901)

$$\Delta p = p \times x$$

L'abbassamento tensimetrico si misura con strumenti detti *tensimetri* e anche, impropriamente, *osmometri.*

In 200 ml di acqua si sciolgono 18 g di glucosio (M = 180). Calcoli la tensione di vapore della soluzione alla temperatura di 22 °C. La tensione del vapore d'acqua a 22 °C è 2,64 kPa.

R. 18/180 = 0,10 mol di glucosio 200/18 = 11,11 mol di acqua

$\Delta p = p_{solv.} \times x$ = 2,64 kPa × 0,10 / (0,10 + 11,11) = 0,023 kPa

$p_{soluz.}$ = 2,64 - 0,023 = 2,62 kPa

20.5. Abbassamento crioscopico

D. Quando si raffredda una soluzione *diluita*, giunti ad una certa temperatura $t_{soluz.}$, detta *punto di congelamento, più bassa di quella del solvente puro* $t_{solv.}$, si separano cristalli di solvente.

R. Ecco perché, quando nevica, spargono sale sulle strade: il ghiaccio si formerà soltanto a temperatura più bassa di 0 °C!

D. Proprio così.

Esempi. a) Temperature alle quali iniziano a separarsi *cristalli di ghiaccio* raffreddando soluzioni di acido acetico (AcOH) in acqua:

% AcOH	0	10	20	30	40	50
°C	0	- 4	- 7	- 11	- 16	- 21

b) Temperature alle quali iniziano a separarsi *cristalli di acido acetico* raffreddando soluzioni di acqua in acido acetico:

% H_2O	0	2	4	6	8	10
°C	16,63	13,12	10,34	7,83	5,57	3,51

Come vede, il punto di congelamento di un solvente A viene abbassato se è presente un soluto B e il punto di congelamento di un solvente B viene abbassato se è presente un soluto A. In entrambi i casi, l'abbassamento del punto di congelamento dipende dalla concentrazione. Si può dedurre che esisterà una temperatura minima di congelamento alla quale tanto A quanto B sono allo stato solido. Questa particolare temperatura, che dipende dalla natura di A e B e da una particolare concentrazione, *costante per ogni coppia di sostanze*, si chiama *temperatura eutettica* e la miscela solida a composizione costante *miscela eutettica* o semplicemente *eutettico*.

Esempio. L'acqua e l'acido acetico formano un eutettico contenente il 60 % di acido acetico ed il 40 % di acqua, alla temperatura eutettica di - 26,6 °C.

L'abbassamento crioscopico $\Delta t = t_{solv.} - t_{soluz.}$, per le soluzioni diluite, è direttamente proporzionale alla concentrazione molale c della soluzione

$$\Delta t = k_c \ c$$

dove k_c è una costante, detta *costante crioscopica molale*, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'abbassamento crioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza in quel solvente.

L'abbassamento crioscopico è legato all'abbassamento tensimetrico; poichè al punto di congelamento si trovano in equilibrio la fase solida e la fase liquida, ambedue debbono possedere la stessa tensione di vapore.

Esempio. La costante crioscopica molale dell'acqua è $k_c = 1,86$. Ciò significa che le soluzioni molali in acqua di qualsiasi sostanza (non elettrolita) iniziano a separare cristalli di ghiaccio non a 0°C ma a - 1,86 °C.

Calcoli approssimativamente la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa contenente 40 % m/m di etanolo (M = 46). La costante crioscopica molale dell'acqua è $k_c = 1{,}86$.

R. 40 / 46 = 0,87 mol in 100 g soluz.

1 $kg_{solv.}$ × 8,7 mol / (1 - 0,4) $kg_{solv.}$ = 14,6 mol/kg H_2O

$\Delta t = k_c \; c = 1{,}86 \times 14{,}6 \cong 27$ °C La soluzione congela a circa -27 °C

Calcoli ora approssimativamente quanti kilogrammi di etandiolo (M = 62) si devono aggiungere a 10 l di acqua per ottenere una soluzione anticongelante per radiatori che possa «resistere» fino a - 15 °C.

R. $c = \Delta t / k_c = 15 / 1{,}86 = 8,1$ mol/kg 8,1 × 62 = 502 g/kg

Per 10 l di acqua, ovvero 10 kg, occorrono ca 5 kg di etandiolo.

20.6. Innalzamento ebullioscopico

D. Quando si riscalda una soluzione diluita di una sostanza non volatile, giunti ad una certa temperatura $t_{soluz.}$ (più alta di quella del solvente t_{solv}) la soluzione inizia a bollire emettendo vapori del solvente.

Per le soluzioni diluite, l'innalzamento ebullioscopico $\Delta t = t_{soluz.} - t_{solv.}$ è direttamente proporzionale alla concentrazione molare c della soluzione

$$\Delta t = k_e \; c$$

dove k_e è una costante, detta *costante ebullioscopica molale*, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'innalzamento ebullioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza in quel solvente.

Tab. 20/1. Costanti crioscopiche ed ebullioscopiche molali di alcune sostanze.

	k_c	k_e
acetone		1,71
acido acetico	3,90	3,07
acqua	1,86	0,52

benzene	4,90	2,64
canfora	40,0	6,0
etanolo		1,22
etere etilico		2,02
fenolo	7,40	3,56
naftalene	6,87	5,8
tetraclorometano		5,03

L'innalzamento ebullioscopico è legato all'abbassamento tensimetrico; risulta evidente che se la tensione di vapore di una soluzione è più bassa di quella del solvente, occorrerà raggiungere una temperatura superiore per superare la pressione esterna.

Esempio. Il benzene bolle a 80,1 °C e la sua costante ebullioscopica molale è $k_e = 2,64$. Ciò significa che le soluzioni contenenti 1 mol/kg di una qualsiasi sostanza in benzene iniziano l'ebollizione a 80,1 + 2,64 = 82,7 °C.

La misura dell'abbassamento crioscopico o dell'innalzamento ebullioscopico può servire per determinare il peso molecolare di una sostanza sciolta in un determinato solvente. 0,05 g di una sostanza, bruciati, forniscono 0,112 g di CO_2, 0,069 di H_2O e 11,3 ml di N_2 a 20 °C e 700 torr. 1 g di detta sostanza viene sciolto in 100 g di benzene e si trova che l'abbassamento crioscopico del benzene è 0,84 °C. La costane crioscopia molale del benzene è $k_c = 2,57$. Determini la formula della sostanza.

R. $0.112 \text{ g } CO_2 \cdot \frac{12}{44} = 0,03 \text{ g C}$ $\qquad 100 \times 0,03 / 0,05 = 60 \text{ \% C}$

$0,069 \text{ g } H_2O \cdot \frac{2}{18} = 0,008 \text{ g H}$ $\qquad 100 \times 0,008 / 0,05 = 16 \text{ \% H}$

$$g = \frac{p\,V\,M}{R\,T} = \frac{700/760 \times 0,0113 \times 28}{0,082 \times (273 + 20)} = 0,012 \text{ g N}$$ $\qquad 100 \times 0,012 / 0,05 = 24 \text{ \% N}$

60 / 12 = 5 $\qquad$ 16 / 1 = 16 $\qquad$ 24 / 14 = 1,7

5 / 1,7 = 2,9 $\qquad$ 16 / 1,7 = 9,4 $\qquad$ 1,7 / 1,7 = 1

La formula minima è C_3H_9N. Calcolo M: in 100 g di benzene vi è 1 g di sostanza, in 1000 g di benzene vi sono 10 g di sostanza, corrispondenti a 10/M moli.

Δt $\qquad$ 0.84

$c = \frac{\text{-------}}{k_c} = \frac{\text{-------}}{4{,}90} = 0{,}17$ $\qquad 10/M = 0{,}17 \qquad M = 10 / 0{,}17 = 58{,}8$

$(3 \times 12) + (9 \times 1) + 14 = 59$ $\qquad$ La formula vera è C_3H_9N

20.7. Temperatura di fusione delle miscele

D. Mi dica: a quale temperatura ritiene che fonda una miscela di due sostanze?

R. Direi ad una temperatura intermedia tra le temperature di fusione dei componenti. Sembra ovvio.

D. Sembra. Diceva il vecchio «007»: «Mai dire mai». Talvolta quanto ha affermato è vero. Così ad esempio, la temperatura di fusione delle leghe di rame (t_{fus} = 1083 °C) e nichelio (t_{fus} = 1453 °C) è compresa tra questi due valori. Ma si presentano altri casi.

Per una *sostanza* fusa, raffreddata lentamente, la solidificazione avviene quando si raggiunge la temperatura di solidificazione, che *si mantiene costante* fino a che tutta la massa è solidificata.

Per una *miscela*, viceversa, si deve parlare di temperatura di solidificazione *iniziale,* poichè nel corso della solidificazione la temperatura *decresce.*

Nel caso delle leghe Cu-Ni fuse, alla temperatura iniziale di solidificazione non solidificano prima il nichelio e poi il rame, bensì una lega *più ricca in nichelio* della lega fusa da cui si è partiti. Le miscele che si comportano come quelle tra rame e nichelio, seguono la *regola di Konovalov*: durante il raffreddamento di una miscela fusa, si separa inizialmente, in confronto alla miscela liquida che l'ha generata, una miscela più ricca del componente meno fusibile. Come si vede, la situazione è più complessa di quanto possa apparire ad un esame superficiale.

Altre miscele liquide si comportano in modo diverso dalle leghe Cu-Ni fuse. La loro temperatura di solidificazione iniziale non è sempre intermedia tra quelle dei componenti. Secondo la composizione della miscela, può essere persino più bassa di quella del componente più

bassofondente. Così ad esempio, le leghe cadmio-bismuto contenenti il 10, 20, 30, 40, 50 % di bismuto fondono a temperatura più bassa del punto di fusione del cadmio (321 °C). Le leghe contenenti 10, 20, 30 % di cadmio fondono a temperatura più bassa del punto di fusione del bismuto (271 °C). Quindi, il bismuto abbassa il punto di fusione del cadmio e il cadmio quello del bismuto, come abbiamo visto parlando dell'abbassamento crioscopico. Si può ipotizzare, a questo punto, come abbiamo visto per le miscele acqua-acido acetico, l'esistenza di una lega avente il punto di solidificazione più basso di quello di tutte le possibili leghe tra bismuto e cadmio. Questa lega esiste, è una lega eutettica, contiene il 40% di cadmio e solidifica a 144 °C, temperatura notevolmente più bassa di quella del componente più bassofondente.

I due casi accennati sono i più semplici; le cose si complicano quando, per esempio, i componenti di una lega formano tra loro composti chimici o non sono totalmente miscibili allo stato fuso. Così ad esempio, il magnesio (t_{fus} = 650 °C) e il calcio (t_{fus} = 838 °C) formano un composto chimico Ca_3Mg_4 fusibile a 715 °C. Vi sono quindi due sistemi: Mg-Ca_3Mg_4 e Ca_3Mg_4-Ca; a ciascuna delle due coppie corrisponde un eutettico.

Ancora più complesso è il comportamento delle leghe contenenti più di due elementi. Alcune leghe ternarie e quaternarie hanno temperature di fusione notevolmente più basse di quelle dei componenti. Ad esempio, la lega di Lipowitz (50 % Bi, 27 % Pb, 13 % Sn, 10 % Cd) fonde a soli 70 °C, temperatura più bassa di quella del componente più fusibile, lo stagno (232 °C). Le leghe bassofondenti trovano varie applicazioni, per esempio negli impianti automatici antincendio.

20.8. Temperatura di ebollizione delle miscele

R. La temperatura di ebollizione di una miscela di due liquidi è intermedia tra quelli dei componenti. E' vero?

D. Non sempre. Prima di tutto, è più corretto parlare di temperatura di ebollizione *iniziale* di una miscela liquida poichè, durante l'ebollizione, la temperatura varia, ciò che non si verifica per una sostanza pura.

Così ad esempio, le miscele tra acqua (t_{eb} = 100°) e acetone (t_{eb} = 56°) iniziano a bollire ad una temperatura intermedia tra 56 °C e 100 °C.

Non bolle prima l'acetone e poi l'acqua: vengono emessi vapori *più ricchi di acetone* della miscela in ebollizione. Soltanto mediante ripetute distillazioni è possibile separare i due liquidi. Infatti, è impossibile, mediante una sola distillazione, separare due liquidi da una loro miscela: al massimo si possono raccogliere «frazioni» di distillato corrispondenti a determinati intervalli di temperatura.
Esempio. Composizione media delle frazioni ottenute per distillazione di un vino:

intervalli di temperatura, °C	80-91	92-94	94.96	96-98	98-100
grado alcolico del distillato	62	55	43	29	13,4

Le cose si complicano ulteriormente per l'esistenza degli *azeotropi,* particolari miscele che, per ogni coppia di sostanze, si comportano come una sostanza pura e bollono a temperatura costante, che può essere superiore a quella del componente più altobollente o inferiore a quella del componente più bassobollente. Così ad esempio, etanolo (t_{eb} =78 °C) e benzene (t_{eb} = 80 °C) formano un azeotropo al 32,4 % di etanolo, che bolle a 68,2 °C, emettendo vapori aventi la stessa composizione.

Altri esempi. a). L'acqua (t_{eb} = 100 °C) e il cloruro di idrogeno (t_{eb} = - 92 °C) formano un azeotropo al 20 % di HCl che bolle a 110 °C, quindi a temperatura superiore a quella del componente meno volatile. Le soluzioni contenenti > 20 % di HCl bollono emettendo vapori più ricchi in cloruro di idrogeno. Le soluzioni contenenti < 20 % di HCl bollono emettendo vapori più ricchi in acqua, quindi si concentrano in HCl; non è però possibile arrivare ad una soluzione acquosa al 100 % ma al massimo si può ottenere l'azeotropo al 20 % di HCl.
b) L'acqua (t_{eb} = 100 °C) e l'etanolo (t_{eb} = 78,3 °C) formano un azeotropo al 97,7 % V/V di etanolo, avente un punto di ebollizione (78,15 °C) leggermente più basso di quello dell'etanolo. Per questo motivo, le soluzioni acquose diluite di etanolo bollono emettendo sì vapori più ricchi in alcole ma alla fine è possibile soltanto ottenere l'azeotropo, l' alcole etilico del commercio. L' etanolo anidro (alcole assoluto) si può produrre soltanto ricorrendo ad opportuni artifizi.

R. Ho sentito parlare della distillazione molecolare. Di che cosa si tratta?

D. Si tratta di un processo di distillazione sotto vuoto spinto

($10^{-1} \div 10^{-4}$ Pa) che permette la separazione di liquidi aventi lo stesso punto di ebollizione ma peso molecolare diverso. Ciò è possibile quando, per la bassa pressione e le dimensioni dell' apparecchiatura, il cammino libero medio delle molecole che sfuggono dalla superficie del liquido è superiore alla distanza tra la superficie stessa e la parete fredda del refrigerante. Per cammino libero medio si intende la distanza media percorsa da una molecola tra due urti consecutivi con altre molecole o con le pareti del recipiente.

La velocità media delle molecole di un gas diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Così ad esempio, a 0 °C, la velocità media delle molecole di idrogeno, molto piccole, è 1692 m/s mentre quella delle molecole del diossido di carbonio, più grosse, è 362 m/s.

21. DISPERSIONI

D. Le *dispersioni* sono sistemi costituiti da due fasi, aventi proprietà particolari che li distinguono dalle miscele eterogenee e dalle miscele omogenee. In esse, una fase interna, o *fase dispersa*, è suddivisa in una fase esterna, o *fase disperdente*.

Per convenzione, si considerano *soluzioni* i sistemi in cui le particelle *disciolte* nel solvente hanno dimensioni lineari inferiori a 1 nm; si considerano *dispersioni* i sistemi in cui le particelle della *fase dispersa* hanno dimensioni lineari comprese tra 1 nm e 100 nm. Quando le particelle sono più grosse si è in presenza di una miscela eterogenea, di cui abbiamo già parlato.

Tab.21/1. Dispersioni

mezzo disperso	*mezzo disperdente*	*denominazione*	*esempio*
solido	solido	dispersione solida	vetri colorati
solido	liquido	dispersione colloidale	sangue
solido	gas	fumo	ammonio cloruro
liquido	solido	emulsione solida	salgemma
liquido	liquido	emulsione	lubrificanti emulsionati
liquido	Gas	aerosole	nebbia
gas	solido	schiuma solida	resine espanse
gas	liquido	schiuma	schiuma di un detergente

21.1. Dispersioni colloidali

D. Dette anche *colloidi* o *soli*, sono le dispersioni di *solidi in liquidi* e possiedono caratteristiche intermedie tra quelle delle soluzioni e quelle delle sospensioni. Quando il mezzo disperdente è l'acqua si chiamano *idrosoli;* quando è un solvente organico*, organosoli* (*alcosoli, benzensoli,* ecc.).

R. Come si possono distinguere le dispersioni dalle soluzioni e dalle sospensioni?

D. Nelle *soluzioni* le particelle del soluto sono invisibili anche al microscopio ed è impossibile separarle da quelle del solvente mediante filtrazione. Nelle *sospensioni* le particelle sospese sono spesso visibili

anche ad occhio nudo, tendono a sedimentare e si possono separare mediante filtrazione.

Le particelle *disperse* sono invisibili al microscopio ma sono individuabili con l'*ultramicroscopio* (in cui il dispositivo di illuminazione è ortogonale al campione) avendo dimensioni tali da diffondere la luce. E' questo l' *effetto Tyndall*, da John Tyndall, fisico irlandese,1820-1893.

Una dispersione appare limpida ad un osservatore che si trova sulla linea del raggio luminoso ma nell'ultramicroscopio compare l'effetto Tyndall e si osserva uno sciame di corpuscoli luminosi su sfondo nero, in movimento disordinato per i continui urti tra le particelle della fase dispersa e quelle della fase disperdente, detto *moto browniano* perché studiato per la prima volta dal naturalista scozzese Robert Brown (1773-1858) e successivamente da Albert Einstein.

* Le particelle disperse attraversano i pori della carta da filtro ma possono essere trattenute, secondo le dimensioni, da particolari membrane plastomeriche a pori calibrati, paragonabili a vagli muniti di fori tanto piccoli da trattenere le relativamente grandi particelle della fase dispersa.

* Le particelle disperse, a differenza delle sospensioni, non sedimentano; in molti casi è però possibile separarle dal mezzo disperdente mediante centrifugazione spinta (*ultracentrifugazione*, > 60 000 ag/min) o per filtrazione sotto pressione attraverso membrane dai pori piccolissimi (*ultrafiltrazione*).

* Le particelle disperse, aventi un rapporto superficie/massa molto grande, possono adsorbire ioni caricandosi di elettricità. In un campo elettrico, le particelle positive migrano verso il polo negativo (*cataforesi*) e quelle negative verso il polo positivo (*anaforesi*). Il processo, chiamato *elettroforesi*, è largamente utilizzato nelle analisi cliniche per la separazione di varie sostanze, possibile per la loro diversa velocità di migrazione, che dipende dalle dimensioni e dalla carica elettrica.

* Le particelle disperse possono aggregarsi in particelle sempre più grandi e separarsi dalla fase disperdente, con la scomparsa dei moti browniani (*coagulazione*, o *flocculazione*). Il prodotto della coagulazione si chiama *gele* (*idrogele, alcolgele*, ecc.), una massa solida apparentemente omogenea ma contenendo ancora più o meno grandi quantità della fase disperdente. La flocculazione può essere provocata dall'invecchiamento

(come per le vernici), da agenti fisici come il riscaldamento (es: coagulazione dell'albumina durante la cottura di un uovo) e chimici, come l'aggiunta di elettroliti.

* Le soluzioni si ottengono rapidamente per semplice contatto tra soluto e solvente. Le dispersioni colloidali si formano invece attraverso vari stadi; in genere la fase solida, a contatto con la fase liquida, in un primo tempo si rigonfia e forma una dispersione liquida soltanto quando si raggiunge una opportuna diluizione.

21.2. Colloidi liofobi

Sono dispersioni, in genere non molto stabili, in cui la fase dispersa nel liquido è costituita dal solido suddiviso in particelle ancora troppo grosse per formare una vera e propria soluzione. Quando la fase disperdente è l'acqua si chiamano colloidi *idrofobi*. Tra fase disperdente e fase dispersa non si stabiliscono forze di attrazione per cui i colloidi liofobi si ottengono con difficoltà mediante vari sistemi, per esempio utilizzando gli ultrasuoni o la macinazione spinta del solido nei *mulini colloidali*.

La viscosità dei colloidi liofobi è praticamente uguale a quella della fase disperdente.

I colloidi liofobi sono irreversibili; dopo la flocculazione, non ritornano in dispersione per semplice mescolanza con la fase liquida.

Esempi. a) Quando si invia una corrente di acido solfidrico in una soluzione diluita e fredda di tricloruro di arsenico, si forma una dispersione gialla di trisolfuro di arsenico in acqua. A caldo, il trisolfuro di arsenico si separa in fiocchi.
b) I metalli si possono disperdere producendo un arco voltaico tra due elettrodi del metallo immersi in acqua; le dispersioni possiedono colorazioni caratteristiche.
c) L'oro colloidale forma aggregati di oltre un milione di atomi.
d) Lo zolfo colloidale forma aggregati di oltre mille molecole S_8.

21.3. Colloidi liofili

Sono dispersioni in cui la fase dispersa nel liquido è costituita da *macromolecole*, cioè molecole con elevata massa molecolare, come ad esempio quelle delle proteine e dei plastomeri incapaci, proprio per le

grandi dimensioni, di formare vere soluzioni. Quando la fase disperdente è l'acqua si chiamano colloidi *idrofili.*

Esempio. La massa molecolare relativa dell'emoglobina dispersa nel sangue è 67 000 e quelle di alcuni virus raggiungono il miliardo.

Nei colloidi liofili, tra fase disperdente e fase dispersa si stabiliscono forze di attrazione: le particelle disperse si *solvatano*, legando molecole della fase disperdente alla loro superficie: viene così impedita la flocculazione. La preparazione dei colloidi liofili è quindi relativamente facile. I colloidi liofili sono reversibili. Il passaggio da sole a gele (*pectizzazione*) prende il nome di *coagulazione* quando la quantità di fase disperdente trattenuta dal gele è relativamente piccola; quando è grande si parla di *gelatinizzazione*. Il passaggio inverso, da gele a sole, è detto *peptizzazione*.

Esempio. Quando si acidifica una dispersione limpida di sodio silicato, si separa un idrogele di acido silicico, contenente forti quantità di acqua. Opportunamente essiccata, la gelatina forma una massa granulare (*silicagel*), usata come disidratante, assorbendo anche grandi quantità di acqua e vapor d'acqua pur rimanendo solido. A differenza di altri disidratanti, essendo un colloide reversibile, il silicagel può essere rigenerato più volte mediante essiccamento a 100-110°C.

La viscosità dei colloidi liofili è notevolmente maggiore di quella della fase disperdente, da cui l'uso come addensanti.

Esempio. Alcuni addensanti per uso alimentare e industriale: acidi alginici, alginati alcalini, alcalino-terrosi e organici, agar, carragenine (tutti ricavati da alghe) ; farina di semi di carrubo, tamarindo, guar; gomme adragante e arabica, pectina, eteri cellulosici.

Alcuni colloidi liofili sono assorbiti dalla superficie dei colloidi liofobi impedendone la flocculazione e vengono perciò chiamati *collodi protettori.*

Esempi. a) Le pellicole fotografiche sono rivestite con una dispersione liofoba di alogenuri di argento, insieme a colloidi liofili protettori.
b) Nel latte la caseina si trova dispersa nell'acqua e coagula per azione degli acidi o di particolari enzimi (usati nella fabbricazione dei formaggi). La coagulazione spontanea è rallentata dalla presenza di albumina, un colloide protettore. La quantità di albumina nel

latte di donna è superiore a quella presente nel latte vaccino; il latte di donna coagula più difficilmente, il coagulo è più fine e quindi più digeribile. E' noto che non si possono alimentare i neonati con latte vaccino se non dopo averlo sottoposto ad opportuni trattamenti.
c) Per valutare un colloide protettore si misura il suo *numero d'oro*, milligrammi di sostanza liofila i quali, aggiunti a 10 ml di una dispersione acquosa allo 0,005 5 % di Au (*sole d'oro*) ne impediscono la coagulazione quando si aggiunge 1 ml di soluzione al 10 % di NaCl.

R. Toh. *Sole d'oro* è un termine scientifico! Credevo fosse usato soltanto dai parolieri delle canzonette.

21.4. Colloidi micellari

D. Sono dispersioni di grosse molecole in cui sono presenti aggruppamenti liofili e liofobi; per questo motivo tendono ad aggregarsi in particelle più grandi (*micelle*) in cui i gruppi liofili sono orientati verso la fase disperdente. Le particelle disperse sono solvatate, cioè rivestite da uno strato di molecole della fase disperdente.

Esempio. Gli anioni dei saponi (sali di sodio di acidi grassi ad alta massa molecolare) sono lunghe catene $CH_3(CH_2)_nCOO^-$ aventi una estremità idrofila e una estremità lipofila; nelle loro dispersioni in acqua formano micelle.

21.5. Dialisi

D. La dialisi è la separazione di particelle di diverse dimensioni disperse o disciolte in un liquido. I *dializzatori* sono costituiti da tubicini di plastica immersi nella dispersione/soluzione e attraversati da una corrente di solvente. Le particelle disciolte, come ioni e piccole molecole, diffondono attraverso i pori calibrati del plastomero, vengono asportate e la soluzione risultante si chiama *diffusato*. Le particelle disperse non passano attraverso i pori della membrana, si accumulano del recipiente e la dispersione risultante è detta *dializzato*.

Esempio. Nei reni, i prodotti di rifiuto del metabolismo (ioni e piccole molecole) vengono allontanati per dialisi. Nella *emodialisi* il sangue prelevato da una arteria è costretto da una pompa ad attraversare un dializzatore a tubi capillari percorsi da una

soluzione salina e, così depurato, viene riciclato in una vena. I corpuscoli del sangue e le proteine (costituite da grosse molecole) non attraversano i pori del materiale plastico.

21.6. Emulsioni

D. Le emulsioni sono dispersioni di liquidi in liquidi. Quando uno dei liquidi è l'acqua, si classificano in *emulsioni O/W* (olio disperso in acqua, come ad esempio il latte) ed *emulsioni W/O* (acqua dispersa in olio, come ad esempio il burro).

Secondo le dimensioni lineari delle particelle disperse le emulsioni si classificano in *macroemulsioni* (10÷1 μm) bianco lattee; *microemulsioni* (1÷0,1 μm), bianco azzurrognole; *ultramicroemulsioni* (< 0,1 μm), da opalescenti a traslucide. Quando il diametro delle particelle disperse è inferiore a 0,05 μm le emulsioni sono trasparenti.

Le emulsioni sono in genere poco stabili poichè le goccioline del liquido disperso tendono a riunirsi in gocce via via più grandi fino alla separazione dei due liquidi (*coalescenza* o *«rottura»* dell'emulsione). Per stabilizzare le emulsioni si usano particolari tensioattivi, detti *emulsionanti,* che riducono la tensione interfacciale tra le due fasi liquide

Esempio. Il *numero di emulsione* di un olio lubrificante è il numero di secondi richiesto dall'olio per separarsi dall'acqua quando, emulsionato con vapore, lo si lascia in riposo in condizioni standard.

R. Perchè è possibile preparare la maionese senza l'aggiunta di emulsionanti?

D. L'emulsionante è presente in uno degli ingredienti ed è la lecitina delle uova.

R. Le profumerie sono stracolme di ogni genere di lozioni, tinture, creme, latti, pomate, geli e shampoo. Quali sono le differenze tra queste categorie di prodotti?

D. Le *lozioni* sono soluzioni idroalcoliche o idrogliceroliche di estratti vegetali, estratti biologici, prodotti chimici.

Esempi. a) Le *lozioni per pelli secche* contengono un umettante naturale, presente nella nostra pelle, l'acido 2-azolidinoico.
b) Le lozioni *per pelli grasse* sono in genere inefficaci perchè il fenomeno non entra nel campo della cosmetologia ma della medicina.
c) Le lozioni *prebarba* sono soluzioni alcoliche astringenti: fanno erigere i peli flettendo i muscoli a ciò preposti.
d) Le lozioni *abbronzanti* contengono idrossiacetone. Le lozioni *antisolari*, invece, contengono sostanze (benziliden-canfora, etile 4-metossicinnamato, olio di germe di grano) che agiscono come filtri delle radiazioni UV.

Le *tinture* sono preparazioni liquide risultanti dall' estrazione con etanolo, o altri solventi, di droghe vegetali o animali.

Le *creme cosmetiche* sono emulsioni olio/acqua (creme grasse) o soluzioni acquose addensate (creme magre) o anche prodotti semisolidi privi di acqua, a base di esteri e alcoli superiori. I *latti cosmetici* sono creme fluide.

Le *pomate,* o *unguenti*, sono preparazioni solide o semisolide; le *pomate emollienti* sono costituite da un eccipiente oleoso incorporante ammorbidenti, lenitivi, sbiancanti.

I *geli* sono dispersioni acquose di macromolecole, come ad esempio carbossimetilcellulosa, gomme e mucillagini vegetali. Uno di essi, il *glicerolato d'amido*, non è un composto chimico ma una miscela di amido e glicerolo.

Gli *shampoo* sono soluzioni acquose di tensioattivi e altre sostanze. Gli shampoo cosiddetti *delicati* spesso non sono altro che comuni shampoo più diluiti. L'industria dei cosmetici, oltre a proporci l'acquisto di sempre nuovi e mirabolanti prodotti per lavare i capelli, ci sottopone anche al lavaggio del sottostante cervello, spingendoci ad usare lo shampoo ogni giorno, in contrasto con le raccomandazioni dei cosmetologi che conoscono l'azione delipidificante dei tensioattivi.

21.7. Altre dispersioni

* *Dispersioni solide* (solidi dispersi in solidi). Esempi di dispersioni solide sono i vetri opalescenti (il mezzo disperso è calcio fluoruro o altri sali), i vetri colorati, alcune leghe metalliche e alcune pietre preziose (il mezzo disperso è un metallo o un ossido metallico).

Esempi. Il rubino (rosso), lo zaffiro (azzurro), il topazio (giallo) e lo smeraldo (verde), sono varietà di corindone (ossido di alluminio, incoloro).

* *Fumi* (solidi dispersi in gas). Quando si avvicinano i colli di due bottigliette contenenti rispettivamente ammoniaca e acido cloridrico conc. e si soffia, si forma un fumo bianco, dispersione di ammonio cloruro solido in aria. Il fumo dei camini è una dispersione in aria di particelle di carbonio provenienti dalla combustione del carbone, degli oli combustibili e di altri materiali organici.

* *Emulsioni solide* (liquidi dispersi in solidi). Molti minerali, come il salgemma, occludono piccole quantità di acqua in minutissime goccioline, sono cioè delle emulsioni solide. La presenza di acqua provoca un crepitio quando si riscalda un cristallo di tali minerali.

* *Aerosoli*. (liquidi dispersi in gas). La nebbia è un *aerosole* , dispersione di minutissime goccioline di acqua nell'aria, e così i prodotti spray (insetticidi, profumi, ecc.). Lo *smog* è un insieme di fumo (*smoke*) e nebbia (*fog*).

* *Schiume* (gas dispersi in liquidi). Si incontrano comunemente anche nella vita domestica, formandosi durante l'uso di detergenti. Nelle lavabiancheria e nelle lavastoviglie le schiume sono dannose, per cui gli appositi detergenti contengono prodotti antischiumogeni.

* *Schiume solide* (gas dispersi in un solidi). Esempi di schiume solide sono le *resine espanse*, polimeri leggerissimi e ottimi coibenti, in cui sono disperse minuscole bollicine di aria o altri gas.

22. EQUILIBRIO CHIMICO

22.1. Velocità di reazione

D. Alcune reazioni chimiche sono lente, come ad esempio la formazione della ruggine, altre rapide, come l'esplosione del tritolo.

R. Allora si può parlare di *velocità* di una reazione ma come esprimerla?

D. Dal numero di moli di un reagente, o di un prodotto, che reagiscono nell'unità di tempo. La velocità di reazione dipende da molti fattori: temperatura, pressione, concentrazione, stato di suddivisione delle sostanze, presenza o meno di catalizzatori. Ritorneremo sull'argomento.

22.2. Reazioni reversibili

D. Sono reazioni che possono avvenire tanto in un senso quanto nel senso opposto. Queste reazioni «non finiscono mai», nel senso che, anche dopo un tempo lunghissimo, accanto ai prodotti della reazione rimane sempre una quantità più o meno grande dei reagenti.

Una reazione reversibile si indica ponendo una doppia freccia (⇌) tra i reagenti e i prodotti.

Esempio. Si consideri la reazione: $SO_2 + NO_2 \rightleftharpoons SO_3 + NO$. E' una reazione reversibile e quindi può avvenire anche in senso contrario: $SO_3 + NO \rightarrow SO_2 + NO_2$. Ambedue le reazioni avvengono a determinate velocità. Tanto i reagenti quanto i prodotti sono gassosi e le velocità delle due reazioni dipendono dalla temperatura e dalle concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

Per una reazione reversibile in fase omogenea tra reagenti A e B, i cui prodotti sono C e D

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

la velocità *v'* della reazione tra A e B dipende dalla temperatura ed è direttamente proporzionale alle concentrazioni molari di A e di B (si indicano con c_A e c_B oppure racchiudendo le formule tra parentesi quadre)

$v' = k'$ [A] [B]

La velocità *v''* della reazione tra C e D, contraria alla prima, è direttamente proporzionale alle concentrazioni di C e D

$v'' = k''$ [C] [D]

k' e *k''* sono coefficienti di proporzionalità che dipendono dalla temperatura.

Quando i due reagenti A e B vengono introdotti in un recipiente in cui la temperatura è mantenuta costante. A e B reagiscono formando C e D. Con il trascorrere del tempo, le concentrazioni di A e B diminuiscono mentre le concentrazioni di C e D, nulle alla partenza, acquistano un certo valore.

R. Quindi, la velocità *v'* diminuisce con il trascorrere del tempo mentre la velocità *v''* aumenta. Cosa avviene nel momento in cui le due velocità diventano uguali?

D. A questo punto, la reazione non procede più nè in un senso nè nel senso opposto: i reagenti e i prodotti si trovano in *equilibrio chimico.*

22.3. Equilibrio chimico

D. E' uno stato di coesistenza tra i reagenti e i prodotti di una reazione reversibile in fase omogenea, a cui si giunge quando la velocità della reazione in un senso diventa uguale alla velocità della reazione in senso opposto e quindi la composizione del sistema non varia con il tempo.

R. Quindi, si ferma tutto.

D. No. Non si tratta di un equilibrio statico ma *statistico*: mentre un certo numero di particelle dei reagenti reagiscono per formare i prodotti, un uguale numero di particelle dei prodotti reagiscono per formare i reagenti.

Poichè all'equilibrio $v' = v''$, per una reazione $A + B \rightleftharpoons C + D$ anche

k' [A] [B] = k'' [C] [D] ovvero

$$\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = k'/k'' = K_c,$$

essendo costante il rapporto tra due costanti.

K_c è una delle *costanti di equilibrio* della reazione, che dipende dalla temperatura.

Risponda ai seguenti QSM: 1) Una reazione è in equilibrio quando: a) Le quantità dei prodotti sono uguali a quelle dei reagenti. b) La velocità di reazione in un senso è uguale alla velocità della reazione in senso contrario.
2) La costante di equilibrio K_c di una reazione dipende: a) Dalla temperatura. b) Dalla presenza di catalizzatori. c) Dalla concentrazione dei reagenti.

R. La risposta esatta del primo QSM è *b* mentre a quella del secondo è *a* ma non so cosa sono i catalizzatori.

D. Li incontreremo più avanti.

22.4. Legge dell'azione di massa (l.a.m.)

D. Per una reazione di equilibrio in fase omogenea

$aA + bB + ... \rightleftharpoons cC + dD + ...$ si ha

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

dove le concentrazioni, elevate al rispettivo coefficiente di reazione, sono dette *masse attive*.

In un sistema chimico omogeneo in equilibrio, «a temperatura costante, è costante il rapporto tra il prodotto delle masse attive dei prodotti e il prodotto delle masse attive dei reagenti». Non è uno scioglilingua ma l'enunciazione della *legge dell'azione di massa*, dovuta ai chimici norvegesi Cato Guldberg (1836-1902) e P. Waage.

Esempi. Applicazione della l.a.m a due reazioni reversibili in fase gassosa:

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad [CO_2]\ [H_2] / [CO]\ H_2O] = K_c$

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad [NH_3]^2 / [N_2]\ [H_2]^3 = K_c$

Ora risponda: La costante di equilibrio della reazione tra ossido di azoto e cloro, in cui si forma cloruro di nitrosile NOCl è: a) $K = [NOCl] / [NO]\ [Cl_2]$.
b) $K = [NOCl\ ]^2 / [NO]^2\ [Cl_2]$.
c) $K = [Cl_2]^2\ [NO\ ] / [NOCl]^2$.

R. La risposta esatta è b) poichè $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$.

D. Il diossido di azoto, riscaldato, si decompone è parzialmente ossido di azoto e ossigeno: $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$. Ad una certa temperatura si trovano in equilibrio 0,006 mol/l di NO_2, 0,024 mol/l di NO e 0,012 mol/l di O_2. Calcoli la costante di equilibrio della reazione.

R. $K_c = [NO]^2\ [O_2]\ /\ [NO_2]^2 = 0{,}024^2 \times 0{,}012\ /\ 0{,}006^2 = 0{,}192$

D. Consideriamo ora la reazione reversibile $A + B \rightleftharpoons C + D$, la cui costante di equilibrio è, ad una determinata temperatura, $K_c = 4$. Calcoliamo quante moli di C e quanti moli di D si trovano in equilibrio quando:

a) Si è partiti da 1 mol di A e da 1 mol di B come richiede la reazione.

b) Si è usato un eccesso di uno dei reattivi e precisamente si è partiti con 1 mol di A e *3 mol* di B.

K_c = [C] [D] / [A] [B] = 4 Siano *x* le moli di C (e di D) all'equilibrio.

Per risolvere questo tipo di problemi è utile impostare uno schema in cui, nella prima riga, si riportano le moli presenti all'inizio della reazione; nella seconda riga si riporta la variazione del numero di moli secondo la reazione e nella terza riga si calcola il numero di moli di A, B, C e D all'equilibrio. Poi, si applica la l.a.m.

Caso a)	A	B	C	D
all' inizio	1	1	0	0
variazioni	- x	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	1 - x	1 - x	x	x

$$\frac{x \times x}{(1-x)(1-x)} = 4 \quad \text{da cui} \quad 3x^2 - 8x + 4 = 0 \quad x_1 = 2 \text{ mol} \quad x_2 = 0{,}67 \text{ mol}$$

La prima soluzione è da scartare, non potendosi formare due moli di C (e di D) da una sola mole di A (e di B). All'equilibrio vi sono quindi 0,67 mol di C e di D. Se la reazione *non fosse reversibile*, al termine non si troverebbero più A e B ma 1 mol di C e 1 mol di D.

Caso b)	A	B	C	D
all' inizio	1	3	0	0
variazioni	- x	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	1 – x	3 - x	x	x

$$\frac{x^2}{(1-x)(3-x)} = 4 \quad \text{da cui} \quad x_1 = 4{,}4 \text{ mol} \quad x_2 = 0{,}9 \text{ mol}$$

La prima soluzione è da scartare, non potendosi formare 4,4 moli di C (e di D) da 1 mol di A e 3 mol di B. All'equilibrio vi sono quindi 0,9 mol di C e di D.

Confrontiamo i risultati di a) e b): noteremo che quando si usa un *eccesso di uno dei reagenti*, all'equilibrio si trova una *quantità maggiore di prodotti* di quella che si otterrebbe se il reattivo fosse in quantità stechiometrica.

22.5. Equilibri in fase gassosa

D. In questi casi, nella l.a.m., le masse attive possono essere sostituite dalle *pressioni parziali attive*

$$\frac{p_C{}^c \times p_D{}^d}{p_A{}^a \times p_B{}^b} = K_p$$

Le ricordo che la pressione parziale p_A di un gas A in una miscela di gas è $p_A = p \times n_A / \Sigma n$ ovvero $p_A = x_A \times p$, dove n_A è il numero di moli di A, Σn il numero di moli totali, x_A la frazione molare di A e p la pressione totale.

* *Quando la reazione avviene* senza *variazione del numero di moli*

$K_c = K_p$

* *Quando la reazione avviene* con *variazione del numero di moli*

$K_c = K_p / (RT)^{\Delta n}$ dove Δn è la variazione del numero di moli.

Quando il numero di moli non varia, $\Delta n = 0$ (per cui $K_c = K_p$). Quando le moli aumentano, $\Delta n > 0$; quando diminuiscono, $\Delta n < 0$.

Esempi.

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$	2 mol → 2 mol	n = 2 - 2 = 0
$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$	2 mol → 3 mol	n = 3 - 2 = 1
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	4 mol → 2 mol	n = 2 - 4 = - 2

Relativamente alla reazione $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$, alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 2000 °C, si trovano in equilibrio 0,018 mol di O_2, 0,036 mol di CO e 1,964 mol di CO_2. Calcoli le costanti di equilibrio K_p e K_c.

R. Moli totali: 0,018 + 0,036 + 1,964 = 2,018 mol 2 mol → 3 mol $\Delta n = 1$

$p_{CO2} = 1{,}964 / 2{,}018 = 0{,}973$ atm
$p_{CO} = 0{,}036 / 2{,}018 = 0{,}0178$ atm
$p_{O2} = 0{,}018 / 2{,}018 = 0{,}0089$ atm

$K_p = 0178^2 \times 0{,}0089 / 0{,}973^2 = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$

$K_c = K_p / (RT)^2 = 2{,}9 \cdot 10^{-6} / [0{,}082\ (273+2000)]^2 = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$

22.6. Spostamento dell'equilibrio

D. Abbiamo visto che l'equilibrio di una reazione reversibile viene «spostato verso destra» usando un eccesso di uno dei reagenti.

Analogo risultato si ottiene sottraendo all'equilibrio anche parzialmente uno dei due prodotti, cioè diminuendo la sua concentrazione.

Esempio. L'esterificazione è una reazione *acido* + *alcole* ⇌ *estere* + H_2O e la sua reazione inversa si chiama *idrolisi* dell'estere.
a) Per favorire l'esterificazione si impiega un eccesso di alcole (o di acido) rispetto ai valori stechiometrici oppure si sottrae in qualche modo l'acqua (per esempio per mezzo di un disidratante).
b) Per favorire l'idrolisi si impiega un eccesso di acqua rispetto alla quantità stechiometrica oppure si sottrae in qualche modo l'acido (per esempio aggiungendo una base) oppure l'alcole (per esempio per distillazione, se è più volatile dell'estere e dell'acido).

Lo spostamento dell'equilibrio in una certa direzione è spontaneo quando uno dei prodotti è gassoso e anche quando, in una soluzione, uno dei prodotti è insolubile e si separa («precipita»), come vedremo.

Esempi. a) Quando si riscalda sodio cloruro con acido solforico conc. l'equilibrio $NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl\uparrow$ è spostato verso destra perchè HCl è gassoso mentre gli altri composti coinvolti sono due solidi (NaCl e $NaHSO_4$) e un liquido non volatile (H_2SO_4).

b) Quando si fonde anidride cromica con sodio carbonato, l'equilibrio $CrO_3 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2CrO_4 + CO_2\uparrow$ è spostato a destra perchè il diossido di carbonio è gassoso mentre gli altri composti sono solidi.
c) Quando si aggiunge acido solforico dil. ad una soluzione di bario cloruro l'equilibrio $H_2SO_4 + BaCl_2 \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + 2HCl$ è spostato verso destra perchè tre composti coinvolti sono solubili in acqua mentre $BaSO_4$, essendo insolubile, precipita.

Stabilisca in quale direzione si sposta spontaneamente:

a) l'equilibrio della reazione $6HCl + Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3CaCl_2 + 2H_3PO_4$; i due sali sono solidi, l'acido cloridrico è un gas e l'acido fosforico è un liquido non volatile.

b) l'equilibrio della reazione in soluzione acquosa: $AgCl + KNO_3 \rightleftharpoons AgNO_3 + KCl$; tra i quattro sali l'unico insolubile in acqua è l'argento cloruro.

R. Nel caso a) l'equilibrio è spostato verso sinistra e nel caso b) verso destra.

22.7. Legge di Le Chatelier

D. «Quando si verifica una variazione di uno dei fattori che influenzano un sistema in equilibrio, il sistema reagisce subendo una trasformazione che tende ad annullare la variazione e ripristinare l'equilibrio stesso». E' questa la *legge dell'equilibrio mobile* dovuta al chimico francese Henry Le Chatelier (1850-1936). Ne deriva che:

* Un aumento della *temperatura* sposta l'equilibrio di una reazione nel senso in cui si ha assorbimento di calore; in altri termini, favorisce le reazioni endotermiche.

Esempio. L' equilibrio della reazione endotermica $CaCO_3 + cal \rightleftharpoons CaO + CO_2$ si sposta verso destra aumentando la temperatura; si sposta verso sinistra diminuendo la temperatura.

* Un aumento della *pressione* sposta l'equilibrio di una reazione nel senso in cui si ha diminuzione del numero di moli. Le reazioni in cui non si verifica variazione del numero di moli sono indifferenti alle variazioni di pressione.

Esempio. L'equilibrio della reazione $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ è favorito dalla pressione nel senso della formazione di ammoniaca; nella reazione le moli diminuiscono da 4 a 2.

Ora risponda ai QSM. 1) L'equilibrio della reazione endotermica $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$: a) Viene spostato verso destra quando si aumenta la temperatura. b) Viene spostato verso destra quando si aumenta la pressione.

2) L'equilibrio della reazione $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$ si sposta a sinistra quando: a) Si aumenta la concentrazione dell'ossigeno. b) Si aumenta la concentrazione del cloro. c) Si aumenta la pressione.

3) Stabilisca quando aumenta la concentrazione dei prodotti in una reazione di equilibrio esotermica in fase gassosa: a) Quando aumenta la temperatura. b) Quando diminuisce la temperatura. c) Quando è presente un catalizzatore.

R. Le risposte sono: 1) a). 2) b). 3 b).

22.8. Dissociazione termica

D. E' la decomposizione reversibile di una sostanza, per effetto della temperatura, con formazione di due o più sostanze aventi massa molare inferiore.

Esempio. Ad una temperatura inferiore a 22 °C, il tetrossido di diazoto N_2O_4 è stabile; a temperature superiori avviene la dissociazione termica $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ e si forma una miscela di N_2O_4 e NO_2 tanto più ricca in diossido di azoto quanto più alta è la temperatura. A 140 °C la dissociazione è completa. Per raffreddamento di NO_2 avviene il passaggio inverso.

22.9. Dissociazione elettrolitica

D. E' la separazione degli ioni di un composto ionico C^+A^- (*elettrolito,* o *elettrolita*) quando viene sciolto in un solvente polare: gli ioni del cristallo vengono staccati e avvolti dalle molecole del solvente: si formano *ioni solvatati* $C(solv)_n^+$ e $A(solv)_n^-$ liberi di muoversi nella soluzione. Il fenomeno si chiama *solvatazione* ed è un processo esotermico.

Esempio. Quando si scioglie in acqua il potassio cloruro KCl, i cui cristalli sono costituiti da ioni K^+ e ioni Cl^-, gli ioni risultano solvatati dalle molecole di acqua, cioè

circondati da un alone di molecole di acqua che non permettono loro di avvicinarsi per attrazione elettrostatica. La reazione di solvatazione

$$K^+Cl^- + xH_2O \rightleftharpoons K(H_2O)_y^+ + Cl(H_2O)_z^-$$

si considera, per semplificare, come *dissociazione elettrolitica* del sale, scrivendo

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$

Scriva le reazioni di dissociazione elettrolitica dei seguenti sali: a) alluminio solfato, b) sodio fosfato, c) sodio idrogenofosfato, d) sodio diidrogenofosfato.

R. a) $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ b) $Na_3PO_4 \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{3-}$

c) $Na_2HPO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + HPO_4^{2-}$ d) $NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$

22.10. Grado di dissociazione (α)

D. E' la frazione di sostanza che ha subito la dissociazione (termica o elettrolitica)

$$\alpha = \frac{\text{moli dissociate}}{\text{moli esistenti prima della dissociazione}}$$

Per una sostanza totalmente dissociata, $\alpha = 1$.

Per una sostanza AB che si dissocia originando due sostanze A e B, indicando con n_0 il numero di moli iniziali e con n il numero delle moli totali (sostanza indissociata + prodotti della dissociazione), si ha:

moli dissociate: $n_0 \alpha$
moli indissociate: $n_0 - n_0 \alpha = n_0 (1 - \alpha)$
moli originate: $2 n_0 \alpha$
moli totali: $n = n_0 (1 - \alpha) + 2 n_0 \alpha$

Il grado di dissociazione elettrolitica di una soluzione 0,2 M di una sostanza AB è $\alpha = 0{,}03$. Calcoli il numero di moli al litro totali presenti nella soluzione.

R. Moli indissociate: 0,2 (1 - 0,03) = 0,194. Moli originate: $2 \times 0{,}2 \times 0{,}03 = 0{,}012$. Moli totali: 0,194 + 0,012 = 0,206.

D. Quando da 1 mol di sostanza si ottengono ν mol più piccole si ha:

moli dissociate: $n_0 \alpha$
moli indissociate: $n_0 (1 - \alpha)$
moli originate: $\nu n_0 \alpha$
moli totali: $n = n_0 (1 - \alpha) + \nu n_0 \alpha$ ovvero

$$n = n_0 [1 + (\nu - 1) \alpha]$$

Il binomio $1 + (\nu - 1) \alpha = i$ prende il nome di *coefficiente di van't Hoff*.

Calcoli il numero di moli totali in equilibrio, relativo ad 1 mol di una sostanza A_3B, dissociata fornendo 3 mol di A e 1 mol di B, avente $\alpha = 0{,}4$.

R. Poichè ogni mole di A_3B origina 3 + 1 = 4 nuove moli, $\nu = 4$ per cui $n = 1$ [1 + (4 - 1) 0,4] = 2,2.

22.11. Proprietà colligative e dissociazione

D. Quando si misurano le proprietà colligative di una sostanza in equilibrio con i prodotti della dissociazione, le formule che abbiamo incontrato devono essere modificate come segue:

Pressione osmotica: $\pi = i \; c \; R \; T$

Abbassamento tensimetrico: $\Delta p = i \; n_{soluto} / n_{solvente} + i \; n_{soluto}$

Abbassamento crioscopico: $\Delta t = k_c \; i \; c$

Innalzamento ebullioscopico: $\Delta t = k_e \; i \; c$

Calcoli i valori della pressione osmotica, a 18 °C, di una soluzione acquosa contenente 0,206 mol/l di un composto AB_2 quando: a) Il composto non è un elettrolito. b) Il composto è un elettrolito totalmente dissociato in cationi A^{2+}e anioni B^-. c) Il composto forma associazioni bimolecolari $(AB_2)_2$.

R. a) $\pi = c\ R\ T = 0{,}206 \times 8{,}31 \times 291 = 498$ kPa
b) $\nu = 3 \qquad i = 3 \qquad \pi = i\ c\ R\ T = 3 \times 498 = 1494$ kPa
c) La concentrazione diventa la metà di quella che si avrebbe se la sostanza non si associasse, per cui $\pi = 0{,}5 \times 498 = 249$ kPa.

D. La pressione osmotica di 0,30 g di acido acetico ($C_2H_4O_2$) in 50 ml di soluzione in benzene, alla temperatura di 20 °C, è $\pi = 121{,}5$ kPa. Calcoli la massa formale dell' acido acetico.

R. La soluzione contiene $0{,}30 \times 20 = 6{,}0$ g/l di acido acetico.

$M = g/l\ R\ T / \pi = 6{,}0 \times 8{,}31 \times 293 / 121{,}5 = 120{,}2$

La massa formale dell'acido acetico, ricavata dalla formula, è $24 + 4 + 32 = 60$ per cui, trovando sperimentalmente un valore doppio, significa che nel benzene l' acido acetico è associato in molecole dimere $(C_2H_4O_2)_2$.

22.12. Osmolarità (osm/l)

D. E' la concentrazione molare di tutte le particelle di varia natura presenti in 1 l di soluzione.

* Quando il soluto *non è un elettrolito* l'osmolarità coincide con la molarità.

* Quando il soluto *è un elettrolito*, l'osmolarità è superiore alla molarità, comprendendo tanto la concentrazione della sostanza indissociata quanto quella degli ioni prodotti.

$$\text{osm/l} = i \times \text{mol/l}$$

Calcoli: a) L'osmolarità di una soluzione 0,5 M di un elettrolito A_2B dissociato per il 70 % in 2A e B.
b) L'osmolarità di una soluzione contenente 0,2 ml/l di glucosio (non elettrolito) e 0,3 mol/l di sodio cloruro (elettrolito, considerato totalmente dissociato)

R. a) $\nu = 2 + 1 = 3$ $i = 1 + (3 - 1)\ 0{,}7 = 2{,}4$ $2{,}4 \times 0{,}5$ mol/l $= 1{,}2$ osm/l
b) Per glucosio: 0,2 osm/l Per NaCl: $\alpha = 1$ $\nu = 2$ $i = 2$
$2 \times 0{,}3 = 0{,}6$ osm/l Totale: 0,8 osm/l

22.13. Attività e forza ionica

D. Nelle soluzioni dei sali (e degli acidi e delle basi forti, come vedremo) gli ioni interagiscono e quindi non sono totalmente «liberi»; la concentrazione effettiva di uno ione, detta *attività* (*a*), è sempre minore della concentrazione molare ed è il prodotto della concentrazione *c* per un *coefficiente di attività* γ

$$a = \gamma\, c$$

Si definisce *forza ionica* (Γ) di un elettrolito la semisomma dei prodotti delle concentrazioni *c* degli ioni per i quadrati delle loro cariche elettriche *z*

$$\Gamma = \tfrac{1}{2}\,(c_1 z_1^{\,2} + c_2 z_2^{\,2} + c_3 z_3^{\,2} + \ldots)$$

Calcoli la forza ionica: a) Per una soluzione acquosa di NaCl 0,1 M.
b) Per una soluzione acquosa 0,1 M di Na_2SO_4.

R. a) $\Gamma = \tfrac{1}{2}\,(0{,}1 \times 1^2 + 0{,}1 \times 1^2) = 0{,}1$ b) $\Gamma = \tfrac{1}{2}\,(0{,}1 \times 1^2 + 0{,}1 \times 2^2) = 0{,}3$.

D. Il coefficiente di attività γ di uno ione si può ricavare approssimativamente secondo la relazione

$$\text{colg}\ \gamma = \tfrac{1}{2}\, z^2 \sqrt{\Gamma}$$

Calcoli la forza ionica e l'attività degli ioni in una soluzione acquosa 0,01 M di potassio solfato.

R. $\Gamma = \tfrac{1}{2}\,(0{,}02 \times 1^2 + 0{,}01 \times 2^2) = 0{,}03$
Per K^+ colg $\gamma = \tfrac{1}{2}\, 1^2 \sqrt{0{,}03} = 0{,}086$ $\gamma = 0{,}82$
$a = 0{,}82 \times 0{,}02 = 0{,}016$ mol/l
Per SO_4^{2-} colg $\gamma = \tfrac{1}{2}\, 2^2 \sqrt{0{,}03} = 0{,}346$ $\gamma = 0{,}45$

$$a = 0{,}45 \times 0{,}01 = 0{,}0045 \text{ mol/l}$$

23. ACIDI E BASI

R. Abbiamo incontrato molti composti chiamati *acidi* ma non mi ha ancora dato una definizione precisa.

D. Lo posso fare soltanto ora. Nella vita quotidiana il termine *acido* evoca in genere qualcosa di temibile, corrosivo, tossico. Per molti, sono acidi il succo di limone (e fin qui tutto bene) ma anche la soda Solvay e i detergenti per il bucato (basi), gli smacchiatori (solventi organici neutri). Il prosciutto cotto contiene degli acidi, l'ipoclorito di sodio (base) rovina la biancheria perché è un acido, e così via. Quando poi, sommessamente, un chimico osa affermare che l'acqua è un acido, si intonano le lamentazioni sul tema «chiare fresche dolci acque» del buon tempo antico.

Che le idee siano poco chiare lo dimostra anche un documento ufficiale: «L' additivo E 524 è una soluzione all'1 % di idrossido di sodio, fortemente acida» (Suppl. ord. Gazzetta Ufficiale del 24.4.1996).

Tuttavia, anche un chimico si trova a disagio quando gli chiedono una definizione di acido o di base perché, nel corso della storia, sono state coniate diverse definizioni di queste importantissime classi di composti.

Ha scritto Antonio De Simone: «Che importa se domani queste formule che oggi inquadrano il mondo e lo chiudono nella loro morsa saranno poi viste come illusorie, o quanto meno limitate? Ora sono tutta la verità, ora ci servono bene così. Come ci servì l'astronomia di Tolomeo per guidare un tempo le nostre navi, come ci servì l'alchimia di Raimondo Lullo e la "magia" di Paracelso e, ancora, come ci servirono il sistema copernicano e la fisica di Galileo e quella di Newton. In questo stanno la grandezza e il dramma del pensiero: nello stringere continuamente la verità e nel vedersela sfuggire nella ricerca di una verità più vera, di una realtà più reale che troveranno, infinitamente, altre verità più vere e altre realtà più reali».

Il concetto è riassunto in una delle auree leggi di Murphy: «Quando si pensa che una cosa sia ben chiara, definita e sviscerata, vi è sempre un disgraziato che butta tutto all'aria e si deve ricominciare».

Seguiremo la teoria di Brønsted, universalmente accettata.

Tab. 23/1. L'evoluzione dei concetti di acido e di base.

	acidi	*Basi*
R. Boyle (1627-1691)	sostanze di sapore aspro; corrodono i metalli; colorano in rosso il tornasole	sostanze lisciviose al tatto; neutralizzano gli acidi; colorano in azzurro il tornasole
A-L. Lavoisier (1743-1794)	sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di ossigeno	
H. Davy (1778-1829)	sostanze le cui proprietà sono dovute alla presenza di idrogeno	
S. Arrhenius (1859-1927)	sostanze che liberano ioni H^+ in soluzione acquosa	sostanze che liberano ioni OH^- in soluzione acquosa
J. Brønsted (1879-1947)	sostanze che cedono protoni H+ ad una base	sostanze che accettano protoni H^+ da un acido
G. Lewis (1875-1946)	sostanze che presentano lacune elettroniche	sostanze che mettono a disposizione doppietti elettronici
Gutmann e Lindquist (1954) (*)	sostanze che donano cationi o accettano anioni	sostanze che donano anioni o o accettano cationi

(*) La definizione è tanto larga da far rientrare nelle due categorie veramente troppe sostanze.

23.1. Acidi e basi

D. Un *acido* (HB) è una sostanza in grado di cedere protoni H^+ ad una base.

Una *base* (b) è una sostanza in grado di acquistare protoni H^+ da un acido.

Queste definizioni furono enunciate indipendentemente, nel 1929, dal danese J.N. Brønsted e dall'inglese J.M. Lowry.

Tutti gli acidi contengono uno o più atomi di idrogeno ma non è detto che tutte le sostanze contenenti atomi di idrogeno siano acidi.

Esempi di acidi. a) L'acido cloridrico HCl è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione cloruro Cl^-.
b) L'acido solforico H_2SO_4 è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione idrogenosolfato HSO_4^-.
c) L'anione idrogenosolfato HSO_4^- è un acido quando, cedendo un protone, diventa un anione solfato SO_4^{2-} .

Esempi di basi. a) L'anione ioduro I^- è una base quando, acquistando un protone, diventa acido iodidrico HI.
b) L'anione solfato SO_4^{2-} è una base quando acquista un protone diventando anione idrogenosolfato HSO_4^-.

c) L'anione idrogenosolfato è una base quando acquista un protone diventando acido solforico H_2SO_4 .

* *Acidi*. Per indicare quando un acido *HB* cede protoni si scrive la semireazione

$$HB \rightarrow H^+ + B$$

Quando un acido dona un protone il doppietto elettronico condiviso tra un atomo di idrogeno e un altro atomo, o aggruppamento atomico, rimane legato a tale atomo o aggruppamento atomico; es: $HCl \rightarrow H^+ + :Cl^-$.

* *Basi.* Per indicare quando una base *b* acquista protoni si scrive la semireazione

$$b + H^+ \rightarrow Hb$$

Come si vede, quando a sinistra della freccia vi è un acido, alla destra compare una base, e viceversa. HB/B e Hb/b si denominano *coppie acido/base*.

Quando una base accetta un protone mette a sua disposizione un doppietto elettronico non condiviso per formare un legame dativo; es: $H_3N: + H^+ \rightarrow NH_4^+$.

R. Gli *acidi minerali* sono acidi che si riscontrano in natura?

D. In senso largo, il termine minerale è sinonimo di inorganico; sono perciò detti acidi minerali gli acidi inorganici cloridrico, solforico, nitrico, ecc.

23.2. Protolisi

D. Si chiama *protolisi* una reazione di trasferimento di protoni da un acido *HB* ad una base *b* con formazione di un altro acido (*acido coniugato*

Hb) e di un altra base (*base coniugata* B). La protolisi è la somma delle due semireazioni

$$HB \rightleftharpoons H^+ + B$$
$$b + H^+ \rightleftharpoons Hb$$

$$HB + b \rightleftharpoons Hb + B$$

acido — base — acido coniugato della base b — base coniugata dell'acido HB

Esempi. a) La reazione di protolisi tra l'acido cloridrico e l'ammoniaca, è la somma delle due semireazioni

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ L'anione cloruro è la base coniugata dell'acido cloridrico

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ Il catione ammonio è l'acido coniugato della base ammoniaca

---

$HCl + NH_3 \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$

b) Gli idrossidi contengono la base OH^-. Le reazioni tra un acido e un idrossido sono in realtà protolisi tra l'acido e lo ione idrossido; così ad es., per l'acido bromidrico

$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^{--}$ L'anione bromuro è la base coniugata dell'acido bromidrico

$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ L'acqua è l'acido coniugato della base ione idrossido

---

$HBr + OH^- \rightleftharpoons Br^{--} + H_2O$

R. Si pronuncia protòlisi o protolìsi?

D. *Elettrolisi, idrolisi, protolisi, solvolisi, alcolisi*, come tante altre parole del linguaggio scientifico (auxocromo, cromotropo, elettroforesi, ematocrito, febbrifugo, microtomo, oligominerale, ostetricia, perone, ecc.) provengono dal greco attraverso il latino, o attraverso una forma latinizzata con accento diverso dall' originario. Quindi, tanto protòlisi quanto protolìsi si possono considerare corrette, come mediàstino e mediastìno, diàtriba e diatrìba, utènsile e utensìle, constàto e cònstato, cùculo e cucùlo. Sosteneva

il grande Totò: «Dico missìli perchè in casa mia comando io e l'accento lo metto dove mi pare».

Ora risponda ai QSM. 1) Nella reazione $CH_3(CH_2)_5COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3(CH_2)_5COO^- + H_3O^+$, l'acqua: a) E' un acido. b) E' una base.
2) Un lievito artificiale usato in pasticceria è una miscela di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ e calcio diidrogenofosfato $Ca(H_2PO_4)_2$. Alla temperatura del forno i due componenti reagiscono e si forma acido carbonico instabile che si decompone ($H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$) sviluppando CO_2 (un gas), a cui si deve la lievitazione della pasta. Avviene la reazione: $HCO_3^- + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O + CO_2$. a) L'acido è HCO_3^-. b) L'acido è $H_2PO_4^-$.

R. 1) L'acqua è una base perché acquista un protone dall'acido nonsocomesichiama. 2) L'acido è lo ione diidrogenofosfato perché cede un protone allo ione idrogenocarbonato (base).

D. Una sostanza potenzialmente acida, o potenzialmente basica, lo diventa soltanto quando reagisce rispettivamente con una base o con un acido.

Esempio. L'acido cloridrico gassoso e liquido perfettamente secco non è un acido; infatti, non attacca i metalli e si conserva in bombole di acciaio. Anche le soluzioni di acido cloridrico in benzene non sono acide. In soluzione acquosa l'acido cloridrico è fortemente acido per la protolisi $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$.

23.3. Sostanze anfiprotiche

D. Molte sostanze possono comportarsi come acidi o come basi secondo la reazione a cui partecipano: sono dette *anfiprotiche*. Una di queste è l'acqua.

L'acqua è un acido: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

La base coniugata è l'anione **idrossido**.

L'acqua è una base: $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$.

L'acido coniugato è il catione **idronio.**

Le protolisi in cui l'acqua è uno dei reagenti si chiamano *idrolisi*.

Esempi. a) L'ammoniaca è una sostanza anfiprotica:

* E' un acido: $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$ La base coniugata è l'anione ammonuro

* E' una base: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ L'acido coniugato è il catione ammonio

b) Alcuni acidi perfettamente anidri possono acquistare protoni e quindi agire come basi. I rispettivi acidi coniugati (*acidi protonati*) sono cationi che prendono il nome del loro anione con la desinenza *-acidio*. Es.

acido nitrico $HNO_3 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_3^+$ catione nitratoacidio

acido acetico $CH_3COOH + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+$ catione acetatoacidio

Risponda al QSM: Lo ione idrogenosolfuro HS^- : a) E' un acido. b) E' una base. c) E' anfiprotico. d) Non può comportarsi nè come acido nè come base.

R. La risposta è c). Lo ione HS^- è un acido quando cede un protone diventando ione solfuro ($HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$). Lo ione HS^- è una base quando acquista un protone diventando acido solfidrico ($HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$.).

23.4. Forza acida e forza basica

Un acido e una base sono *forti* quando possiedono grande tendenza rispettivamente a cedere o ad acquistare protoni; sono *deboli* nel caso contrario.

In una coppia acido/base, quando l'acido è forte la base coniugata è debole, e viceversa.

Esempio. Due soluzioni 0,25 M di acido cloridrico e di acido fluoridrico hanno la *stessa concentrazione* contenendo entrambe 0,25 mol/l di acido. Hanno però *diversa acidità*. Nella prima, potendosi considerare HCl completamente ionizzato, anche $[H_3O^+] = 0,25$ mol/l; la seconda, essendo HF debole, contiene soltanto 0,013 mo/l di H_3O^+.

La forza di un acido e di una base *in soluzione acquosa* è misurata dalla sua costante di dissociazione, chiamata *costante di acidità* (K_a) per gli acidi e *costante di basicità* (K_b) per le basi, argomento su cui torneremo.

R. Da quali fattori dipendono la forza acida e la forza basica?

D. Da molti fattori. Quanto più l'atomo o il gruppo atomico unito all'idrogeno ha tendenza a trattenere il doppietto elettronico, tanto più facile è il distacco del protone.

Generalmente, la forza di un acido aumenta con l'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno. In un ossoacido l'acidità aumenta con l'aumentare degli atomi di ossigeno.

Esempi. HClO è molto debole, $HClO_2$ è debole; $HClO_3$ è forte e $HClO_4$ è molto forte.

Per le basi si verifica il contrario: generalmente, la forza basica aumenta con il diminuire dell' elettronegatività dell'atomo portante il doppietto elettronico.

Esempi. C_2H_5OH (etanolo) è molto meno basico di $C_2H_5NH_2$ (etilammina).

La forza di un acido o di una base è legata anche alla presenza, nella loro molecola o nel loro ione, di atomi o aggruppamenti atomici esercitanti effetti elettronici, quali l' *effetto induttivo* e l' *effetto mesomerico*, come vedremo quando arriveremo alla Chimica Organica.

Tab. 23/2. Coppie acido/base in ordine decrescente di acidità (e crescente di basicità)

pK_a	ACIDI		BASI	
	Acidi molto forti		*Basi molto deboli*	
< - 1,74	ac. perclorico	$HClO_4$	ClO_4^-	an. perclorato
	ac. cloridrico	HCl	Cl^-	an. cloruro
	ac. bromidrico	HBr	Br^-	an. bromuro
	ac. iodidrico	HI	I^-	an. ioduro
	ac. nitrico	HNO_3	NO_3^-	an. nitrato
	ac. solforico	H_2SO_4	HSO_4^-	an. idrogenosolfato
	ac. arensolfonici	$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	an. arensolfonati
	ac. cromico	H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	an. idrogenocromato
	alcoli protonati	ROH_2^+	ROH	alcoli
- 1,74	cat. idronio	H_3O^+	H_2O	acqua
0,66	ac. tricloroacetico	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	an. tricloroacetato
0,85	ac. tiocianico	HSCN	SCN	an. tiocianato
0,91	ac. pirofosforico	$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$	an. triidrogenopirofosfato
1,19	ac. ossalico	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	an. idrogenossalato
1,23	ac. ipofosforoso	H_3PO_2	$H_2PO_2^-$	an. ipofosfito
1,26	ac. dicloroacetico	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	an. dicloroacetato
1,60	ac. fosforoso	H_3PO_3	$H_2PO_3^-$	an. diidrogenfosfito
1,70	an. idrogenosolfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	an. solfato

1,92	ac. solforoso	H_2SO_3	HSO_3^-	an. idrogenosolfito
1,94	ac. cloroso	$HClO_2$	ClO_2^-	an. clorito
2,00	ac. edetico	EDTA-H_4	EDTA-H_3^-	an. triidrogenoedetato
2,10	an. triidrogenopirofosfato	$H_3P_2O_7^-$	$H_2P_2O_7^{2-}$	an. diidrogenopirofosfato
2,13	ac. fosforico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	an. diidrogenofosfato
2,68	an. triidrogenoedetato	EDTA-H_3^-	EDTA-H_2^{2-}	an. diidrogenoedetato
2,86	ac. monocloroacetico	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	an. monocloroacetato
3,14	ac. fluoridrico	HF	F^-	an. fluoruro
3,40	ac. nitroso	HNO_2	NO_2^-	an. nitrito
3,66	ac. cianico	CNOH	CNO^-	an. cianato
3,74	ac. formico	HCOOH	$HCOO^-$	an. formiato
3,83	ac. glicolico	$CH_2OHCOOH$	CH_2OHCOO^-	an. glicolato
3,87	ac. lattico	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	an. lattato
4,20	ac. benzoico	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	an. benzoato
4,62	cat. anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	anilina
4,75	cc. acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	an. acetato
4,87	cc. propanoico	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	an. propanoato
5,18	cat. piridinio	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	piridina
5,69	cn. diidrogenofosfito	$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	an. idrogenofosfito
5,96	cat. idrossilammonio	$HONH_3^+$	$HONH_2$	idrossilammina
6,16	cn. diidrogenoedetato.	EDTA-H_2^{2-}	EDTA-H^{3-}	an. idrogenoedetato
6,40	ac. carbonico	H_2CO_3	HCO_3^-	an. idrogenocarbonato
6,49	an. idrogenocromato	$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	an. cromato
6,70	an. diidrogenopirofosfato	$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	an. idrogenopirofosfato
7,00	an. idrogenosolfito	HSO_3^-	SO_3^{2-}	an. solfito
7,00	ac. solfidrico	H_2S	HS^-	an idrogenosolfuro
7,21	an. diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	an. idrogenofosfato
7,54	ac. ipocloroso	HClO	ClO^-	an. ipoclorito
7,94	cat. idrazino (1)	$H_2NNH_3^+$	H_2NNH_2	idrazina
9,14	ac. cianidrico	HCN	CN^-	an. cianuro
9,24	ac. borico	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	an. idrogenoborato
9,26	cat. ammonio	NH_4^+	NH_3	ammoniaca
9,32	an. idrogenopirofosfato	$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	an. pirofosfato
9,89	fenolo	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	an. fenossido
9,91	ac. silicico	H_2SiO_3	$HSiO_3^-$	an. idrogenosilicato
10,26	an. idrogenoedetato	EDTA-H^{3-}	$EDTA^{4-}$	an. edetato
10,40	an. idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	an. carbonato
11,81	an. idrogenosilicato	$HSiO_3^-$	SiO_3^{2-}	an. silicato
~ 12	an. idrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	an. fosfato
~ 12	tioli	RSH	RS^-	an. tiolati
~ 15	an. idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	an. solfuro
15,74	acqua	H_2O	OH^-	an. idrossido
	Acidi molto deboli		*Basi molto forti*	
> 15,74	alcoli	ROH	RO^-	an. alcossidi
	ammoniaca	NH_3	NH_2^-	an. ammonuro
	an. idrossido	OH^-	O^{2-}	an. ossido
	metano	CH_4	CH_3^-	an. metanuro
	idrogeno	H_2	H^-	an. idruro

La posizione degli acidi e delle basi nella tab. 23/2. permette di prevedere l'andamento di una protolisi.

* Gli acidi molto forti reagiscono quasi completamente con le basi molto forti.

* Tra un acido di media forza o debole e una base di media forza o debole si stabilisce un equilibrio $HB + b \rightleftharpoons Hb + B$ in cui si trovano in competizione due acidi *HB* e *Hb* come donatori di protoni e le due basi *b* e *B* quali accettori di protoni: l'equilibrio tende a spostarsi *verso la formazione dell'acido e della base più deboli*.

Esempi. a) La reazione tra gli acidi cloridrico e perclorico con sodio idrossido o potassio idrossido è praticamente completa. (NaOH e KOH, a rigore, non sono basi ma sali dello ione OH^-).
b) Tra l'acido fluoridrico e la base ammoniaca e si stabilisce l'equilibrio

$$HF + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$$

acido	base	acido	base	
debole	debole	più debole	più debole	che tende a spostarsi a destra.

c) L'acido fluoridrico non reagisce invece apprezzabilmente con la base ione solfato ($HF + SO_4^{2-} \rightleftharpoons HSO_4^- + F^-$) ma avviene piuttosto il contrario, essendo l'equilibrio della reazione spostato verso sinistra.

Tuttavia, quando l'acido o la base più forti sono volatili e possono allontanarsi dal sistema in reazione, può accadere che la reazione proceda verso la formazione dell'acido o della base più forti.

Esempio. Quando si riscalda sodio cloruro con acido fosforico, l'equilibrio

$$H_3PO_4 + Cl^- \rightleftharpoons HCl + H_2PO_4^-$$

acido	base	acido	base
debole	debole	forte	forte

che dovrebbe essere spostato a sinistra, si sposta a destra perchè HCl è volatile e le altre tre sostanze non lo sono.

Risponda ai due QSM: 1) L'acido cianidrico è gassoso; l'equilibrio della reazione $HCN + Na_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + NaCN$ è spostato: a) Verso destra. b) Verso sinistra.
2) L'acido fluoridrico è gassoso; l'equilibrio della reazione $NaH_2BO_3 + HF \rightleftharpoons H_3BO_3 + NaF$ è spostato: a) Verso destra. b) Verso sinistra.

R. La risposta, in entrambi i casi, è b).

23.5. Costante di acidità (K_a)

D. Per un acido HB in soluzione acquosa diluita

$HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$ la *costante di acidità* è il rapporto

$$\frac{[H_3O^+]\,[B]}{[HB]} = K_a$$

R. Non si dovrebbe scrivere $[H_3O^+]\,[B] \;/\; [HB]\,[H_2O] = K_a$?

D. No; la concentrazione molare $[H_2O]$ dell'acqua in equilibrio viene assorbita nella costante K_a perchè il numero delle moli di acqua che reagiscono con l'acido è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti.

Nei calcoli, invece della costante K_a, è più pratico usare il suo cologaritmo pK_a

$pK_a = \text{colg}\, K_a = -\lg K_a$

R. Che cosa rappresenta la lettera *p*?

D. L'uso del cologaritmo di un numero piccolo è stato proposto dal chimico danese Sören Sörensen (1868-1939) per la concentrazione dello ione idrogeno in una soluzione acquosa; lo chiamò pH, dove *p* significa *potenza* (ovvero esponente). Come vedremo presto, $pH = -\lg [H^+]$. L'uso si è poi esteso anche ad altre grandezze: p*K* rappresenta il cologaritmo di una generica costante *K*.

Per gli acidi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui K_a è molto alta (e quindi pK_a molto basso). Per gli altri acidi, nelle cui soluzioni acquose sono in equilibrio l'acido HB, lo ione idronio H_3O^+ e la base coniugata B, quanto più l'acido è debole, tanto più bassa è K_a (e più alto è il pK_a).

* Per gli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico, solforico, solfonici ed altri meno comuni, $K_a > 55{,}5$ ($pK_a < -1{,}74$): la loro idrolisi è praticamente completa e quindi il valore della costante di acidità è privo di significato. Sugli acidi molto forti l'acqua esercita un *effetto livellante*, poichè la loro forza acida è quella dello ione idronio H_3O^+, l'acido più forte capace di esistere in concentrazione apprezzabile in una soluzione acquosa. In altre parole, soluzioni equimolari di acidi molto forti diversi, anche se aventi forza diversa, in soluzione acquosa diluita hanno la stessa forza.

* Per le basi ossido O^{2-}, idruro H^-, ammonuro NH_2^- e altre vale quanto si è detto per gli acidi molto forti; anche su di esse l'acqua esercita un effetto livellante e la loro concentrazione, in soluzione acquosa, è quella dello ione idrossido OH^-.

23.6. Costante di basicità (K_b)

D. Per una base B in soluzione acquosa diluita

$B + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$ la *costante di basicità* è il rapporto

$$\frac{[HB]\,[OH^-]}{[B]} = K_b$$

$pK_b = \text{colg}\ K_b = -\lg K_b$

Per le basi molto forti l'idrolisi è praticamente completa per cui K_b è molto alta (e pK_b molto basso). Per le altre basi, quanto più la base è debole, tanto più bassa è K_b (e tanto più alto è il pK_b).

Ora, poichè il prodotto di due costanti è una costante

$K_a \times K_b = \text{cost.}$ ovvero $pK_a + pK_b = \text{cost.}$,

per esprimere la forza di un acido o di una base è sufficiente conoscere K_a o K_b, oppure pK_a o pK_b. Per convenzione si usano K_a e pK_a.

23.7. Legge di Ostwald

D. Il grado di dissociazione α di un acido debole (e di una base debole) in soluzione diluita a concentrazione c, è legato alle costanti di acidità (e basicità) K dalla relazione

$$K = c\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$$

E' questa la *legge della diluizione*, dovuta al chimico tedesco Wilhelm Ostwald (1853-1932).

Esempio. Per un elettrolito debole AB $\rightleftharpoons$ A + B, avente grado di dissociazione α, all'equilibrio le moli di A e B sono $(c\,\alpha)$ e le moli di AB sono $(c - c\,\alpha)$ per cui

$$K = (c\,\alpha)\,(c\,\alpha) / (c - c\,\alpha) = c^2\,\alpha^2 / c\,(1 - \alpha) = c\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$$

Quando K e α sono molto piccoli, $(1 - \alpha)$ si può trascurare e l'equazione diventa

$$K = c\,\alpha^2 \qquad \text{da cui} \qquad \alpha = \sqrt{K / c}$$

Il grado di dissociazione di una soluzione acquosa 0,2 M di un acido HB è α = 0,03. Calcoli la costante di acidità.

R. $K_a = 0{,}2\,(0{,}03)^2 / 1 - 0{,}03 = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$ ovvero $K_a = 0{,}02\,(0{,}03)^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$

23.8. Autoprotolisi - Prodotto ionico dell'acqua

D. L' *autoprotolisi* è una reazione di protolisi in cui una molecola dona protoni ad un'altra molecola della stessa specie.

Nell'acqua, acido e base debolissima, sono presenti piccolissime quantità di ioni idronio e di ioni idrossido per l'autoprotolisi

$$HOH + H_2O == H_3O^+ + OH^-$$

acido	base	acido coniugato	base coniugata

Alla temperatura di 24 °C, in 1 l di acqua (ovvero 1 kg di acqua ovvero 1000/18 = 55,5 mol di acqua) si sono appena un decimilionesimo di mole di H_3O^+ e un decimilionesimo di mole di OH^-. Applicando la l.a.m. si ha

$$[H_3O^+]\,[OH^-] \;/\; [H_2O]^2 = K$$

Ora, poiché il numero delle moli di acqua che reagiscono è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti si può scrivere

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = \text{cost.} = K_w \qquad \text{da cui} \qquad pK_w = -\,lg\;K_w$$

Questa costante K_w prende il nome di *prodotto ionico dell'acqua* e dipende soltanto dalla temperatura.
Alla temperatura di 25 °C, $K_w = 10^{-14}$ (e quindi $pK_w = 14$). Nell'acqua, per ogni mole di H_3O^+ vi è una mole di OH^- per cui, a 25 °C

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}\ \text{mol/l}$$

Calcoli: a) La concentrazione dello ione idronio in una soluzione contenente 10^{-4} mol/l di ione idrossido.
b) La concentrazione dello ione idrossido in una soluzione contenente 10^{-3} mol/l di ione idronio.

R. a) $[H_3O^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}$ mol/l ovvero $pK_a = 14 - 4 = 10$
b) $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$ mol/l ovvero $pK_b = 14 - 3 = 11$

23.9. Attività

D. Nelle soluzioni acquose degli acidi e delle basi si verificano interazioni tra gli ioni che non sono completamente liberi: la concentrazione effettiva di uno ione, l' *attività* (a) è il prodotto della concentrazione molare c per un coefficiente di attività γ (sempre minore di 1): $a = \gamma\, c$.

Calcoli l'attività degli ioni OH^- in una soluzione 0,2 N di idrossido di sodio, se $\gamma_{OH} = 0{,}8$.

R. Poichè NaOH è totalmente dissociato, $[OH^-] = [NaOH] = 0{,}2$ mol/l e $a_{OH} = 0{,}2 \times 0{,}8 = 0{,}16$ mol/l.

D. Quanto più la concentrazione diminuisce, tanto più alto è il coefficiente di attività per cui, per le soluzioni diluite, si può considerare $\gamma = 1$ e l'attività uguale alla concentrazione, come faremo in tutti gli esercizi.

23.10. pH e pOH

D. Il pH e il pOH sono i cologaritmi decimali dell'*attività* dello ione idronio H_3O^+ e rispettivamente dello ione idrossido OH^- in una soluzione acquosa. Per le soluzioni acquose diluite si considerano, con buona approssimazione, come cologaritmi della *concentrazione molare* dello ione idronio e dello ione idrossido

$pH = colg\ [H_3O^+]$ $\quad$ $pOH = colg\ [OH^-]$

]

Il pH e il pOH diminuiscono con l'aumentare della temperatura. Per l'acqua:

°C	5	25	40	50
pH	7,37	7,00	6,77	6,63

Poichè, a 25 °C, come abbiamo già visto,

$[H_3O^+]\ [OH^-] = K_w = 10^{-14}$ $\quad$ si può scrivere

$pH + pOH = pK_w = 14$ $\quad$ da cui $\quad$ $pH = 14 - pOH$ $\quad$ $pOH = 14 - pH$

Considerate queste semplici relazioni, si è convenuto di esprimere con il pH non soltanto l'acidità di una soluzione ma anche la sua basicità.

Ad una piccola variazione del pH corrisponde una grande variazione della concentrazione dello ione idronio. Così ad esempio, se il pH di una soluzione sale da 3 a 6, cioè raddoppia, $[H_3O^+]$ diminuisce da 10^{-3} a 10^{-6} diventando *mille volte più bassa.*

Calcoli il pH e il pOH dell'acqua a 25 °C.

R. Poiché $[H_3O^+] = [OH^-]$ e $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/l pH = 7

$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/l pOH = 7

L'*acqua* e le *soluzioni acquose neutre*, a 25 °C, hanno pH = 7.

D. Calcoli il pH di due soluzioni acide contenenti: a) 10^{-4} mol/l di ione idronio. b) $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l di ioni idronio. Quale delle due soluzioni è più acida?

R. a) pH = 4 b) pH = 6 - lg 2 = 6 - 0,3 = 5,7

La soluzione a) è più acida della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idronio più alta e quindi un pH più basso.

Tab. 23/3. Scala del pH

0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
← aumenta l'acidità							↓ soluzione neutra						aumenta la basicità →	

* Le soluzioni *acide* hanno *pH < 7*, tanto più basso quanto più la soluzione è acida.

* Le soluzioni *basiche* hanno *pH > 7*, tanto più alto quanto più la soluzione è basica.

Esempio. Il pH del sangue arterioso, a 37 °C, è compreso tra 7,35 e 7,45, un intervallo molto ristretto, mantenuto tale per la presenza di tamponi (vedremo più avanti che cosa sono) quali l'emoglobina, il sistema H_2CO_3/HCO_3^- e altri. Valori superiori a 7,45 o inferiori a 7,35 denotano stati patologici (*alcalosi* e *acidosi*).

Ora risponda ai QSM. 1) In un bicchiere pieno d'acqua si aggiunge una goccia di acido solforico conc. a) Il pH aumenta. b) Il pH diminuisce.
2) La concentrazione dello ione idronio in una soluzione acquosa, se il pH aumenta di una unità: a) Aumenta dieci volte. b) Aumenta di 1 mol/l. c) Diminuisce di 1 mol/l. d) Diventa 1/10 della concentrazione iniziale.
3) Calcoli la variazione del pH di una soluzione quando la concentrazione dello ione idronio aumenta da 10^{-5} mol/l a 10^{-4} mol/l.

4) A 10 l di acqua si aggiungono 0,01 mol di NaOH. Il pH: a) Aumenta di due punti. b) Diminuisce di 2 punti. c) Aumenta di 4 punti. d) Diminuisce di 4 punti.

R. 1) b. 2) d. 3) Il pH diminuisce di una unità, da 5 a 4. 4) c) perchè $[H_3O^+]$ diventa 10^{-3}, il pH diventa 14 - 3 = 11 e quindi aumenta da 7 a 11.

Tab. 23/4 pH di alcune soluzioni.

soluzione	*pH*	*soluzione*	*pH*
HCl N	0	latte	6,5÷6,7
H_2SO_4 N	0,3	H_2O (priva di CO_2)	7,0
succhi gastrici	1,0÷2,8	sangue arterioso	7,35÷7,45
succo di limone	2,2÷2,4	acqua di mare	8,0÷8,2
aceti	2,4÷3,4	$NaHCO_3$ 0,1M	8,3
vini	2,8÷3,8	Na_2CO_3 0,1M	11,6
birre	4,0÷4,7	$Ca(OH)_2$ satura	12,5
sudore	4,5÷7,5	Na_3PO_4 0,1M	12,7
saliva	5,6÷7,6	NaOH M	14

D. Calcoli il pH di due soluzioni basiche contenenti: a) 10^{-3} mol/l di ione idrossido. b) $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ mol/l di ione idrossido. Quale delle due è più basica?

R. a) pOH = 3 pH = 14 - 3 = 11
b) pOH = 5 - lg 1,4 = 5 - 0,15 = 4,8 pH = 14 - 4,8 0 = 9,2

La soluzione a) è più basica della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idrossido maggiore, quindi un pOH più basso e un pH più alto.

D. Risponda a questi altri QSM. 1) Quando si scioglie 1/100 di mole di sodio idrossido in 1 l di acqua il pH della soluzione risulta: a) Vicino a 13. b) Poco superiore a 7. c) Inferiore a 7.
2) Una soluzione acquosa di acido cloridrico ed una soluzione acquosa di acido iodidrico, acidi forti, hanno la stessa molarità contenendo entrambe 0,01 mol/l di soluto: a) Le due soluzioni hanno la stessa acidità. b) Le due soluzioni hanno diversa acidità.
3) Una soluzione acquosa di acido iodidrico (forte) ed una soluzione acquosa di acido fluoridrico (debole), hanno la stessa molarità contenendo entrambe 0,1 mol/l di soluto: a) Le due soluzioni hanno la stessa acidità. b) Le due soluzioni hanno diversa acidità.
4) Il pOH di una soluzione acquosa è 4. La soluzione: a) E' acida. b) E' basica.
5) Una soluzione avente pH 6 contiene: a) 10^{-6} mol/l di OH^-. b) 10^{-8} mol/l di OH^-.

R. 1) a) contenendo la soluzione 10^{-2} mol/l di OH^-, pOH = 2 e pH = 12.
2) Si possono ritenere entrambe totalmente dissociate, avendo entrambe $[H_3O^+] = 10^{-2}$ e pH 2.

3) b) essendo l'acidità di HI maggiore.
4) b). 5) b).

D. Ai non addetti ai lavori , il concetto di pH non appare molto chiaro; spesso scrivono Ph (antico simbolo del fosforo e ora simbolo del fenile) o P.H., o PH, e ne travisano il significato, come in questa perla trovata in un quotidiano del 13.2.1997: «...il caffè bevuto dalla vittima conteneva un acido ed alle analisi il PH risultò 14».

In una riunione veniva discusso un tentativo di abbassare il pH di un'acqua di scarico da 10 almeno intorno a 8. Volle dire la sua uno zelante assessore provinciale che sparò: «Macchè otto! Lo dobbiamo abbattere a zero!»

23.11. pH degli acidi (e delle basi) monoprotici forti

D. Gli acidi molto forti cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico e altri meno comuni, e le basi molto forti sodio idrossido, potassio idrossido ed altre meno comuni, in soluzione acquosa diluita, si possono considerare totalmente idrolizzati. Si può quindi considerare $[HA] = [H_3O^+]$ e $[B] = [OH^-]$.

Calcoli il pH: a) di una soluzione acquosa 0,01 M di acido cloridrico; b) di una soluzione acquosa 0,001 M di potassio idrossido.

R. a) $[HCl] = [H_3O^+] = 10^{-2}$ pH = 2
b) $[KOH] = [OH^-] = 10^{-3}$ pOH = 3 pH = 14 - 3 = 11

D. Calcoli ora quanti millilitri di acido cloridrico 0,1 M si devono diluire con acqua per ottenere una soluzione avente pH = 4.

R. A pH 4 corrisponde $[H_3O^+] = 10^{-4}$ mol/l. Poichè $x : V_2 = c_2 : c_1$

x : 1000 ml = $10^{-3} : 10^{-1}$ x = 10 ml di HCl 0,1 M

D. Quando la *soluzione è molto diluita*, non si possono trascurare gli ioni H_3O^+ e OH^- forniti dall'acqua, che vanno a sommarsi con quelli dell'acido (o della base).

Esempio. Proviamo a calcolare il pH di una soluzione $2 \cdot 10^{-8}$ M di un acido HA forte.

a) Se non si tenesse conto degli ioni dell'acqua, considerando $[HA] = [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-8}$, risulterebbe pH = 8 - lg 2 = 7,7 il che è assurdo.
a) Tenendo conto degli ioni dell'acqua, ai $2 \cdot 10^{-8}$ mol/l di H_3O^+ prodotti dall'acido si aggiungono 10^{-7} mol/l di H_3O^+ prodotti dall'acqua, per un totale di $12 \cdot 10^{-8}$ mol/l, per cui pH = 8 - lg 12 = 6,9.

23.12. pH degli acidi (e delle basi) monoprotici deboli

D. Per calcolare il pH degli acidi (e basi) monoprotici deboli non si può considerare $[HA] = [H_3O^+]$ e $[B] = [OH^-]$ ma si deve prima calcolare la concentrazione di H_3O^+ (o di OH^-) in equilibrio con l'acido (o la base) non idrolizzata; occorre quindi conoscere la costante di acidità K_a dell'acido (o la costante di basicità K_b della base) oppure il grado di dissociazione dell'elettrolito. Gli esempi seguenti si riferiscono ad un acido monoprotico (e ad una base monoprotica).

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione 0,01 M di acido fluoridrico, acido debole avente $K_a = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$si farà

$[H_3O^+]\,[F^-] / [HF] = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$

	HF	H_3O^+	F^-
all' inizio	0,01	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,01 – x	x	x

$x^2 / 0{,}01 - x = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$ $\quad x^2 + 7{,}1 \cdot 10^{-4}\, x - 7{,}1 \cdot 10^{-4} = 0$ $\quad x = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$

La soluzione negativa dell'equazione di 2° grado è da scartare, per cui

$x = [H_3O^+] = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ $\quad$ pH = 3 - lg 2,2 = 2,7

Quando l'acido e la base sono molto deboli, essendo x molto piccolo si può considerare $(c - x) = c$, per cui

$x^2 / c = K_a$ (o K_b) $\quad$ da cui $\quad x = \sqrt{K_a\, c}$ (oppure $x = \sqrt{K_b\, c}$)

Si evita così l'equazione di 2° grado.

Risolva l'esercizio precedente applicando la formula semplificata.

R. $[H_3O^+] = \sqrt{7{,}1 \cdot 10^{-4} \times 10^{-2}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ pH = 3 - lg 2,6 = 2,6

D. Quando si conosce il grado di dissociazione si ricava da questo la costante di acidità (o di basicità) e infine il pH.

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione di una base debole monoprotica 0,08 M avente grado di dissociazione $\alpha = 0{,}012$ si farà

$K_a = c\,\alpha^2 = 0{,}08 \times 0{,}012^2 = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$
$[OH^-] = \sqrt{K_b \times c} = \sqrt{1{,}15 \cdot 10\text{-}5 \times 0{,}08} = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$
pOH = 4 - lg 9,6 = 3 pH = 14 - 3 = 11

I calcoli del pH di un acido monoprotico debole (e del pOH di una base monoprotica debole) si possono eseguire rapidamente utilizzando, anzichè le costanti di acidità o di basicità, i loro cologaritmi, il pK_a e il pK_b, ricordando che, a 25°C, pK_a + pK_b = pK_w = 14.

pH = ½ (pK_a - lg c) pOH = ½ (pK_b - lg c).

R. Come si giunge alle due equazioni?

D. La prima è ricavata dalla $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \times c}$. Usando i logaritmi si ha
$2 \lg [H_3O^+] = \lg K_a + \lg c$ $\lg [H_3O^+] = \lg K_a + \lg c / 2$ ovvero
$-\lg [H_3O^+] = -\lg K_a - \lg c / 2$

Ma - lg $[H_3O^+]$ è il pH, - lg K_a è il pK_a per cui pH = ½ (pK_a - lg c). Procedendo in modo analogo si arriva all'equazione per le basi.

Calcoli il pH di: a) Una soluzione 0,25 M di acido acetico CH_3COOH (per la coppia acido/base CH_3COOH / CH_3COO^-, pK_a = 4,7); b) Una soluzione 0,02 M di ammoniaca NH_3 (per la coppia acido/base NH_4^+/NH_3, pK_a = 9,36).

R. a) pH = ½ (4,75 - lg 0,25) = 2,6
b) pK_b = 14 - 9,36 = 4,7 pOH = ½ (4,7 - lg 0,02) = 3,2 pH = 14 - 3,2 = 10,8

23.13. pH dei sali

D. Le soluzioni acquose dei sali sono:

* *neutre*, quando il catione e l'anione sono *aprotici*.
* *acide,* quando il catione è un *acido* e l'anione è *aprotico*.
* *basiche*, quando il catione è *aprotico* e l'anione è una *base*.
* possono essere *acide, neutre o basiche* quando il catione è un *acido* e l'anione è una *base.*

Calcoli il pH di una soluzione acquosa 0,1 M di potassio cloruro KCl.

R. K^+ e Cl^- sono entrambi ioni aprotici per cui la soluzione è neutra.

D. Risponda ai QSM. 1) Una soluzione acquosa di potassio cianuro KCN è: a) Acida. b) Basica. c) Neutra.
2) Una soluzione acquosa di ammonio cloruro NH_4Cl ha: a) $pH > 7$. b) $pH = 7$. c) $pH < 7$.
3) Il pH delle soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ (chiamato un tempo carbonato acido di sodio) hanno: a) $pH > 7$. b) $pH = 7$. c) $pH < 7$.

R. 1) b) perché K^+ è aprotico e CN^- una base. 2) c) perché NH_4^+ è un acido e Cl^- aprotico. 3) a) perché Na^+ è aprotico e HCO_3^- è una base; il termine carbonato acido di sodio può quindi trarre in inganno.

D. Il «bicarbonato» ($NaHCO_3$) non soltanto non è un acido ma è una base e infatti è presente in molti preparati farmaceutici contro l'iperacidità gastrica. Eppure, nel 2005 si poteva ancora leggere, quali ingredienti di una notissima marca di biscotti: «carbonato acido di sodio», «carbonato acido di ammonio».

Le soluzioni acquose dei sali il cui catione è un acido debole monoprotico e l'anione è aprotico (o il cui anione è una base debole monoprotica e il catione è aprotico) non si differenziano dalle soluzioni delle basi o degli acidi deboli. Il loro pH si calcola come si è visto per queste due categorie di sostanze.

Calcoli il pH di: a) Una soluzione 0,7 M di ammonio cloruro NH_4Cl (per la coppia NH_4^+ / NH_3, pK_a = 9,26).
b) Una soluzione 0,05 M di potassio acetato CH_3COOK (per la coppia CH_3COOH / CH_3COO^-, pK_a = 4,7).
c) Una soluzione 0,1 M di potassio carbonato K_2CO_3 (per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, pK_a = 10,4).
d) Una soluzione 0,1 M di potassio fosfato K_3PO_4 (per la coppia HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}, pK_a = 12,3).

R. a) pH = ½ (9,26 - lg 0,7) = 4,7
b) pK_b = 14 - 4,7 = 9,3 pOH = ½ (9,3 - lg 0,05) = 5,3 pH = 14 - 5,3 = 8,7
c) pK_b = 14 - 10,4 = 3,6 pOH = ½ (3,6 - lg 0,1) = 2,3 pH = 14 - 1,3 = 11,7
d) pK_b = 14 - 12,3 = 1,7 pOH = ½ (1,7 - lg 0,1) = 1.35 pH = 14 - 1,35 = 12,7

D. Il pH delle soluzioni dei sali in cui il catione è un *acido debole monoprotico* e l'anione una *base debole monoprotica*, si calcola, con buona approssimazione, nel modo seguente

$$pH = 7 + ½ (pK_a - pK_b)$$

Esempio. La formula dell'acido acetico, CH_3COOH, viene spesso abbreviata in AcOH. Vogliamo calcolare il pH di una soluzione diluita di ammonio acetato $AcONH_4$. Per la coppia AcOH / AcO^-, pK_a = 4,75; per la coppia NH_4^+ / NH_3, pK_a = 9,26.

Acido: $NH_4^+ + H_2O == NH_3 + H_3O^+$ Per l'acido NH_4^+ pK_a = 9,26
Base: $AcO^- + HOH == AcOH + OH^-$ Per la base AcO^- pK_b = 14 - 4,75 = 9,25
pH = 7 + ½ (9,26 - 9,25) = 7.

23.14. pH degli acidi (e basi) poliprotici

R. In un vecchio libro di chimica si parla di acidi monobasici, bibasici, polibasici. Che cosa significano questi aggettivi?

D. Sono termini abbandonati da tempo perché creano confusione. Si riferivano agli acidi capaci di reagire con una, due o più molecole di una base «monoacida». Oggi si dice acido monoprotico, biprotico, poliprotico, secondo il numero di protoni che l'acido, attraverso vari stadi, può cedere ad una base.

Per le soluzioni acquose degli acidi (e basi) poliprotici il calcolo del pH è complesso perchè i prodotti della loro idrolisi sono a loro volta acidi e basi e si stabiliscono equilibri simultanei. Anche in questo caso si possono tuttavia usare semplici formule per il calcolo approssimato.

* *Acidi (e basi) forti biprotici.*

Esempio. Per calcolare il pH di una soluzione 0,2 M di acido solforico, molto forte nel primo stadio della ionizzazione ($H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$) e relativamente debole nella seconda ($HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$; $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$), si farà

Dal primo stadio: $[H_3O^+] = [H_2SO_4] = [HSO_4^-] = 0,2$ mol/l
Dal secondo stadio:

	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
all' inizio	0,2	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,2 – x	x	x

$x^2 / (0,2 - x) = 2 \cdot 10^{-2}$ $\quad x^2 + 0,02\,x - 0,004 = 0$ $\quad x = [H_3O^+] = 0,055$

$[H_3O^+]$ totale $= 0,2 + 0,055 = 0,255 = 2,55 \cdot 10^{-1}$ $\quad pH = 1 - \lg 2,55 = 0,59$

In soluzione molto diluita, la concentrazione dello ione idronio si può considerare doppia di quella dell'acido e la concentrazione dello ione idrossido doppia di quella della base.

Esempi. a) Una soluzione 0,0005 M di acido solforico si può ritenere contenga $2 \times 0,0005 = 10^{-3}$ mol/l di H_3O^+ per cui il suo pH è 3.
b) Una soluzione 0,1 M di idrossido di bario si può ritenere contenga $2 \times 0,1 = 0,2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mol/l di OH- per cui pOH = 1- lg 2 = 0,7 e quindi pH = 14 - 0,7 = 13,3.

* *Acidi di media forza e deboli di- e triprotici.* Per il calcolo del pH è necessario conoscere i valori della prima e della seconda costante di ionizzazione, o dei rispettivi pK_a.

Esempio. Vogliamo calcolare la concentrazione degli ioni HS^-, S^{2-}, H_3O^+ e il pH di una soluzione 0,05 M di acido solfidrico, avente $K_{a1} = 10^{-7}$ e $K_{a2} = 10^{-13}$.

Per il primo stadio della ionizzazione si ha:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ $\quad [HS^-]\,[H_3O^+] \;/\; [H_2S] = K_{a1} = 10^{-7}$ $\quad pK_{a1} = 7$

$x^2 / (0{,}05 - x) = 10^{-7}$

Essendo x molto piccolo, si può trascurare la differenza (0,05 - x) e scrivere $x^2 / 0{,}05 = 10^{-7}$, da cui $x = [H_3O^+] = [HS^-] = 7 \cdot 10^{-5}$.

Per il secondo stadio della ionizzazione si ha:

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ $\quad [S^{2-}]\,[H_3O^+] / [HS^-] = K_{a2} = 10^{-13}$ $\quad pK_{a2} = 13$

La concentrazione di HS^- è quella del primo stadio; lo ione idronio del primo stadio si somma a quello del secondo:

	HS^-	S^{2-}	H_3O^+
all' inizio	$7 \cdot 10^{-5}$	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	$7 \cdot 10^{-5} - x$	x	$7 \cdot 10^{-5} + x$

$(7 \cdot 10^{-5} + x)\;\; x \,/\, 7 \cdot 10^{-5} - x = 10^{-13}$

Essendo *x* molto piccolo si possono trascurare la differenza $(7 \cdot 10^{-5} - x)$ e la somma $(7 \cdot 10^{-5} + x)$ e scrivere $7 \cdot 10^{-5} \times x \,/\, 7 \cdot 10^{-5} = 10^{-13}$, da cui $x = [S^{2-}] = [H_3O^+] = 10^{-13}$.

Concludendo, la debole acidità della soluzione è dovuta praticamente soltanto al primo stadio, per cui

$pH = \text{colg}\; 7 \cdot 10^{-5} = 5 - \lg 7 = 4{,}2$

Con buona approssimazione, quando le costanti di seconda, terza, ... idrolisi sono molto piccole, si può calcolare il pH tenendo conto soltanto della prima

$pH = \tfrac{1}{2}\,(pK_{a1} - \lg c)$

Calcoli il pH della soluzione 0.05 M di acido solfidrico dell'esempio precedente.

R. $pH = \tfrac{1}{2}\,(7 - \lg 0{,}05) = 4{,}2$

D. * *Sali alcalini di acidi biprotici e triprotici*. Il calcolo del pH richiederebbe la risoluzione di una equazione di terzo grado; approssimando, si può applicare l'equazione relativa alle basi deboli.

Calcoli il pH di una soluzione 0,1 M di sodio carbonato Na_2CO_3. Per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, pK_a = 10,4.

R. $CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad c = [CO_3^{2-}] = 0{,}1$ mol/l

$HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ (si può trascurare)

$pK_b = 14 - 10{,}4 = 3{,}6$ $\quad$ pOH = ½ (3,6 - lg 0,1) = 2,3 $\quad$ pH = 14 - 2,3 = 11,7

R. Ho letto che i saponi «neutri» del commercio… non sono neutri.

D. Vero. Se il prodotto è neutro, oppure se il suo pH è inferiore a 7, *non è un sapone* ma un *syndet* (synthetic detergent), a base di tensioattivi sintetici. I saponi per bucato più ordinari venivano prodotti saponificando i grassi con sodio idrossido e erano fortemente alcalini per l'eccesso di NaOH impiegato. Sono detti saponi neutri quelli ottenuti con particolare cura, senza eccedere con la base. Ma sono ugualmente basici essendo sali di acidi grassi i cui anioni, come ad esempio lo ione palmitato $C_{15}H_{31}COO^-$, sono basi e reagiscono con l'acqua liberando ioni OH^-. Ma continuiamo.

* *Idrogenosali alcalini di acidi deboli biprotici e triprotici, tipo CHB e CH_2B,* come ad esempio gli idrogenocarbonati e diidrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose diluite si può calcolare, approssimando, con l'equazione

$$pH = \tfrac{1}{2}\,(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Calcoli il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$. Per la coppia H_2CO_3 / HCO_3^-, pK_{a1} = 6,4; per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, pK_{a2} = 10,4.

R. pH = ½ (6,4 + 10,4) = 8,4

Le soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ (pK_{a1} = 6,4 e pK_{a2} = 10,4) hanno reazione basica. Perchè, viceversa, le soluzioni

acquose di sodio idrogenosolfito $NaHSO_3$ (pK_{a1} =1,92 e pK_{a2} = 6,4) hanno reazione acida ?

D. L'acido solforoso, come si vede nella prima costante di acidità, è più forte dell'acido carbonico ed il pH delle soluzioni non troppo diluite di $NaHSO_3$ risulta inferiore a 7; infatti, pH = ½ (1,92 + 6,4) = 4,2.

* *Idrogenosali alcalini di acidi deboli triprotici, tipo C_2HB,* come ad esempio gli idrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose si può calcolare, approssimando, con l'equazione

$$pH = ½ (pK_{a2} + pK_{a3})$$

Calcoli il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenofosfato Na_2HPO_4. Per la coppia H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$, pK_{a1} = 2,13; per la coppia $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}, pK_{a2} = 7,21; per la coppia HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}, pK_{a3} = 12,3.

R. pH = ½ (7,21 + 12,3) = 9,7

23.15. Calcolo di $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ e *c* dal pH

D. Per gli acidi e le basi forti si ha

$pH = colg\ [H_3O^+]$	$[H_3O^+] = c = anticolg\ pH$
$pOH = colg\ [OH^-]$	$[OH^-] = c = anticolg\ pOH$

Il pH di una soluzione acquosa di un acido è 5,9. Calcoli le concentrazioni dello ione idronio e dello ione idrossido.

R. $[H_3O^+] = anticolg\ 5,9 = 1,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$[OH^-] = 10^{-14} / 1,3 \cdot 10^{-6} = 7,7 \cdot 10^{-9}$ mol/l

D. Per gli acidi e le basi deboli si ha

$pH = ½ (pK_a - lg\ c)$	$colg\ c = 2\ pH - pK_a$
$pOH = ½ (pK_b - lg\ c)$	$colg\ c = 2\ pOH - pK_b$

Esempio. Il pH di una soluzione acquosa di acido borico è 5,1; per calcolare la concentrazione della soluzione (pK_a = 9,24) si farà

colg c = 2 × 5,1 - 9,24 = 0,96 c = anticolg 0,96 = 0,1 mol/l

Il pH di una soluzione acquosa di ammoniaca è 10,6; calcoli la concentrazione della soluzione (il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26).

R. pOH = 14 - 10,6 = 3,4 pK_b = 14 - 9,26 = 4,7
colg c = 2 × 3,4 - 4,7 = 2,1 anticolg 2,1 = $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/l

23.16. Punto isoionico

D. Gli amminoacidi sono acidi organici anfiprotici aventi formula generale H_2N—R—COOH , acidi per l'aggruppamento —COOH e basici per l'aggruppamento —NH_2

$$H_2N—R—COOH + H_2O \rightleftharpoons H_2N—R—COO^- + H_3O^+$$

$$HOOC—R—NH_2 + HOH \rightleftharpoons HOOC—R—NH_3^+ + OH^-$$

Il *punto isoionico* di un amminoacido è il pH di una sua soluzione acquosa in cui l'anione H_2N—R—COO^- e il catione HOOC—R—NH_3^+ sono in uguale concentrazione. Si può calcolare conoscendo le costanti di acidità e di basicità del composto, applicando la formula: pH = ½ (pK_a + 14 - pK_b).

Calcoli il punto isoionico dell'alanina (acido 2-amminopropanoico) $CH_3CH(NH_2)COOH$, avente pK_a = 2,35 e pK_b = 4,13.

R. pH = ½ (2,35 + 14 + 4,13) = 6,1

24.17. pH delle miscele di acidi

D. * *Miscele di acidi aventi forza dello stesso ordine di grandezza*. Gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano.

Calcoli il pH di una soluzione acquosa contenente 0,0005 mol/l di HCl e 0,0005 mol/l di H_2SO_4, considerandoli totalmente idrolizzati.

R. Da HCl → 0,0005 mol/l H_3O^+
Da H_2SO_4 → $2 \times 0{,}0005 = 0{,}001$ mol/l H_3O^+

Totale: $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l H_3O^+ pH = 3 - lg 1,5 = 3 - 0,18 = 2,8

* *Miscele di acidi forti e deboli*. Anche in questo caso gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano; tuttavia, gli H_3O^+ dell'acido più debole si possono trascurare quando la concentrazione dell'acido forte è maggiore di quella dell'acido debole e anche nel caso contrario se il valori delle costanti di acidità K_a sono lontani tra loro.

Calcoli il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di un acido HB molto forte ($K_a > 55{,}5$) e 0,1 mol/l di un acido debole H'B' avente $K_a = 10^{-5}$.

R. Da HB → 0,05 mol/l H_3O^+; da H'B', essendo $0{,}005\ x / 0{,}1 = 10^{-5}$, $x = [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-5}$; questo valore è è trascurabile rispetto a $5 \cdot 10^{-2}$, per cui: pH ≈ 2 - lg 5 = 1,3.

23.18. Neutralizzazione

D. La *neutralizzazione* è la reazione tra un acido forte e una base forte in quantità stechiometriche, con formazione di acqua. Il pH della soluzione salina risultante è 7.

Esempio. L'entalpia di reazione tra le quantità stechiometriche di un acido monoprotico forte e una base monoprotica forte (es: HCl + NaOH; $HClO_4$ + KOH) è la stessa perchè in ogni caso avviene la reazione

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ che semplificata diventa $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Calcoli, dai dati seguenti, l'entalpia della reazione di neutralizzazione tra un acido molto forte e una base molto forte.

	$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$		
ΔH^0_f (kJ/mol)	0	- 230	- 285

R. ΔH^0 = - 285 - (- 230) = - 55 kJ/mol (reazione esotermica)

23.19. Tamponamento

D. Il *tamponamento* è la diminuzione dell'acidità di un acido per aggiunta di un sale il cui anione è una base debole, e anche la diminuzione della basicità di una base per aggiunta di un sale il cui catione è un acido debole.

Esempi. a) Quando ad una certa quantità di acido cloridrico si aggiunge una quantità stechiometrica di sodio acetato si stabilisce l'equilibrio

$$HCl + CH_3COONa \rightleftharpoons NaCl + CH_3COOH$$

ovvero $H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$

acido	base	acido coniugato
forte	forte	debole

La reazione verso destra *non è una neutralizzazione*. Tuttavia, l'acido forte viene rimpiazzato dall'acido debole, quindi l'acidità diminuisce, viene *tamponata*.

b) Quando ad una certa quantità di sodio idrossido si aggiunge una quantità stechiometrica di ammonio cloruro si stabilisce l'equilibrio

$$NaOH + NH_4Cl \rightleftharpoons NaCl + H_2O + NH_3$$

ovvero $OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

base	acido	base coniugata
forte	forte	debole

In questo caso la base forte viene rimpiazzata dalla base debole, quindi la basicità diminuisce, viene *tamponata.*

Ad 1 l di soluzione 0,025 M di acido cloridrico si aggiungono 0,1 ml di sodio acetato AcONa; il volume della soluzione non varia. Per la coppia AcOH / AcO^-, K_a = $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Calcoli il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento.

R. HCl è molto forte per cui si può considerare [HCl] = $[H_3O^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol/l per cui, prima del tamponamento, pH = 2 - lg 2,5 = 1,6.

Dalla reazione HCl + AcONa ⇌ NaCl + AcOH si vede che 1 mol di acido cloridrico elimina 1 mol di sodio acetato e produce 1 mol di acido acetico; in equilibrio si trovano perciò [AcONa] = [AcO^-] = 0,1- 0,025 = 0,075 mol; [AcOH] = 0,025 mol, da cui

$1{,}8\cdot10^{-5} = [AcO^-]\,[H_3O^+] / [AcOH] = 7{,}5\cdot10^{-2}\ x / 2{,}5\cdot10^{-2}$
$x = 6\cdot10^{-6}$ pH = 6 - lg 6 = 5,2

Il sodio acetato diminuisce l'acidità della soluzione di acido cloridrico innalzandone il pH da 1,6 a 5,2. L'acido cloridrico non è stato neutralizzato ma la soluzione risulta tamponata, essendo fortemente diminuita la sua acidità.

D. Ad 1 l di acido acetico 0,005 M si aggiungono 0,05 mol di sodio acetato; il volume della soluzione non varia. Calcoli il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento.Per la coppia AcOH / AcO^-, $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$.

R. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a\ c} = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-5} \times 0{,}005} = 3\cdot10^{-4}$ mol/l
pH = 4 - lg 3 = 3,5

0,05 moli di sodio acetato, totalmente dissociato, forniscono 0,05 mol di AcO^- che vanno a sommarsi con quelle prodotte nella idrolisi dell'acido acetico. Quest'ultima concentrazione si può trascurare per cui:

$1{,}8\cdot10^{-5} = 0{,}05\ x / 0{,}005$ $x = 1{,}8\cdot10^{-6}$ pH = 6 - lg 1,8 = 5,7

Il sodio acetato riduce l'acidità della soluzione di acido acetico, innalzando il pH da 3,5 a 5,7.

D. Ad 1 l di ammoniaca 2M si aggiunge 1 mol di ammonio cloruro; il volume della soluzione non varia. Calcoli la variazione del pH prima e dopo l'aggiunta del tamponante. Per la coppia NH_4^+ / NH_3, $K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$, pK_a = 9,26.

R. pK_b = 14 - 9,26 = 4,74
pOH = ½ (4,74 - lg 2) = 2,22 pH = 14 - 2,22 = 11,8

1 mol di ammonio cloruro fornisce 1 mol di NH_4^+ che va ad aggiungersi a quelle prodotte nella idrolisi dell'ammoniaca, trascurabili. Sempre approssimando,la concentrazione dell'ammoniaca all'equilibrio si può considerare uguale alla concentrazione iniziale, per cui

$1{,}8\cdot10\text{-}5 = [NH_4^+]\,[OH^-] / [NH_3] = 1\times x / 2$
$x = [OH^-] = 3{,}6\cdot10^{-5}$

pOH = 5 - lg 3,6 = 4,4 pH = 14 - 4,4 = 9,6.

L'ammonio cloruro riduce ulteriormente la basicità dell'ammoniaca, abbassando il pH da 11,8 a 9,6.

23.20. Soluzioni tampone

D. Le *soluzioni tampone*, o semplicemente *tamponi*, sono soluzioni il cui pH varia poco anche per diluizione o per aggiunta di piccole quantità di acidi o di basi forti. Esse contengono *un acido debole e una base debole* (che può anche essere la base coniugata dell'acido).

Alcune soluzioni tampone del commercio: acido citrico/sodio citrato; acido acetico / sodio acetato; acido borico / sodio borato; acido ftalico / sodio idrogenoftalato; acido amminoacetico / sodio amminoacetato; sodio diidrogenofosfato / sodio idrogenofosfato.

Esempio. Una soluzione tampone CH_3COOH / CH_3COO^- si può preparare in tre modi:

a) Mescolando una soluzione di acido acetico CH_3COOH con sodio acetato CH_3COONa.

b) Aggiungendo una soluzione di sodio idrossido, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di acido acetico: si forma sodio acetato e rimane dell'acido acetico libero.

c) Aggiungendo una soluzione di acido cloridrico, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di sodio acetato: si forma acido acetico e rimane sodio acetato libero.

Per calcolare con buona approssimazione il pH di una soluzione tampone si applicano le formule di Henderson-Hasselbalch

Tampone acido/sale *Tampone base/sale*

$$pH = pK_a + \lg \frac{[sale]}{[acido]} \qquad pH = pK_a + \lg \frac{[base]}{[sale]}$$

applicabili quando le concentrazioni dei reagenti non sono troppo basse e non troppo diverse tra loro.

Calcoli il pH di una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di un acido HB e 0,2 mol/l del suo sale di sodio NaB; per l'acido, $K_a = 10^{-4}$ e quindi $pK_a = 4$.

	HB	B	H_3O^+
all' inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,1 – x	0,2 - x	x

$$\frac{(0,2 + x)\ x}{0,1 - x} = 10^{-4} \qquad x = 5 \cdot 10^{-5} \qquad pH = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Poichè x è molto piccolo, si può approssimare, per evitare l'equazione di secondo grado, considerando $(0,2 + x) = 0,2$ e $(0,1 - x) = 0,1$, per cui

$$\frac{0,2\ x}{0,1} = 10^{-4} \qquad x = [H_3O^+] = 10^{-4} \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \cdot 10^{-4} \qquad pH = 4 - \lg 0,5 = 4,3$$

D. Quindi, la concentrazione dello ione idronio si può ottenere moltiplicando la costante di acidità per il rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del sale

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[acido]}{[sale]} \quad \text{ovvero, usando i cologaritmi} \quad pH = pK_a + \frac{[sale]}{[acido]}$$

che è la prima equazione di Henderson-Hasselbalch. Prosegua.

R. Per il tampone in oggetto

$$pH = 4 + \lg \frac{0,2}{0,1} = 4 + \log 2 = 4 + 0,3 = 4,3$$

Calcoli ora il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di acido glicolico 0,05 mol/l di sodio glicolato; il pK_a della coppia $CH_2(OH)COOH$ / $CH_2(OH)COO^-$ è 3,83.

R. $pH = 3,83 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 3,83.$

D. Come vede, quando l'acido e il sale (o la base e il sale) hanno la stessa concentrazione, il pH della soluzione tampone equivale al pK_a dell'acido (o della base).

Calcoli il pH di una soluzione contenente 1,3 mol/l di ammoniaca e 0,9 mol/l di ammonio cloruro; il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26.

R. $pH = 9,26 + \lg \frac{1,3}{0,93} = 9,4$

D. I rapporti sale/acido, in una soluzione tampone, sono rispettivamente, 0,1, 1 e 10. Calcoli i rispettivi valori del pH.

$pH = pK_a + \lg 0,1 = pK_a - 1$ $pH = pK_a + \lg 1 = pK_a$ $pH = pK_a + \lg 10 = pK_a + 1.$

23.21. Diluizione di un tampone

Il pH di una soluzione acida o basica non tamponata varia sensibilmente con la diluizione; per le soluzioni tampone la variazione, entro certi limiti, è piccola.

*Esempio***.** Vogliamo calcolare la variazione del pH quando si diluisce con acqua, raddoppiando il volume:
a) Una soluzione 0,2 M di acido cloridrico.
b) Una soluzione 0,2 M di acido acetico.
c) Una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di acido acetico e 0,1 mol/l di sodio acetato. Per la coppia AcOH / AcO^-, pK_a = 4,75.

Prima della diluizione *Dopo la diluizione*

a) $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-1}$ pH = 1 - lg 2 = 0,7 $[H_3O^+] = 10^{-1}$ pH = 1

b) pH = ½ (4,75 - lg 0,2) = 2,72 pH = ½ (4,75 - lg 0,1) = 2,87

$$\text{c) } pH = 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,75 \qquad pH = 4,75 + \lg \frac{0,05}{0,05} = 4,75$$

Come si vede, il pH dell'acido forte varia di 1 - 0,7 = 0,3 punti, quello dell'acido debole 2,87 - 2,72 = 0,15 punti mentre per la soluzione tampone non si ha variazione.

23.22. "Inerzia" di un tampone

D. Come abbiamo visto, il pH di un tampone varia poco per aggiunta di piccole quantità di acido forte o di base forte.

Esempio. Ad 1 l di una soluzione tampone contenente 1 mol/l di acido acetico e 1 mol/l di sodio acetato si aggiungono: a) 0,1 mol di acido cloridrico; b) 0,1 mol di sodio idrossido. In entrambi i casi il volume della soluzione non varia. Si vuole calcolare il pH della soluzione tampone prima e dopo l'aggiunta dell'acido forte e della base forte (pK_a = 4,75).

$$pH = 4,75 + \lg \frac{1}{1} = 4,75$$

a)	AcOH	AcO^-
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di HCl	1 + 0,1	1 – 0,1

$$pH = 4,75 + \lg \frac{1 + 0,1}{1 - 0,1} = 4,85$$

b)	AcOH	AcO^-
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di NaOH	1 – 0,1	1 + 0,1

$$pH = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,76$$

Come si vede, le variazioni del pH sono relativamente piccole.

A tre soluzioni tampone acido acetico/sodio acetato (pH = 4,75) si aggiungono 0,1 mol di HCl nei rapporti acido/sale: a) 1 : 2; b) 1 : 1; c) 2 : 1. Il volume della soluzione non varia. Calcoli il pH nei tre casi.

	AcOH			AcO^-		
	a)	b)	c)	a)	b)	c)
all'inizio	1	1	2	2	1	1
+ HCl	1 + 0,1	1 + 0,1	2 + 0,1	2 - 01	1 - 0,1	1 – 0,1

a) $pH = 4,75 + \lg \frac{2 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,99$ b) $pH = 4,76$ c) $pH = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{2 + 0,1} = 4,38$

D. Si ha il massimo effetto tamponante quando, nel tampone, la concentrazione dell'acido è uguale a quella del sale.

23.23. Indicatori acido-base

D. Sono acidi organici colorati HB la cui base coniugata B^- possiede un colore diverso

$$HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$$

1° colore 2° colore

In soluzione acida l'equilibrio è spostato a sinistra e prevale il colore dell'acido; in soluzione basica l'equilibrio è spostato a destra e prevale il colore della base.

Il metilarancio è un indicatore molto usato nei laboratori; è rosso in soluzione acida e giallo in soluzione basica. Questo indicatore assumerà colore arancione (intermedio tra il rosso e il giallo) a pH 7?

R. Direi di sì.

D. E invece no. Un indicatore assume una colorazione intermedia tra quella «acida» e quella «basica» quando $[HA] = [B^-]$; ciò si verifica quando il pH del mezzo in cui si trova è uguale al pK_a dell'indicatore.

R. Perché ?

D. Applicando la l.a.m. ad un indicatore HB si ha

$$\frac{[B^-]\ [H_3O^+]}{[HB]} = K_a \qquad \text{Quando } [HB] = [B^-]$$

$[H_3O^+] = K_a$ ovvero $pH = pK_a$

In realtà il colore intermedio di un indicatore compare non ad un determinato pH ma *entro un certo intervallo di pH* detto *zona di viraggio*.

La zona di viraggio dell'indicatore tornasole (HB, rosso; B^-, azzurro) è compresa tra pH 5 e pH 8. Quali colorazioni assume il tornasole in: a) acqua; b) sodio nitrato 0,1 M; c) acido cloridrico 0,1 M; d) sodio idrossido 0,1 M; e) acido acetico 0,25 M (pH = 2,67); f) ammoniaca 0,02 M (pH = 10,8); ammonio nitrato 0,7 M (pH = 4,7); sodio idrogenocarbonato 0,1 M (pH = 8,4)?

R. a) Violaceo. b) Violaceo. c) Rosso. d) Azzurro. e) Rosso. f) Azzurro. g) Rosso. h) Azzurro.

D. La zona di viraggio dell'indicatore fenolftaleina (HB incolore, B- rosso) è compresa tra pH 8,4 e pH 9,8. Quale colore assume l'indicatore nelle soluzioni della domanda precedente?

R. a) Incolore. b) Incolore. c) Incolore. d) Rosso. e) Incolore. f) Rosso. g) Incolore. h) Incolore.

D. In un laboratorio chimico è risuonata l'esclamazione: «Ma questo è un indicatore del cavolo!».

Probabilmente chi l'ha pronunciata stava sperimentando uno dei tanti indicatori acido-base e chelometrici offerti dal mercato, rimanendone deluso. Forse ignorava che l'indicatore del cavolo esiste realmente, come risulta dall' antico «Manuale di chimica dilettevole, ovvero nuove ricreazioni chimiche» di Federico Accum, «recato dalla tedesca all'italiana favella da Pietro Spada», 1829: «Dopo aver tagliato alcune foglie fresche di cavolo rosso (brassica rubra) e versatevi sopra dell'acqua bollente, lasciasi

il tutto in macerazione per alcune ore; si decanta il liquore quando siasi schiarificato e meschiandolo con un ottavo del suo volume d'alcool, trovasi in stato di usarne. La tintura riesce un bel chermisino con acido solforico e diverrà di un vaghissimo color verde con soda o potassa».

23.24. Titolazione

D. La *titolazione volumetrica* è un metodo di analisi quantitativa consistente nel far gocciolare da una buretta la soluzione di un reagente, di cui si conosce la concentrazione, in un campione della soluzione in esame, seguendo l'andamento della reazione con vari sistemi. Il più semplice consiste nel far gocciolare da una buretta un acido (o una base) a concentrazione nota in un campione di base (o di acido) a concentrazione incognita, in presenza di qualche goccia di indicatore acido-base. La fine della reazione è rivelata dal cambiamento di colore dell'indicatore (*viraggio*).

**Titolazione degli acidi e delle basi forti*. Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido forte (pH << 7), il pH non cresce progressivamente ma subisce una impennata a 7 quando si raggiunge la neutralizzazione (*punto di equivalenza*). Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base forte con un acido forte.

Esempio. A 100 ml di acido cloridrico M (pH = 0 ; in 1 ml vi sono 10^{-3} mol) aggiungiamo 50 ml di sodio idrossido M, poi altro sodio idrossido rispettivamente fino a 75 ml, 90 ml, 99,9 ml, 100 ml, 100,1 ml. Calcoliamo il pH della soluzione dopo le varie aggiunte di base.

Dopo l' aggiunta di 50 ml di NaOH M, i 50 ml di HCl rimasti contengono $50 \cdot 10^{-3}$ ml di H_3O^+, ora diluiti in 100 + 50 = 150 ml di soluzione; la concentrazione molare di H_3O^+ diventa

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{150 \text{ ml}} = 3{,}33 \cdot 10^{-1} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 1 - \lg 3{,}33 = 0{,}48$$

Dopo l'aggiunta di 75 ml di NaOH M, i 25 ml di HCl rimasti contengono $25 \cdot 10^{-3}$ mol di H_3O^+, ora diluiti in 100 + 75 = 175 ml di soluzione; la concentrazione molare diventa

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{25 \times 10^{-3} \text{ mol}}{175 \text{ ml}} = 1{,}4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l } H_3O^+ \qquad pH = 1 - \lg 1{,}4 = 0{,}85$$

Dopo l'aggiunta rispettivamente di 90 ml e 99,9 ml di NaOH M si ha

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{190 \text{ ml}} = 5{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 2 - \lg 5{,}3 = 1{,}28$$

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{0{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{199{,}9 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 4 - \lg 5 = 3{,}3$$

Come vede, la soluzione è ancora fortemente acida.

Dopo l'aggiunta di 100 ml esatti di NaOH M, HCl risulta totalmente neutralizzato, la soluzione è neutra ed ha pH = 7 (punto di equivalenza) perchè si forma NaCl i cui ioni Na^+ e Cl^- sono aprotici.

Con l'aggiunta di 100,1 ml di NaOH M la soluzione diventa basica, contiene $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol di OH^- in 100 + 100,1 ml per cui si ha

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{0{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{200{,}1 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l } OH^-$$

pOH = 4 - lg 5 = 3,3; pH = 14 - 3,3 = 10,7

Bastano 0,1 ml di NaOH M in più per rendere la soluzione fortemente basica.

* *Titolazione degli acidi e delle basi deboli*. Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido debole il pH si abbassa progressivamente fino al punto di equivalenza, che *non è più a pH 7* come nelle reazioni acido forte-base forte perchè non si forma un sale aprotico. Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base debole con un acido forte ed è dovuto alla formazione di soluzioni tampone.

Esempio. Il pK_a della coppia AcOH/AcO^- è 4,75. A 100 ml di acido acetico 0,1 M (pH = 2,87) aggiungiamo progressivamente 50 ml di NaOH 0,1 M e 100 ml di NaOH 0,1 M. Calcoliamo il pH della soluzione dopo le due aggiunte di base.

In 100 ml di acido acetico vi sono 0,1/10 = 0,01 mol di AcOH. Per aggiunta di 50 ml di NaOH 0,1 M le moli di AcOH vengono dimezzate, diventando 0,005 mol, mentre si formano 0,005 mol di AcONa. Si è formata *una soluzione tampone* il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = 4{,}75 + \lg \frac{0{,}005}{0{,}005} = 4{,}75$$

Per aggiunta di 100 ml di NaOH 0,1 M, 0,01 mol di AcOH scompaiono generando 0,01 mol di AcONa, ora in 200 ml di soluzione, per cui [AcONa] = 5 × 0,01 = 0,05 mol/l. Anche se non vi è più acido acetico, la soluzione *non è neutra* ma *basica* essendo l'anione AcO^- una base

$$AcO^- + HOH \rightleftharpoons AcOH + OH^-$$

$pK_b = 14 - 4{,}7 = 9{,}3$ $\quad pOH = \frac{1}{2}(9{,}3 - \lg 0{,}05) = 5{,}3$ $\quad pH = 14 - 5{,}3 = 8{,}7$

Come vede, il punto di equivalenza con cade a pH 7 ma in campo basico.

L'indicatore metilarancio è rosso a pH < 3,1 e giallo a pH > 4,4. L'indicatore fenolftaleina è incoloro a pH < 8,4 e rosso a pH > 9,8. Quale dei due è adatto per indicare il punto di equivalenza nella titolazione dell'acido acetico con NaOH 0,1 M dell'esempio precedente?

R. La fenolftaleina.

D. Il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26. A 100 ml di ammoniaca 0,1 M (pH = 11,1) si aggiungono progressivamente 50 ml di acido cloridrico 0,1 M e 100 ml di acido cloridrico 0,1 M. Calcoli il pH della soluzione dopo le due aggiunte di acido.

R. In 100 ml di ammoniaca 0,1 M vi sono 0,1/10 = 0,01 mol di NH_3. Per aggiunta di 50 ml di HCl 0,1 M le moli di ammoniaca vengono dimezzate, diventando 0,005, mentre si producono 0,005 mol di NH_4Cl. Si forma anche in questo caso una soluzione tampone il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = 9{,}26 + \lg \frac{0{,}005}{0{,}005} = 9{,}26$$

Per aggiunta di 100 ml di HCl 0,1 M scompaiono 0,01 mol di ammoniaca e si producono 0,01 mol di ammonio cloruro, ora in 200 ml di soluzione, per cui $[NH_4Cl] = 5 \times 0{,}01 = 0{,}05$ mol/l. Anche se non vi è più ammoniaca, la soluzione *non è neutra* ma *basica*, essendo il catione NH_4^+ un acido

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ $\qquad pH = ½ (9{,}26 - \lg 0{,}05) = 5{,}28$

Il punto di equivalenza cade ora in campo acido.

23.25. Equivalente di un acido e di una base (*eq*)

D. «L'equivalente chimico è un concetto spesso oggetto di scarsa comprensione» (G. Forlani). Diventa facilmente comprensibile se non si parla più dell' equivalente di un *elemento*, avente soltanto interesse storico, ma soltanto degli equivalenti degli *acidi*, delle *basi*, degli *ossidanti* e dei *riducenti*. La grandezza *equivalente*, tanto utile per il chimico analista è stata tuttavia esclusa dal SI di unità di misura.

a) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido cloridrico e una di sodio idrossido affinchè un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

b) Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido solforico ed una di sodio idrossido affinchè un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?

R. a) Poiché il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1: 1, la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità.
b) Per la coppia H_2SO_4-NaOH (poiché ora il rapporto stechiometrico è 1 : 2) la condizione richiesta si verifica usando per esempio una soluzione 0,5 M di acido solforico e una soluzione 1M di sodio idrossido, oppure una soluzione 1M di acido solforico e una soluzione 2M di sodio idrossido.

D. Quali concentrazioni devono avere una soluzione di un qualsiasi acido e una soluzione di una qualsiasi base affinché un volume dell'uno reagisca con un *uguale volume* dell'altra?

R. Usiamo soluzioni contenenti una mole al litro per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche, soluzioni contenenti mezza mole al litro per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, ecc.

D. Ha scoperto da solo il significato di equivalente di un acido e di una base.

La *massa equivalente*, o semplicemente *equivalente,* di un acido (e di una base) è la massa in grammi di sostanza che dona (o che riceve) 1 mol di H^+ *in una determinata protolisi*.

L'argomento sembrerebbe esaurito ma non lo è; il participio «determinata» è la chiave per evitare errori, come quello visibile in un recente testo di Chimica per Licei, in cui l'equivalente dell'acido fosforico, in un esercizio numerico, è sbrigativamente indicato come 1/3 di mole. E' anche necessario conoscere nei dettagli le caratteristiche dell'acido e della base.

Esempio. Chi non sa che l'acido diossofosforico(I) (acido ipofosforoso) H_3PO_2 è monoprotico potrebbe essere indotto a calcolare in modo errato l'equivalente, ingannato dai tre atomi di idrogeno nella formula molecolare.

* Per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche l'equivalente *coincide con la mole*.

Esempi. L'equivalente degli acidi HF, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2NSO_3H (acido solfammico), CH_3COOH, HSO_4^- e delle basi NaOH, KOH, NH_3, $C_6H_5NH_2$, HCO_3^- coincide con la mole.

* Per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, *soltanto se nella protolisi donano o acquistano entrambi i protoni*, l'equivalente corrisponde a *mezza mole*.

Esempi. L'equivalente di H_2SO_4, $Ca(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$ corrisponde a mezza mole.

* Per gli acidi triprotici e le basi triprotiche, *soltanto se nella protolisi acquistano o cedono tre protoni*, l'equivalente corrisponde a un terzo di mole.

D. Calcoli la concentrazione, in grammi al litro, di una soluzione M e di una soluzione N di acido fosforico (M = 98).

R. Poiché l'acido è triprotico, una soluzione *molare* di acido fosforico contiene 1 mol/l (ovvero 98 g/l) di H_3PO_4 mentre una soluzione *normale* conterrà soltanto 1/3 di mole al litro di H_3PO_4, quindi ~ 33 g/l.

D. No. *Esempio.* Se a 30 ml di acido fosforico M si aggiungono 2 gc di metilarancio e titola con sodio idrossido M, l'indicatore virerà dopo l'aggiunta di 10 ml di acido. b) Se si ripete la titolazione usando come indicatore la fenolftaleina l'indicatore virerà dopo l'aggiunta di 20 ml di sodio idrossido M. Quindi:

a) Nella titolazione in presenza di metilarancio l'acido fosforico cede un protone alla base

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$ per cui eq = 98 g.

b) Nella titolazione in presenza di fenolftaleina l'acido fosforico cede due protoni alla base

$H_3PO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + 2H^+$ per cui eq = 98/2 = 49 g.

Per calcolare l'equivalente di un acido e di una base si devono quindi conoscere a priori la struttura ed il comportamento della sostanza nella reazione di protolisi che si intende effettuare. Si deve inoltre conoscere l'indicatore usato per cogliere il punto finale della titolazione.

Esempi. a) L'acido borico, H_3BO_3 (M = 61,8), pur contenendo tre atomi di idrogeno, è un acido monoprotico, per cui il suo equivalente è 61,8 g (e non 61,8/3 g).
b) Per l'acido solforico H_2SO_4 (M = 98), forte anche nel secondo stadio della ionizzazione, eq = 98/2 = 49 g.
c) L'acido carbonico H_2CO_3, biprotico, è un acido debole: nella titolazione con una base in presenza di fenolftaleina cede un solo protone quindi il suo equivalente coincide con la mole.
d) Il sodio carbonato Na_2CO_3 (M = 106, la base è CO_3^{2-}) titolato con un acido in presenza di metilarancio acquista due protoni per cui eq = 106/2 = 53 g; titolato con un acido in presenza di fenolftaleina acquista un solo protone per cui eq = 106.

23.26. Normalità (N)

D. Abbiamo visto che una soluzione si definisce *molare* quando in 1 l di essa è presente *1 mol* di soluto.

Una soluzione si definisce *normale* quando in 1 l di essa è presente *1 eq* di soluto.

Per le soluzioni diluite la normalità si esprime anche in *milliequivalenti al litro* (1 meq/l = 10^{-3} eq/l) e *microequivalenti al litro* (1 μeq/l = 10^{-6} eq/l).

Esempi. a) Una soluzione N di una sostanza contiene 1 eq/l di quella sostanza; una soluzione 5 N contiene 5 eq/l; una soluzione 0,01 N contiene 1/100 di equivalente al litro, ecc.
b) L'acido solfammico H_2NSO_3H (M = 97,1) è un acido forte monoprotico. Vogliamo calcolare quanti grammi di acido solfammico occorre pesare, sciogliere e «portare a volume» con acqua per preparare 250 ml di soluzione 0,87 N di questo acido.

g/l = 97,1 (per sol. N) g/l = 97,1 × 0,87 = 84,5 (per sol. 0,87 N)

Si pesano quindi 84,5/4 = 21,1 g di acido solfammico, si sciolgono in poca a acqua e si porta a volume con acqua in un matraccio tarato da 250 ml.

Calcoli quanti millilitri di acido solforico conc. (≈ 1760 g/l) occorre diluire con acqua per preparare 5 l di una soluzione all'incirca normale (M = 98 , eq = 49)

R. x : 5 l = 49 g/l : 1760 g/l x = 0,14 l = 140 ml

Da tutto quanto si è detto, ne deriva che un volume di soluzione N di qualsiasi *acido* reagisce con un eguale volume di soluzione N di qualsiasi *base* e, come vedremo in seguito, un volume di soluzione N di qualsiasi *ossidante* reagisce con un eguale volume di soluzione N di qualsiasi *riducente*.

23.27. Analisi volumetrica

La concentrazione della concentrazione di una soluzione acida (o basica) si può determinare mediante titolazione volumetrica con una base (o con un acido) di cui è nota la normalità. La fine della titolazione è segnalata dal cambiamento di colore di un indicatore o misurando con uno

strumento le variazioni del pH, della conduttività elettrica o di altre grandezze fisiche ad esso correlate.

Esempio. 25 ml di una soluzione di acido solforico richiedono, per essere neutralizzati, 30 ml di una soluzione 0,2 N di sodio idrossido. Si vuole calcolare la concentrazione in grammi al litro della soluzione di acido solforico.

$H_2SO_4 = 98$ g eq = 49 g 1000 ml 0,2 N contengono $0{,}2 \times 49 = 9{,}8$ g H_2SO_4

1 ml di acido solforico 0,2 N contiene 0,0098 g H_2SO_4

1 ml di NaOH neutralizza quindi 0,0098 g di acido solforico, per cui, nei 25 ml di soluzione acida, vi sono $30 \times 0{,}0098 = 0{,}29$ g di H_2SO_4 e, in 1000 ml, $0{,}29 \text{ g} \times 40 =$ 11,6 g. La soluzione di acido solforico contiene 11,6 g/l ovvero 1,16 % m/V, di H_2SO_4.

Nella pratica si presentano vari casi e i relativi calcoli possono essere condensati in alcune facili espressioni, ove V_t sono i millilitri di soluzione titolatrice richiesti e n la sua normalità; eq è l'equivalente della sostanza analizzata.

Il risultato di un'analisi viene sovente espresso in percento in massa o in grammi al litro non della sostanza analizzata ma di una sostanza ad essa collegata.

Esempio. Le concentrazioni dei fertilizzanti azotati, potassici e fosfatici si esprime rispettivamente in % m/m di N, % m/m di K_2O e in % m/m di P_2O_5. In questi casi , nei relativi calcoli, dovranno essere introdotti rispettivamente gli equivalenti dell'azoto, dell'ossido di potassio e dell'anidride fosforica.

* Il campione da analizzare è una *soluzione diluita*. V ml di soluzione si titolano direttamente con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha

$$g/l = \frac{eq \; n \; V_t}{V}$$

10 ml di una soluzione diluita di acido acetico (monoprotico, CH_3COOH = 60 g e quindi eq = 60 g) richiedono, in una titolazione, 24 ml di soluzione 0,5 N di sodio idrossido. Calcoli la concentrazione in grammi al litro della soluzione acida.

R. $\frac{60 \text{ g} \times 0{,}5 \times 24 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 72 \text{ g/l } CH_3COOH$

D. * Il campione da analizzare è *una soluzione concentrata non viscosa*. *V* ml di soluzione si diluiscono con acqua in un matraccio tarato avente volume V_M; si prelevano con una pipetta V_P ml di soluzione diluita e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha

$$g/l = \frac{eq \; n \; V_t \; V_M}{V \; V_p}$$

50 ml di sodio idrossido (NaOH = 40 g ; eq. = 40 g) si diluiscono con acqua in un matraccio tarato da 1 l. 50 ml di soluzione diluita richiedono, nella titolazione, 37,1 ml di acido cloridrico 0,5 N. Calcoli la concentrazione in g/l di NaOH.

R. $\frac{40 \text{ g} \times 0{,}5 \times 37{,}1 \text{ ml} \times 1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml} \times 50 \text{ ml}} = 297 \text{ g/l NaOH.}$

D. * Il campione da analizzare è una *soluzione concentrata viscosa* o è *solido*. In questo caso non è possibile prelevare un campione in volume ma occorre partire da una massa nota. *m* grammi di soluzione concentrata (o di sostanza solida) si sciolgono in acqua e si diluiscono al volume V_M in un matraccio tarato; si prelevano con una pipetta V_p millilitri di soluzione e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione richiesta è in percento in massa si ha

$$\% \text{ m/m} = \frac{eq \quad n \quad V_t \quad V_M}{10 \quad m \quad V_P}$$

6 g di acido fosforico conc si diluiscono a 250 ml in un matraccio tarato. 25 ml di soluzione diluita richiedono 9,1 ml di sodio idrossido 0,5 N, indicatore metilarancio. Calcoli la percentuale in massa dell'acido fosforico (H_3PO_4 = 98 g, eq = 98 g).

R. $$\frac{98 \text{ g} \times 0{,}5 \times 9{,}1 \text{ ml} \times 250 \text{ ml}}{10 \times 6 \text{ g} \times 25 \text{ ml}} = 74{,}6 \text{ \% m/m } H_3PO_4$$

D. Si deve determinare la concentrazione di una soluzione di acido solforico al 95 % circa disponendo di sodio idrossido 0,5 N, un matraccio tarato da 250 ml e una pipetta da 25 ml. Calcoli l'ordine di grandezza della massa del campione da pesare, volendo impiegare intorno a 20 ml di sodio idrossido 0,5 N per la neutralizzazione dell'acido. H_2SO_4 = 98 g; eq = 49 g.

R. $$\frac{49 \times 0{,}5 \times 20 \times 250}{10 \times x \times 25} = 95 \qquad x \approx 5 \text{ g}$$

24. PRECIPITAZIONE

D. In un racconto di Primo Levi, a proposito di un'analisi chimica di campioni di roccia, si incontrano queste parole apparentemente prive di senso: «... giù il ferro con ammoniaca, giù il nichel (quanto poco! un pizzico di sedimento rosa) con dimetilgliossima...». Lo scrittore, usando il gergo dei chimici, alludeva ai classici metodi di analisi gravimetrica, secondo i quali nella soluzione acquosa di uno ione si produce un composto insolubile che si deposita sul fondo del recipiente, cioè «va giù».

Nel linguaggio comune, si parla di caduta precipitosa, precipitazione atmosferica, agire con precipitazione, ecc. In chimica, per precipitazione si intende la formazione di un composto insolubile (precipitato) in seno ad una soluzione, per reazione tra due ioni. Ciò si verifica quando, come vedremo subito, ad una determinata temperatura il prodotto delle concentrazioni dei due ioni supera il prodotto di solubilità del composto.

24.1. Prodotto di solubilità (K_s)

D. La *solubilità* di una sostanza, come abbiamo visto, è' la concentrazione della sua soluzione satura in un determinato solvente, ad una determinata temperatura.

Un elettrolito A_mB_n (sale o idrossido) poco solubile in acqua si può considerare totalmente dissociato per la grande diluizione della sua soluzione satura

$$A_mB_n \rightarrow mA^{n+} + nB^{m-} \qquad \text{per cui} \qquad \frac{[A^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n}{[A_mB_n]} = K$$

$[A_mB_n]$ rappresenta la solubilità S del composto, espressa in moli al litro, costante che dipende soltanto dalla temperatura, per cui si può ritenere anche

$$[A^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n = \text{cost.} = K_s$$

Questa costante K_s si chiama *prodotto di solubilità* dell'elettrolito. Il prodotto di solubilità di un elettrolito poco solubile è quindi il prodotto

delle masse attive dei suoi ioni nella soluzione satura, ad una determinata temperatura.

Risponda al QSM: per l'idrossido di cromo $Cr(OH)_3$ il prodotto di solubilità è:
a) $K_s = [Cr^{3+}]\ [3OH^-]$.
b) $K_s = [Cr^{3+}]\ [OH^-]^3$.
c) $K_s = [Cr^{3+}]\ [3OH^-]^3$
d) $K_s = [Cr^{3+}]^3\ [OH^-]$.

R. b).

D. I prodotti di solubilità dei sali e degli idrossidi poco solubili sono molto piccoli per cui si preferisce usare il *cologaritmo del prodotto di solubilità*

$$pK_s = - lg\ K_s$$

Risponda al QSM: per il magnesio ossalato MgC_2O_4, $pK_s = 8{,}0$. La concentrazione di Mg^{2+} nella soluzione satura è: a) 10^{-8} mol/l. b) 10^{-4} mol/l.

R. b).

D. La solubilità del calcio carbonato $CaCO_3$ è $S = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Calcoli il prodotto di solubilità K_s e il suo pK_s.

R. Per 1 mol di $CaCO_3$ si formano 1 mol di Ca^{2+} e 1 mol di CO_3^{2-} per cui

$K_s = [Ca^{2+}]\ [CO_3^{2-}] = (6{,}9 \cdot 10^{-5})^2 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$
$pK_s = - \lg 4{,}8 \cdot 10^{-9} = 9 - \lg 4{,}8 = 8{,}3$

D. Come vede, per un elettrolito AB il prodotto di solubilità è il quadrato della solubilità espressa in mol/l.

Calcoli ora il pK_s dell'argento cromato Ag_2CrO_4 la cui solubilità è $S = 6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

R. 1 mol di Ag_2CrO_4 produce 2 mol di Ag^+ e 1 mol di CrO_4^{2-}, quindi vi sono in soluzione $2 \times 6{,}9 \cdot 10^{-5} = 1{,}38 \cdot 10^{-4}$ mol/l di Ag^+ e $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ mol/l di CrO_4^{2-} per cui

$K_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = (1{,}38\cdot10^{-4})^2 \times 6{,}9\cdot10^{-5} = 1{,}3\cdot10^{-12}$ $\qquad pK_s = 12 - \lg 1{,}3 = 11{,}9$

Tab. 24/1. Calcolo di K_s da S , e viceversa, per vari tipi di elettroliti.

	K_s	S
AB	S^2	$\sqrt{K_s}$
AB_2 o A_2B	$4\,S^3$	$\sqrt[3]{K_s/4}$
AB_3 o A_3B	$27\,S^4$	$\sqrt[4]{K_s/27}$
A_2B_3 o A_3B_2	$108\,S^5$	$\sqrt[5]{K_s/108}$

D. Calcoli il prodotto di solubilità del cadmio fosfato $Cd_3(PO_4)_2$ se $S = 1{,}15\cdot10^{-7}$ mol/l.

R. Elettrolito del tipo A_3B_2: $K_s = 108\,(1{,}15\cdot10^{-7})^5 = 2{,}17\cdot10^{-33}$.

D. Calcoli la solubilità in acqua dell'argento fosfato Ag_3PO_4, avente $K_s = 1{,}4\cdot10^{-21}$.

R. Elettrolito del tipo A_3B: $S = \sqrt[4]{1{,}4\cdot10^{-24} / 27} = \sqrt[4]{5{,}2\cdot10^{-23}}$

$S = ¼ \lg 5{,}2\cdot10^{-23} = -5{,}57$ $\qquad$ antilg $-5{,}57 = 2{,}7\cdot10^{-6}$ mol/l

D. Il pK_s del bario solfato è 9,87. Calcolare la quantità di acqua necessaria per portare in soluzione 1 g di questo sale ($BaSO_4 = 233$).

R. K_s = antilg 9,87 = $1{,}35\cdot10^{-10}$ $\qquad S = \sqrt{1{,}35\cdot10^{-10}} = 1{,}2\cdot10^{-5}$ mol/l

$1{,}2\cdot10^{-5} \times 233 = 2{,}7\cdot10^{-3}$ g/l $\qquad$ $1\text{ g} \dfrac{1\text{ l}}{2{,}7\cdot10^{-3}\text{ g}} \approx 370\text{ l}$ di acqua

24.2. Precipitazione

D. Come abbiamo visto, quando, ad una determinata temperatura, il prodotto delle masse attive degli ioni di un elettrolito supera il prodotto di solubilità dell'elettrolito, la soluzione diventa sovrassatura e parte dell'elettrolito si separa allo stato solido (*precipitazione*).

Esempio. Quando si aggiunge acido cloridrico diluito (oppure una soluzione acquosa di sodio cloruro o di qualsiasi cloruro) ad una soluzione acquosa di piombo nitrato (o di un

altro sale di piombo) si forma un precipitato bianco cristallino di piombo cloruro; in tutti i casi la reazione avviene tra il catione piombo e l'anione cloruro: $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow$.

Scriva le reazioni di precipitazione considerando, come nell'esempio precedente, soltanto i due ioni che formano il precipitato: a) Calcio cloruro + sodio carbonato; b) Argento nitrato + potassio cromato. c) Bario cloruro + acido solforico diluito.

R. a) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$
b) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$
c) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$.

D. Calcoli la concentrazione minima dello ione S^{2-} necessaria affinchè possa precipitare il bismuto solfuro Bi_2S_3 da una soluzione millimolare (10^{-3} mol/l) di Bi^{3+}. $K_s = 10^{-96}$.

R. $[Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 = 10^{-96}$ $\qquad [S^{2-}]^3 = \dfrac{10^{-96}}{(10^{-3})^2} = 10^{-90}$

$[S^{2-}] = \sqrt[3]{10^{-90}} = 10^{-30}$ mol/l

D. Per l'argento cloruro AgCl, $K_s = 10^{-10}$. Preveda se AgCl precipita quando: a) Si mescolano in parti uguali una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione $6 \cdot 10^{-7}$ M di $AgNO_3$.
b) Si mescolano, sempre in rapporto 1:1, una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione 10^{-4} M di $AgNO_3$.

R. Dopo la mescolanza il volume della soluzione raddoppia e le concentrazioni degli ioni Cl^- e Ag^+ risultano dimezzate per cui, essendo i due sali totalmente dissociati

a) $[NaCl = [Cl^-] = 0{,}5 \times 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5}$
$[AgNO_3] = [Ag^+] = 0{,}5 \times 6 \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-7} \times 3 \cdot 10^{-7} = 1{,}5 \cdot 10^{-11} < 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni *è inferiore* al prodotto di solubilità del sale: AgCl non precipita.

b) $[Cl^-] = [Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ $\qquad (5 \cdot 10^{-5})^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-9} > 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni *supera* il prodotto di solubilità del sale, la soluzione diventa sovrassatura e AgCl precipita.

24.3. Effetto dello ione in comune

D. Come abbiamo visto, dopo aver precipitato un sale usando le quantità stechiometriche dei reagenti, rimangono sempre in soluzione piccole quantità dei suoi ioni. E' possibile realizzare una precipitazione praticamente completa usando *un piccolo eccesso* di uno dei due reagenti, per un fenomeno chiamato *effetto dello ione in comune*. Un *forte eccesso* potrebbe provocare l'effetto opposto, cioè la parziale o totale ridissoluzione del precipitato per formazione di complessi, come vedremo in seguito.

Esempio. Si mescolano in rapporto stechiometrico due soluzioni di argento nitrato e di sodio cloruro, aventi concentrazioni tali che il prodotto di solubilità di AgCl ($K_s = 10^{-10}$) venga superato. Dopo separazione del precipitato di AgCl, si aggiunge alla soluzione ancora tanto sodio cloruro tale che la concentrazione di Cl^- diventi 0,01 mol/l. Si nota un lieve intorbidimento e ciò significa che precipita altro AgCl. Perchè l'eccesso di ioni Cl^- aumenta la quantità di precipitato?

$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ mol/l (solubilità di AgCl)

Ciò significa che dopo la precipitazione con le quantità stechiometriche di $AgNO_3$ e di NaCl rimangono in soluzione ancora 10^{-5} mol/l di AgCl. Si può ora calcolare la solubilità di AgCl non più in acqua ma in una soluzione 0,01 M di NaCl, cioè quando $[Cl^-] = 10^{-2}$ mol/l. Poichè il prodotto di solubilità è una costante si ha

$$[Ag^+] \times 10^{-2} = 10^{-10} \qquad \text{da cui} \qquad [Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol/l}$$

La solubilità di AgCl, essendo $[Ag^+] = [AgCl]$, diventa ora 10^{-8} mol/l . Come vede, la solubilità di AgCl in una soluzione centimolare di sodio cloruro è circa *mille volte più piccola* della solubilità in acqua.

24.4. Precipitazione selettiva

D. Il classico procedimento sistematico per la ricerca dei cationi in una soluzione acquosa, prevede una prima precipitazione di alcuni solfuri, aventi prodotto di solubilità molto basso, in soluzione acida (prima a pH 0 poi a pH 2,2) e una seconda in soluzione basica, in cui precipitano altri

solfuri aventi K_s relativamente più basso. Come è possibile tutto ciò? Dimostriamolo con un esempio.

Esempio.. In tre soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Cu^{2+}, di Sn^{2+} e di Mn^{2+} si invia acido solfidrico fino a saturazione ($\approx 10^{-1}$ mol/l, K_a complessivo $\approx 10^{-22}$). Si vuole stabilire se precipitano o meno i rispettivi solfuri CuS, SnS, MnS nelle seguenti condizioni: a) A pH 0; b) A pH 2,2. I prodotti di solubilità dei tre solfuri sono rispettivamente 10^{-44}, 10^{-25}, 10^{-15}.

$$H_2S + 2H_2O == 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad \frac{[H_3O^+]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-22}$$

Dai prodotti di solubilità dei tre solfuri possiamo calcolare la concentrazione minima di S^{2-} necessaria per la loro precipitazione.

$[Cu^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-44}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-44} / 10^{-3} = 10^{-41}$ mol/l
$[Sn^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-25}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-25} / 10^{-3} = 10^{-22}$ mol/l
$[Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-15}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-15} / 10^{-3} = 10^{-12}$ mol/l

a) A pH 0, $[H_3O^+] = 1$ per cui la concentrazione di ioni S^{2-} in soluzione è

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]\;K_a}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-1} \times 10^{-22}}{1^2} = 10^{-23} \text{ mol/l}$$

Questa pur bassissima concentrazione è più che sufficiente per precipitare CuS ma è insufficiente per la precipitazione degli altri due solfuri. ($10^{-23} < 10^{-22}$; $10^{-23} << 10^{-12}$).

b) A pH 2,2 la concentrazione di S^{2-} è ora superiore a quella necessaria per precipitare SnS ($10^{-19} > 10^{-22}$) per cui, oltre a CuS precipita anche SnS. Il manganese solfuro, non essendo raggiunta la concentrazione minima di S^{2-} per la sua precipitazione, non precipita.

Un altro esempio. A due soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Al^{3+} e 10^{-3} mol/l di Mg^{2+} si aggiunge: a) Ammoniaca 0,2 M. b) Ammoniaca 0,2 M tamponata con ammonio cloruro 0,2 M. Si vuole stabilire se precipitano o meno gli idrossidi di alluminio ($K_s = 10^{-33}$) e magnesio ($K_s = 10^{-11}$) . Per la coppia NH_3/NH_4^+, $pK_a = 9{,}26$.

a) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

pH = ½ (14 + 9,26 + lg 0,2) = 11,3 pOH = 14 - 11,3 = 2,7
$[OH^-] = \text{antlg } 2,7 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Possiamo calcolare la concentrazione minima di OH^- necessaria affinchè precipitino i due idrossidi

$[Al^{3+}] [OH^-]^3 = 10^{-33}$ $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-33}}{10^{-3}}} = 10^{-10}$ mol/l

$[Mg^{2+}] [OH^-]^2 = 10^{-11}$ $[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-3}}} = 10^{-4}$ mol/l

La pur bassa concentrazione di OH^- ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nella soluzione di ammoniaca è molto superiore per cui precipitano i due idrossidi $Al(OH)_3$ e $Mg(OH)_2$.

b) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

pH = 9,26 + lg 0,2/0,2 = 9,26 pOH = 14 - 9,26 = 4,74
$[OH^-] = \text{antilg } 4,74 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l

La concentrazione dello ione idrossido è ora molto più bassa, per l'effetto tampone dell'ammonio cloruro, ancora molto superiore a quella necessaria per la precipitazione dell'idrossido di alluminio ($2 \cdot 10^{-5} >> 10^{-33}$) ma insufficiente per la precipitazione dell'idrossido di magnesio ($2 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$).

25. COMPOSTI DI COORDINAZIONE

D. Se aggiungiamo una soluzione incolore ad una colorata il risultato sarà una soluzione avente colore meno intenso?

R. Penso di sì, ma fiuto il trucco.

D. Sembrerebbe ovvio, ma può accadere anche il contrario. Per esempio, aggiungendo ammoniaca (soluzione incolore) ad una soluzione di rame solfato (azzurra) il colore, anzichè diventare più pallido, si intensifica. Ciò è dovuto alla formazione di uno ione complesso di colore blu intenso, il catione tetramminorame(II), $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

I *composti di coordinazione*, o *complessi*, sono molecole o ioni in cui «ad un atomo (*coordinatore*) sono uniti atomi o aggruppamenti atomici o ioni (*leganti*) in numero superiore al numero di ossidazione del coordinatore» (IUPAC). Ne abbiamo già accennato parlando del legame chimico.

I *leganti* sono *basi di Lewis* contenenti doppietti elettronici non condivisi; i *coordinatori* sono *acidi di Lewis* caratterizzati da lacune elettroniche.

In altre parole, gli acidi di Lewis sono *elettrofili*, cioè «ricercatori» di elettroni per riempire orbitali vuoti; le basi di Lewis sono *nucleofile*, «ricercando» atomi deficienti di elettroni a cui mettere a disposizione doppietti elettronici.

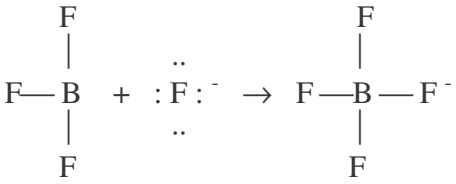
Esempio. La configurazione elettronica del boro è $1s^2 2s^2 2p^1$ mentre quella del fluoro è $1s^2 2s^2 2p^5$; nel boro trifluoruro BF_3 (molecola trigonale piana) il boro è ibridizzato sp^2

$1s^2$ [↑↓] [↑] [ ] [ ] diventa $1s^2$ [↑] [↑] [↑] [ ]
s p p p sp sp sp p

e il suo numero di ossidazione è + 3. Per la presenza di una lacuna elettronica nell'orbitale *p* non ibridato, il trifluoruro di boro è un *acido di Lewis* e può legare uno ione fluoruro F^- (*base di Lewis*) formando un anione complesso BF_4^- , tetraedrico (tetrafluoroborato) in cui il boro è ibridato sp^3

F F F
$1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑↓] [ ] diventa F F F F⁻
$1s^2$ [↑↓] [↑↓] [↑↓] [:]
sp sp sp p sp sp sp sp

I puntini indicano il doppietto elettronico messo a disposizione dallo ione fluoruro. Con altra simbologia

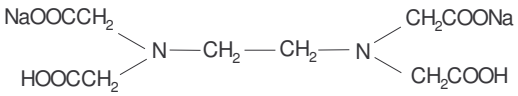


acido di Lewis — base di Lewis — complesso tetrafluoroborato

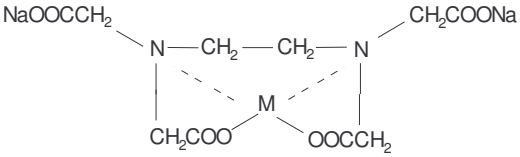
I leganti in grado di mettere a disposizione del coordinatore due o più doppietti elettronici si dicono *polidentati.*

Per alcuni leganti polidentati G.T. Morgan e H.D. Drew hanno ideato il termine *chelante* (e quindi i loro complessi si chiamano *chelati*) perché il coordinatore si trova come ghermito dalle chele di un artropodo.

Esempi. a) Sono leganti monodentati l'acqua (uno dei due doppietti elettronici sull'atomo di ossigeno è disponibile) e l'ammoniaca (il doppietto sull'atomo di azoto è disponibile).
b) Un legante polidentato molto usato in laboratorio e nell'industria è l'EDTA (acido etlendiamminotetracetico) un acido tetraprotico, quasi sempre sotto forma di sale disodico (EDTA-Na_2).



Acido etilendiamminotetracetico, sale disodico (EDTA-Na_2)



Un chelato dell'EDTA-Na_2. (M = catione bivalente come Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, ecc). Le linee tratteggiate indicano due legami dativi.

Altri esempi di chelati sono le porfirine (Co, Cu, Fe, Mg, Ni e altri), la vitamina B_{12} o cianocobalamina (Co), i pigmenti ftalocianine (Co, Cu, Ni, Pb e altri). Li incontreremo in chimica organica.

I leganti hanno nomi particolari, in genere con desinenza *-o* (tab. 25/1.).

25.1. Nomenclatura e carica elettrica dei complessi

D. Secondo Alfred Stock, il nome di un complesso si scrive indicando prima il numero e il nome dei leganti, poi il nome del coordinatore e, se necessario, il suo numero di ossidazione.

Tab. 25/1. Denominazioni IUPAC di alcuni leganti.

Legante		legante	
F^-	fluoro-	H_2O	aquo-
Cl^-	cloro-	NH_2	ammino-
OH^-	idrosso-	NO	nitroso-
SH^-	mercapto-	NO_2^-	nitrito-
CN^-	ciano-	CO	carbonil-
SCN^-	tiociano-	CS	tiocarbonil-

* Quando il coordinatore è un *atomo* e i leganti *molecole* o *aggruppamenti elettricamente neutri*, il complesso è privo di carica elettrica.

Esempi. (Per maggiore chiarezza, per il momento scriveremo i nomi inserendo trattini non previsti dalle regole di scrittura della IUPAC).
a) Il complesso $Fe(CO)_5$ si chiama *penta-carbonil-ferro*.
b) Nelle benzine si usavano, come antidetonanti, il TEL e il TML, complessi del piombo (*lead*) con gli aggruppamenti etile C_2H_5 e metile CH_3: *tetra-etil-piombo* $Pb(C_2H_5)_4$ e *tetra-metil-piombo* $Pb(CH_3)_4$.

* Quando il coordinatore è un *catione* e i leganti sono *molecole* o *aggruppamenti elettricamente neutri*, la carica elettrica del complesso è quella del coordinatore.

Esempi a) Lo ione nichelio Ni^{2+} può coordinare sei molecole di acqua: il complesso risultante è un catione $Ni(H_2O)_6^{2+}$ e si chiama *tetra-aquo-nichelio(II).*

b) Lo ione rame Cu^{2+} può coordinare quattro molecole di ammoniaca: il complesso risultante è un catione $Cu(NH_3)_4^{2+}$ e si chiama *tetra-ammino-rame(II).*

Scriva le formule dei seguenti complessi: a) Catione tetra-ammino-oro(III). b) Catione esa-ammino-cromo(III).

R. a) $Au(NH_3)_4^{3+}$. b) $Cr(NH_3)_6^{3+}$.

* Quando il coordinatore è un *catione* e i leganti sono *anioni*, la carica elettrica del complesso è la somma algebrica delle cariche elettriche del coordinatore e dei leganti. Se il complesso risulta essere un anione, il nome del legante prende la desinenza *-ato*.

Ferro diventa *ferrato*; cromo, *cromato*; stagno, *stannato,* ecc. In alcuni casi si usa il nome latino dell'elemento; così oro diventa *aurato*; nichelio, *niccolato*; piombo, *plumbato* e rame *cuprato*.

Esempi di anioni complessi: a) Tetra-cloro-aurato(III), $AlCl_4^-$ (da Al^{3+} e $4Cl^-$).
b) Tetra-ciano-zincato(II), $Zn(CN)_4^{2-}$ (da Zn^{2+} e $4CN^-$).
c) Esa-tiociano-ferrato(III), $Fe(SCN)_6^{3-}$ (da Fe^{3+} e $6SCN^-$).

Denomini i complessi BF_4^- e $PtCl_4^{2-}$. b) Scriva le formule dei complessi esa-ciano-ferrato(II) e esa-ciano-ferrato(III).

R. a) Tetrafluoroborato(III); tetracloroplatinato(II). b) $Fe(CN)_6^{4-}$; $Fe(CN)_6^{3-}$.

D. Un coordinatore può coordinare anche due o più leganti diversi.

Esempi. a) $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$, penta-ammino-clorocromo(III).
b) $Cr(NH_3)_4Cl_2^+$, tetra-ammino-di-cloro-cromo(III).
c) $Cr(NH_3)_2Cl_4^-$, di-ammino-tetra-cloro-cromato(III).
d) $Cr(NH_3)Cl_5^{2-}$, ammino-penta-cloro-cromato(III).
e) $Co(NH_3)_4(NO_2)Cl^+$, tetra-ammino-nitrito-cobalto(III).

D. a) Scriva la formula del complesso tri-ammino-tricloro-cromo(III) (è un catione o un anione?) b) Denomini il complesso $Pt(NH_3)_2Cl_2^{2+}$. c) Scriva la formula dell'anione nitroso-penta-ciano-ferrato(III) (*nitroprussiato*).

R. a) $Cr(NH_3)_3Cl_3$ (da Cr^{3+} e $3Cl^-$); è elettricamente neutro.
b) Tetramminodicloroplatino(IV). c) $Fe(NO)(CN)_5^{2-}$.

D. Gli ioni complessi formano sali come tutti gli altri ioni; di alcuni si conosce anche il corrispondente ossoacido.

Esempi. a) Potassio esacianoferrato(II), $K_4Fe(CN)_6$ (*prussiato giallo*).
b) Potassio esacianoferrato(III), $K_3Fe(CN)_6$ (*prussiato rosso*).
c) Sodio esafluorosilicato, Na_2SiF_6.
d) Acido esacloroplatinico(IV), H_2PtCl_6 (detto comunemente *cloruro di platino*).
e) Acido tetracloroaurico(III), H_2AuCl_4 (detto comunemente *cloruro di oro*).

Denomini i seguenti sali complessi: a) sodio triidrossoplumbato(II); ferro(II) e potassio esacianoferrato(III) (*blu di Prussia*).
b) Scriva la formula dei seguenti sali complessi: potassio esafluorotitanato(IV); ammonio diamminotetracianomercurato(II) (*sale di Reinecke* o *ammonio reineckato*).

R. a) $NaPb(OH)_3$; $FeKFe(CN)_6$.
b) K_2TiF_6; $(NH_4)_2Hg(NH_3)_2(CN)_4$.

Un altro esempio. Si conoscono tre varietà di sali di cromo la cui composizione centesimale conduce alla formula $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Dalle soluzioni acquose della prima, violetta, per aggiunta di argento nitrato, è possibile precipitare tutto il cloro come AgCl; dalla seconda, verde chiara, soltanto i due terzi del cloro; dalla terza, verde scura, soltanto un terzo del cloro. Non sono quindi semplici varietà allotropiche del cromo(III) cloruro esaidrato ma tre distinti cloruri di acquocromo (in parentesi quadra gli ioni complessi): $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ e $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$, contenenti rispettivamente gli ioni tetraaquocromo(III), pentaaquoclorocromo(III) e tetraaquodiclorocromo(III).

Secondo Evans-Basset, nel nome del complesso si indica invece la sua carica elettrica. Così ad esempio, l'anione $Co(NO_2)_6^{3-}$ si può chiamare tanto esanitrocobaltato(III) quanto esanitrocobaltato(3-). Entrambi i sistemi sono stati approvati dalla IUPAC.

Tab. 25/2. Denominazioni IUPAC di alcuni complessi.

coord.	*leganti*	*car. el.*	*esempi*	
atomo	*molecole o aggrup-pamenti atomici*	*nessuna*	$Fe(CO)_5$	*pentacarbonilferro*
			$Pb(C_2H_5)_4$	*tetraetilpiombo*
catione	*molecole o aggrup-pamenti atomici*	*positiva*	$Fe(NO)^{2+}$	*nitrosoferro(II)*
			$Ni(H_2O)_6^{2+}$	*esaaquonichelio(II)*
catione	*anioni*	*positiva*	$Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$	*pentaamminoclorocromo(III)*
			$Cr(NH_3)_4Cl_2^{+}$	*tetraamminodiclorocromo(III)*
	anioni	*nessuna*	$Cr(NH_3)_3Cl_3$	*triamminotriclorocromo(III)*

anioni	*negativa*	*$Fe(CN)_6^{4-}$*	*esacianoferrato(II)*
		$Fe(CN)_6^{3-}$	*esacianoferrato(III)*

25.2. Acidi di Lewis

D. Si possono così classificare:

* *Elementi di transizione*. Molti elementi di transizione, caratterizzati da orbitali *d* incompleti (Ti, V, Cr, Mn, Fe, ecc.) possono comportarsi da acidi di Lewis, per esempio nella formazione dei metallo-carbonili ($Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, ecc.)

* *Cationi*. I cationi degli elementi di transizione, ma anche cationi di altri elementi (es. Be, Al, Sn, Pb) formano facilmente complessi.

* *Particelle cationoidi.* Non sono veri ioni ma particelle di vita brevissima, costituenti prodotti intermedi in molte reazioni: lo *ione cloridio* Cl^+, lo *ione nitrosile* NO^+, i *carbocationi* RCH_2^+, R_2CH^+, R_3C^+, ecc.

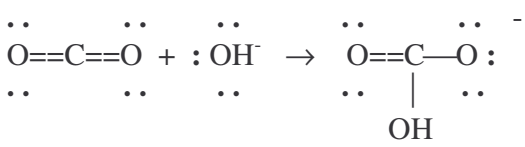
* *Molecole contenenti atomi con orbitali semivuoti*: idruri di boro e alluminio, triossido di zolfo, alogenuri di boro, alluminio, zinco, ferro, titanio, antimonio, stagno, ecc.

* *Molecole contenenti atomi con orbitali completi ma con possibilità di espansione dell'ottetto*. E' questo il caso dei tetraalogenuri di titanio, silicio, stagno.

Esempio. $SiCl_4$ ha una struttura tetraedrica completa di otto elettroni eppure può agire come acido di Lewis accettando due doppietti elettronici da due anioni fluoruro F^- per dare il complesso esafluorosilicato SiF_6^{2-}. Ciò è possibile perchè si verifica ibridazione sp^3d^2).

**Molecole contenenti doppi legami.* Si verifica, in questo caso, uno spostamento interno di uno dei doppietti elettronici del doppio legame.

Esempio. Reazione tra diossido di carbonio e una soluzione basica



D. Perchè il carbonio tetracloruro non è un acido di Lewis?

R. Perchè non presenta lacune elettroniche.

25.3. Basi di Lewis

D. Si possono così classificare:

* *Anioni*. I leganti più comuni sono gli ioni alogenuri, cianuro, tiocianato, idrossido.

* *Particelle anionoidi*. Sono particelle di vita brevissima come ad esempio i carbanioni R^- (es. CH_3^-, $C_2H_5^-$).

* *Molecole aventi uno o più doppietti elettronici non condivisi*, come acqua, acido solfidrico, ammoniaca, fosfano, alcoli e tioli, eteri e tioeteri, aldeidi e chetoni, nitrili.

* *Molecole organiche contenenti doppi legami*.

* *Donatori* π, come vedremo in chimica organica.

R. Ho letto da qualche parte che esistono acidi duri e acidi molli, o soffici, basi dure e basi molli, o soffici. Gli aggettivi mi sembrano piuttosto ridicoli.

D. Partendo da una grande mole di dati sperimentali, secondo la stabilità del composto di coordinazione, R.G. Pearson, nel 1965, definì un acido e una base di Lewis *hard* o *soft*.

25.4. Acidi (e basi) duri e soffici

D. Gli *acidi duri* sono coordinatori aventi piccole dimensioni ed elevata carica elettrica, cioè alto potenziale ionico (rapporto carica elettrica/raggio atomico); gli *acidi soffici* hanno grandi dimensioni e piccola carica elettrica. Tra gli acidi duri e soffici vi è una serie di acidi di Lewis con caratteristiche intermedie.

La distinzione tra *basi dure* e *basi soffici* è più semplice: una base è tanto più dura quanto più elettronegativo è il suo atomo donatore di doppietti elettronici (tab. 25/3).

Tab. 25/3. Alcuni acidi e alcune basi di Lewis.

Acidi duri	*Acidi intermedi*	*Acidi molli*
H^+ Li^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Mn^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Co^{3+} BF_3 $AlCl_3$ AlH_3 SO_3 CO_2	Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} SO_2 $B(CH_3)_3$	Cr Mo W Fe Co Ni Pt^{2+} Pt^{4+} Pd^{2+} Cu^+ Ag^+ Au^+ Cd^{2+} Hg^+ Hg^{2+} BH_3 I_2 Br_2
Basi dure	*Basi intermedie*	*Basi molli*
H_2O OH^- OR^- ROH R_2O F^- Cl^- ClO_4^- SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-} CO_3^{2-} CH_3COO^- NH_3 RNH_2 N_2H_4	Br^- SO_3^{2-} NO_2^- $C_6H_5NH_2$ C_5H_5N	I^- H^- R^- R_2S RSH RS^- CN^- SCN^- $S_2O_3^{2-}$ CO C_2H_4 C_6H_6

Gli *acidi duri* sono in grado di formare legami di coordinazione con le *basi dure*, contenenti atomi molto elettronegativi quali fluoro, ossigeno, azoto, per la forte differenza di elettronegatività tra gli atomi datore e accettore. Pur essendo il risultato un composto di coordinazione, il legame è prevalentemente di natura elettrostatica.

Gli *acidi soffici* formano facilmente complessi con le *basi soffici*; in questo caso, essendo piccola la differenza di elettronegatività tra datore e accettore, il legame è prevalentemente covalente.

I complessi più stabili si ottengono nelle reazioni *acido duro* + *base dura* e *acido soffice* + *base soffice.*

Esempio. a) Lo ione alluminio Al^{3+}, per le piccole dimensioni e l'elevata carica elettrica, è un acido duro e forma complessi con basi dure quali ad es. acqua $(Al(H_2O)_n)^{3+}$, anione fluoruro, (AlF_6^{3-}), anione idrossido $(Al(OH)_6^{3-})$.
b) Lo ione argento Ag^+ è un acido soffice e forma difficilmente complessi con le basi dure citate mentre forma facilmente complessi con le basi soffici come ad es. l'anione tiocianato $(Ag(SCN)_2^-)$ e l'anione tiosolfato $(Ag(SCN)_2^-)$.

25.5. Costante di instabilità

D. Un complesso CL_n (dove C è il coordinatore e L sono i leganti) è in equilibrio con i suoi costituenti

$CL_n \rightleftharpoons C + nL$

La costante di equilibrio K_c prende in questo caso il nome di *costante di instabilità* (K) del complesso

$$\frac{[L]\,[C]^n}{[LC_n]} = K_i \qquad pK_i = -\log K_i$$

Quanto più *bassa* è la costante K_i (ovvero quanto più alto è pK_i) tanto più il complesso è *stabile*, poco dissociato nei suoi costituenti.

Esempio. Per il complesso tetracianocuprato(II), $Cu(CN)_4^{2-}$ e il complesso tetramminorame(II), $Cu(NH_3)_4^{2+}$, applicando la l.a.m. si ha:

$$K_i = \frac{[Cu^{2+}]\,[CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{2-}]} = 7{,}8\cdot10^{-18} \qquad K_i = \frac{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}1\cdot10^{-13}$$

Come vede, il primo complesso è molto meno dissociato, quindi è più stabile, del secondo.

Calcoli la concentrazione dello ione argento Ag^+ in una soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato, $Ag(NH_3)_2NO_3$, contenente 1 mol/l di ammoniaca. Per lo ione complesso diamminoargento $Ag(NH_3)_2^+$, $K_i = 9{,}3\cdot10^{-8}$.

R.

	$Ag(NH_3)_2^+$	Ag^+	$2NH_3$
all'inizio	0,1	0	1
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 – x	x	1 + 2x

$$\frac{x\,(1+x)}{0{,}1-x} = K_i \qquad \text{Approssimando: } \frac{x\times 1}{0{,}1} = 9{,}3\cdot10^{-8} \qquad x = [Ag^+] = 9{,}3\cdot10^{-9}$$

D. Calcoli le concentrazioni dello ione argento Ag^+ e dello ione cianuro CN^- in una soluzione 0,1 M di potassio dicianoargentato, $KAg(CN)_2$. Per lo ione complesso dicianoargentato $Ag(CN)_2^-$, $K_i = 3{,}8\cdot10^{-19}$.

R.

	$Ag(CN)_2^-$	Ag^+	$2CN^-$
all'inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 – x	x	2x

$$\frac{x\ (2x)^2}{0,1 - x} = K_i \qquad \text{Approssimando: } \frac{x\ (2x)^2}{0,1} = 3,8\cdot10^{-19} \qquad x^3 = \frac{3,8\cdot10^{-20}}{4}$$

$x^3 = 0,95\cdot10^{-20} = 9,5\cdot10^{-21}$ da cui $x = \sqrt[3]{9,5} \times \sqrt[3]{10^{-21}} = \sqrt[3]{95} \times 10^{-7}$

$\lg \sqrt[3]{9,5} = 1/3 \lg 9,5 = 0,327$ antilg 0,327 = 2,12

$x = [Ag+] = 2,12\cdot10^{-7}$ mol/l $2x = [CN^-] = 4,24\cdot10^{-7}$ mol/l

25.6. Complessi e precipitazione

D. Abbiamo visto che la precipitazione di una sostanza è praticamente completa usando un *lieve* eccesso di reattivo. Quando il reattivo è in *forte* eccesso, il precipitato che si forma in un primo tempo, in alcuni casi, può ridisciogliersi per formazione di complessi e quindi la soluzione ritorna limpida.

Esempio. Quando si aggiunge, ad una soluzione di mercurio(II) cloruro ($HgCl_2$), un piccolo eccesso di soluzione di potassio ioduro (KI), si forma un precipitato rosso di mercurio(II) ioduro (HgI_2); se ora si continua ad aggiungere potassio ioduro, il precipitato rosso scompare e la soluzione torna limpida perchè si forma il complesso tetraiodomercurato(II)

$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$ $\qquad HgI_2 + 2I^- \rightarrow HgI_4^{2-}$

Quando si aggiunge un lieve eccesso di sodio idrossido ad una soluzione di alluminio cloruro si forma un precipitato bianco gelatinoso, che si ridiscioglie aggiungendo un eccesso di NaOH. Scriva le reazioni di precipitazione e di complessazione (si forma un complesso esaidrossoalluminato).

R. $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ $\qquad Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_6^{3-}$

Come abbiamo visto, un sale poco solubile precipita quando il prodotto delle masse attive dei suoi ioni supera il suo prodotto di solubilità. Quando è necessario, è possibile impedire la precipitazione di un sale complessando uno degli ioni, abbassando così la sua concentrazione ad un valore tale da rendere impossibile il raggiungimento del prodotto di solubilità.

Esempi. a) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di nichelio cloruro $NiCl_2$, precipita l'idrossido di nichelio $Ni(OH)_2$, avente prodotto di solubilità piuttosto piccolo ($K_s = 1{,}2\cdot10^{-18}$).
b) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di tetramminonichelio(II) cloruro $Ni(NH_3)_4Cl_2$, *precipita ancora l'idrossido di nichelio*. Ciò significa che nella soluzione del complesso

$$Ni(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4NH_3 \qquad K_i = \frac{[Ni^{2+}]\,[NH_3]^4}{[Ni(NH_3)_4^{2+}]} = 4{,}8\cdot10^{-8}$$

la concentrazione dello ione Ni^{2+} non complessato *è ancora sufficiente* per raggiungere il prodotto di solubilità di $Ni(OH)_2$.
c) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di cobalto cloruro $CoCl_2$, precipita l'idrossido di cobalto $Co(OH)_2$, avente prodotto di solubilità piuttosto basso ($K_s = 1{,}9\cdot10^{-16}$).
d) Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di esamminocobalto(II) cloruro $Co(NH_3)_6Cl_2$, *l'idrossido di cobalto non precipita*. Ciò significa che il complesso ammoniacale del cobalto è più stabile di quello del nichelio; infatti

$$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3 \qquad K_i = \frac{[Co^{2+}]\,[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = 2{,}2\cdot10^{-34}$$

Come vede, la costante di instabilità è notevolmente più bassa di quella del complesso con il nichelio, per cui la piccolissima concentrazione degli ioni Co^{2+} *non è più sufficiente* per raggiungere il prodotto di solubilità di $Co(OH)_2$.

25.7. Mascheramento

D. Si definisce *agente mascherante* una sostanza capace di formare complessi con un determinato ione, tanto stabili da impedire la

precipitazione di un sale di quello ione. Negli esempi fatti, l'ammoniaca maschera il cobalto ma non il nichelio.

Esempio. Nel lavaggio di un tessuto con saponi (sali di sodio di acidi grassi superiori, formula generale RCOONa) quando si usa un'acqua dura (contenente Ca^{2+} e Mg^{2+}) precipitano, anche sul tessuto, i saponi di calcio $(RCOO)_2Ca$ e magnesio $(RCOO)_2Mg$., provocando non pochi inconvenienti. Eseguendo il lavaggio in presenza di un agente mascherante (es: polimetafosfati, EDTA) gli ioni calcio e magnesio vengono complessati e la loro concentrazione residua non è più sufficiente per raggiungere i prodotti di solubilità dei loro saponi, che non precipitano.

In due recipienti contenenti ciascuno 1 l di soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato $Ag(NH_3)_2NO_3$ (per $Ag(NH_3)^+$, $K_i = 9\cdot10^{-8}$) e 1 mol/l di ammoniaca si aggiungono rispettivamente 10^{-5} mol di KBr e 10^{-5} mol di KI. Per AgBr, $K_s = 6\cdot10^{-13}$ e per AgI, $K_s = 1{,}1\cdot10^{-16}$. Precipitano o meno AgBr e AgI?

R.

	$Ag(NH_3)_2^+$	Ag^+	$2NH_3$
all'inizio	0,1	0	1
variazioni	- x	+ x	+ 2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	1 + 2x

Approssimando:

$$\frac{x \times 1^2}{0{,}1} = 9\cdot10^{-8} \qquad x = [Ag^+] = 9\cdot10^{-9}$$

a) Dalla concentrazione di Ag^+ e dal prodotto di solubilità di AgBr e si può calcolare la concentrazione dello ione bromuro necessaria per la precipitazione

$10^{-9} \times [Br^-] = 6\cdot10^{-13}$ $\qquad [Br^-] = 6\cdot10^{-13} / 9\cdot10^{-9} = 6{,}6\cdot10^{-5}$ mol/l

Le 10^{-5} mol/l di KBr sono sufficienti per la precipitazione di AgBr.

$10^{-9} \times [I^-] = 1{,}1\ 10^{-16}$ $\qquad [I^-] = 1{,}1\ 10^{-16} / 9\ 10^{-9} = 1{,}2\ 10^{-8}$ mol/l

Le 10^{-5} mol/l di KI non sono sufficienti per la precipitazione di AgI.

25.8. Titolazioni chelometriche

D. Si realizzano facendo gocciolare da una buretta una soluzione di EDTA-Na_2 (o chelanti simili) a titolo noto in un campione di soluzione di un catione non alcalino di cui si vuole conoscere la concentrazione; il punto di equivalenza è indicato da particolari *indicatori chelometrici*. Sono questi coloranti organici in grado di formare con i cationi complessi colorati (detti *lacche*), aventi colore diverso.

Esempio. Uno degli indicatori chelometrici più usati è il *nero eriocromo T*; in soluzione acquosa è blu e forma lacche rosse con i cationi. Quando si titola una soluzione di un catione in presenza di nero eriocromo T (colore rosso), al punto di equivalenza tutto il catione è complessato dall'EDTA e compare il color blu dell'indicatore.

Il rapporto EDTA : catione è sempre 1:1 poichè non dipende dalla carica elettrica del catione.

Esempio. In tre recipienti contenenti ciascuno 10 ml di calcio cloruro 0,01 M si aggiungono rispettivamente a) 2 ml di EDTA 0,01 M; b) 4 ml di EDTA 0,01 M; c) 10 ml di EDTA 0,01 M. Per il complesso EDTA-Ca, $K_i = 10^{-10}$. Calcoliamo il p*Ca* (*pCa* = colg [Ca^{2+}]) nei tre casi.

I 1 ml di $CaCl_2$ vi sono $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}.

a) Dopo l' aggiunta di 2 ml di EDTA 0,01 M gli 8 ml di $CaCl_2$ rimasti contengono $8 \cdot 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}, ora diluiti in 10 + 2 = 12 ml di soluzione, per cui

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{12 \text{ ml}} = 6{,}7 \; 10^{-3} \text{ mol/l } Ca^{2+} \qquad pCa = 3 - \lg 6{,}7 = 2{,}17$$

b) Dopo l'aggiunta di 4 ml di EDTA 0,01 M i 6 ml di $CaCl_2$ rimasti contengono $6 \cdot 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}, ora diluiti in 10 + 4 = 14 ml. La concentrazione diventa $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ca^{2+,}$ da cui $pCa = 3 - \lg 4{,}3 = 2{,}4$.

c) Dopo l'aggiunta di 10 ml di EDTA 0,01 M (quantità stechiometrica) il calcio dovrebbe essere totalmente complessato ma in realtà si stabilisce l'equilibrio

$$\frac{[EDTA]\,[Ca^{2+}]}{[EDTA\text{-}Ca]} = 10^{-10} \qquad [EDTA] = [Ca^{2+}]$$

da cui è possibile calcolare $[Ca^{2+}]$ ricordando che si sono formate $10 \cdot 10^{-5}$ mol di EDTA-Ca, ora diluite in 20 ml di soluzione, per cui

$$1000 \text{ ml} \; \frac{10 \times 10^{-5} \text{ mol}}{20 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l di EDTA-Ca}$$

Di conseguenza:

$$\frac{x^2}{5 \cdot 10^{-5}} = 10^{-10} \qquad x = \sqrt{5 \cdot 10^{-15}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l } Ca^{2+} \qquad pCa = 7 - \lg 7 = 6{,}2$$

Come vede, al punto di equivalenza, si ha una brusca impennata del p*Ca* , in analogia a quanto si è visto nelle titolazioni acido-base.

25.9. Sali e acidi idrati

R. Come si spiega la presenza di acqua, liquida alla temperatura ambiente, nei cristalli di molti sali e acidi?

D. Il fenomeno è dovuto alla formazione di *aquocomplessi* e allo stabilirsi di legami idrogeno ma di solito le formule si scrivono separando con un punto la formula del sale, o dell'acido, da quella dell'acqua. Si considerano cioè come sali o acidi *idrati*.

Esempi. a) Il minerale gesso è calcio solfato diidrato, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.
b) il sodio tiosolfato usato in fotografia è il sale pentaidrato $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$,
c) l'alluminio solfato del commercio è il decaoctaidrato, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.
d) Il sodio carbonato si trova in commercio tanto allo stato anidro (Na_2CO_3, *soda Solvay*) quanto come sale decaidrato, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (*soda cristalli*).
e) L'acido ossalico usato nei laboratori è un acido diidrato, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.
f) Gli *allumi* sono solfati doppi di un catione alcalino (Na^+, K^+ e anche NH_4^+) e di un catione trivalente (Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}) cristallizzati con dodici molecole di acqua cioè dodecaidrati. Così ad esempio, l *'allume di cromo* usato nella concia delle pelli è cromo(III) e potassio solfato tetracosaidrato, $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Un altro esempio. Quando si evapora una soluzione di rame solfato, si separano cristalli azzurri contenenti, per ogni formula di $CuSO_4$, quattro molecole di acqua, coordinate dallo ione Cu^{2+} nel complesso $Cu(H_2O)_4^{2+}$, lo ione tetraaquorame(II), di colore azzurro. Una quinta molecola di acqua è unita da un legame idrogeno. La formula del rame solfato cristallizzato è quindi $Cu(H_2O)_4SO_4 \cdot H_2O$. Infatti, per riscaldamento a 100 °C, si allontanano quattro molecole di acqua allo stato di vapore; soltanto ad una temperatura superiore a 200 °C si allontana anche la quinta molecola di acqua e rimane come residuo rame solfato anidro $CuSO_4$, bianco.

R. Ho letto che il gesso da presa è calcio solfato semiidrato: esistono forse «mezze molecole» di acqua?

D. Ovviamente no. Nel gesso da presa una molecola di acqua è coordinata da due molecole di calcio solfato: $2CaSO_4 \cdot H_2O$, ovvero $CaSO_4 \cdot ½H_2O$.

Il nitrato di litio x-idrato contiene il 56,1 % m/m di $LiNO_3$ (M = 68,9) Trovi la formula.

R. Indicando con *x* i grammi di acqua uniti ad 1 mol di sale anidro si può impostare la proporzione

100 g : 56,1 g = ($LiNO_3$ + *x*) : $LiNO_3$ ovvero 100 : 56 = (68,9 + *x*) : 68,9
x = 53,9 g H_2O 53,9 g / 18 ≈ 3 mol H_2O
La formula del sale idrato è $LiNO_3 \cdot 3H_2O$.

D. Scriva le formule dei seguenti sali idrati: a) rame(II) solfato pentaidrato. b) magnesio solfato eptaidrato (*sale inglese*). c) Ferro(II) e ammonio solfato esaidrato (*sale di Mohr*). d) ferro(III) e ammonio solfato tetracosaidrato (*allume ferrico ammonico*).

R. a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ b) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ c) $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$
d) $Al_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ovvero $AlNH_4(SO_4) \cdot 12H_2O$.

R. Nei mercatini si possono trovare statuine kitsch, ora azzurre ora rosa. A che cosa sono dovuti i cambiamenti di colore?

D. Il gesso delle statuine è imbevuto con una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro. Il colore azzurro è dovuto all' anione complesso tetraclorocobaltato(II), $CoCl_4^{2-}$; il colore rosa è dovuto ad un altro

complesso, il catione esaaquocobalto(II), $Co(H_2O)_6^{2+}$, che si forma dal primo per reazione con sei molecole di acqua. Le statuine funzionano quindi da indicatori delle variazioni dell' umidità dell'aria. Servono allo scopo anche semplici strisce di carta da filtro, passate in una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro e lasciate essiccare all'aria.

25.10. Geometria dei complessi

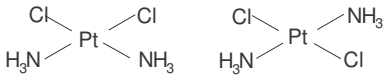
D. La struttura elettronica di un complesso si ricava applicando le stesse regole viste per le molecole e gli ioni polinucleari.

Tab 25.4. Geometria di alcune molecole e ioni complessi (X = alogeni).

lineare	$Ag(NH_3)_2^+$ $Ag(CN)_2^-$ $Cu(CN)_2^-$
planare quadrata	$AuCl_4^-$ $Cu(H_2O)_4^{2+}$ $Ni(CN)_4^{2-}$ $PtCl_4^{2-}$ $Pt(NH_3)_4^{2+}$
tetraedrica	AlX_4^- BF_4^- BeF_4^{2-} $Cu(CN)_4^{3-}$ $Ni(CO)_4$ $Zn(CN)_4^{2-}$ $Zn(NH_3)_4^{2+}$
ottaedrica	$Al(H_2O)_6^{3+}$ $Co(NO_2)_6^{3-}$ $Cr(NH_3)_6^{3+}$ $Fe(CN)_6^{3-}$ SiF_6^{2-} $Sn(OH)_6^{2-}$ $SnCl_6^{2-}$ $Pb(OH)_6^{2-}$

D. Gli isomeri geometrici sono due strutture (*cis* e *trans*) assunte da una molecola per la diversa collocazione nello spazio degli atomi che la compongono. Per questo motivo i due isomeri hanno proprietà fisiche e chimiche diverse. L'isomeria geometrica, frequente in chimica organica, nei complessi si presenta quando ad un coordinatore sono uniti leganti diversi. L'isomero *cis* (dal lat. *cis*, di qua da) è quello in cui due sostituenti uguali sono orientati dalla stessa parte; nell'isomero *trans* (dal lat. *trans*, al di là) i due sostituenti uguali sono opposti.

Esempio. Configurazioni *cis* e *trans* del catione diamminodicloroplatino(IV)



cis trans

(non è indicata la carica elettrica 2+)

26. OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

26.1. Ossidazione

D. L'ossidazione è' una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento aumenta.

Esempi di ossidazioni. a) Il ferro, Fe, passa in soluzione come ione ferro(II), Fe^{2+}.
b) Lo ione ferro(II), Fe^{2+}, diventa ione ferro(III), Fe^{3+}.
c) Lo ione solfuro, S^{2-}, diventa un atomo di zolfo, S.
d) Lo ione cromo, Cr^{3+}, diventa ione cromato, CrO_4^{2-} (in cui il numero di ossidazione del cromo è + 6).
e) L'ammoniaca, NH_3 , diventa ossido di azoto, NO (il numero di ossidazione dell'azoto aumenta da - 3 a + 2).

Risponda ai QSM. 1) Quando l'anione cloruro diventa cloro: a) Avviene una ossidazione. b) Non avviene una ossidazione.
2) Quando lo ione cromato CrO_4^{2-} diventa ione dicromato $Cr_2O_7^{2-}$: a) Avviene una ossidazione. b) Non avviene una ossidazione.
3) Nella reazione $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$: a) Avviene una ossidazione. b) Non si verifica ossidazione.

R. 1) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del cloro sale da – 1 a 0. .
2) La risposta è b) perché il numero di ossidazione del cromo (+6) non varia.
3) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del rame sale a 0 a +2.

26.2. Riduzione

D. La *riduzione* è una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento diminuisce.

➔ *Esempi di riduzion*i. a) Lo ione stagno(IV), Sn^{4+}, diventa ione stagno(II), Sn^{2+}.
b) L'acido nitrico, HNO_3 , sviluppa ossido di azoto, NO (il numero di ossidazione dell'azoto diminuisce da + 5 a + 2).

Risponda ai QSM. 1) Quando una molecola di cloro, Cl_2, diventa ione cloruro, Cl^-: a) Avviene una riduzione. b) Avviene una ossidazione.
2) Quando lo ione permanganato, MnO_4^- , diventa ione manganese, Mn^{2+} : a) Avviene una ossidazione. b) Avviene una riduzione.

3) Quando l'alluminio reagisce con lo zolfo secondo la reazione $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$: a) Avviene una ossidazione. b) Avviene una riduzione. c) Avvengono una ossidazione e una riduzione. d) Non avvengono nè ossidazione nè riduzione.
4) Indichi in quali delle seguenti reazioni avvengono ossidazioni e riduzioni:
a) $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$.
b) $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$.
c) $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_4$.
d) $2CuI_2 \rightarrow 2Cu + I_2$.
e) $AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$.
f) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$.

R. 1) La risposta è a) perché il numero di ossidazione del cloro scende da 0 a – 1.
2) La risposta è b) perchè il numero di ossidazione del manganese passa da + 7 a +2.
3) La risposta è c) perché il numero di ossidazione dell'alluminio dale da 0 a + 3 e quello dello solfo scende da 0 a – 2.
4) a) Sì. b) No. c) No. d) Sì. e) No. f) No.

26.3. Ossidanti e riducenti

D. Un *ossidante* (ox) è una sostanza capace di *acquistare* elettroni da un riducente.

Un *riducente* (red) è una sostanza capace di *cedere* elettroni ad un ossidante.

Le ricordo che l'atomo di un elemento, quando acquista elettroni, diventa un anione mentre quando cede elettroni diventa un catione. Attenzione, quindi: i *segni negativi* in apice nella formula dell'anione indicano le presenza di elettroni *in più* di quelli posseduti dall'atomo neutro; i *segni positivi* elettroni *in meno*. Un po'come quando fu indetto il referendum abrogativo sul divorzio: chi era per il divorzio doveva votare NO e chi era contro votare SI.

Esempi di ossidanti. a) Un atomo di zolfo, S, è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa ione solfuro, S^{2-} .
b) Lo ione ferro(III), Fe^{3+}, è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa ione ferro(II), Fe^{2+}.
c) Lo ione ferro(II), Fe^{2+}, è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa un atomo di ferro, Fe.

d) L'anione complesso esacianoferrato(III), $Fe(CN)_6^{3-}$ è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa anioneione esacianoferrato(II), $Fe(CN)_6^{4-}$.

Esempi di riducenti. a) Lo ione solfuro, S^{2-} , è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa un atomo di zolfo , S.
b) Un atomo di ferro, Fe, è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa ione ferro(II), Fe^{2+}.
c) Lo ione ferro(II), Fe^{2+}, è un riducente quando, cedendo un elettrone, diventa ione ferro(III), Fe^{3+}.

D. Risponda ai QSM. 1) Quando da una molecola di cloro, Cl_2, si formano due ioni cloruro, Cl^-: a) Il cloro acquista due elettroni agendo da ossidante.
b) Il cloro cede due elettroni agendo da riducente. c) Il cloro acquista due elettroni agendo da riducente. d) Il cloro cede due elettroni agendo da ossidante.
2). Quando uno ione alluminio, Al^{3+}, diventa un atomo di alluminio, Al: a) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da ossidante. b) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da riducente. c) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da riducente. d) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da ossidante.
3) Nella reazione $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$: a) L'alluminio agisce da ossidante. b) L'alluminio agisce da riducente.

R. 1). La risposta è a) perché $Cl_2 + 2e \rightarrow Cl^-$.
2) La risposta è c) perché al $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$.
3) La risposta è b) perché $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$.

D. Quando un ossidante ossida acquistando elettroni, *si* riduce.
Quando un riducente riduce cedendo elettroni, *si* ossida.

Esempi. a) In una reazione uno ione bromuro, Br^-, diventa un atomo di bromo., Br. Lo ione bromuro cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida.
b) In una reazione uno ione zinco Zn^{2+} diventa un atomo di zinco, Zn. Lo ione zinco acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce.

Risponda ai QSM. 1) In una reazione, da una molecola di iodio, I_2, si formano due ioni ioduro, I^-: a) Lo iodio acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce. b) Lo iodio cede due elettroni, agisce da riducente e si ossida.
2) Lo ione titanio(III), Ti^{3+}, in una reazione, diventa ione titanio(IV), Ti^{4+}: a) Lo ione titanio(III) cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida. b) Lo ione titanio(III) acquista un elettrone, agisce da ossidante e si riduce.
3) Nella reazione $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$: a) Lo zolfo si ossida. b) Lo zolfo si riduce.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è a). 3) La risposta è b).

D. Ricordo che i miei studenti, a questo punto, incontravano alcune difficoltà «linguistiche». Per superarle facevo questo esempio:

Un macellaio macella? Sì, fa il suo mestiere come un ossidante ossida e un riducente riduce.

Un macellaio *si* macella? No, come un ossidante non *si* ossida e un riducente non *si* riduce.

26.4. Semireazioni redox

D. Per indicare quando un riducente RED cede elettroni si scrive la semireazione redox

$$RED \rightarrow ox + e$$

Per indicare quando un ossidante OX acquista elettroni si scrive la semireazione redox

$$OX + e \rightarrow red$$

Per il momento, non ci interessano a chi il riducente cede elettroni e da chi l'ossidante li riceve. Leggiamo le semireazioni soprascritte in senso contrario: si nota subito che, quando alla sinistra della freccia vi è un ossidante, alla destra vi è un riducente, e viceversa.

L'ossidante e il riducente di una semireazione di ossidazione o di riduzione costituiscono una *coppia redox*

$$OX + e \rightleftharpoons RED$$

Ogni coppia è caratterizzata da un *potenziale normale redox* (torneremo sull'argomento) i cui valori, positivi o negativi, espressi in volt, sono stati misurati per confronto con la *coppia redox standard*

$$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$$

a cui si attribuito per convenzione potenziale redox normale uguale a zero (tabb. 26/1, 26/2, 26/3).

Esempi di coppie redox:

$Cu^{2+} + 2\,e \rightleftharpoons Cu$ $\quad$ $Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$ $\quad$ $Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e$

ox *red* $\quad$ *ox* *red* $\quad$ *red* *ox*

Nelle seguenti reazioni redox, disponga gli elettroni nella posizione giusta a sinistra o a destra della doppia freccia: a) Cu^{2+} / Cu^{+}; b) Cr^{2+} / Cr^{3+} ; c) $2CO_2$ / $C_2O_4^{2-}$; d) MnO_4^- / MnO_4^{2-} .

R. a) $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$ $\quad$ b) $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e$

c) $2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$ $\quad$ d) $MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$

Tab. 26/1. Potenziali redox normali di alcune coppie catione/metallo.

V	
+ 1,42	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$
+ 1,20	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$
+ 0,92	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$
+ 0,85	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$
+ 0,80	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$
+ 0,52	$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu$
+ 0,35	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$
+ 0,29	$Ge^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ge$
0,00	$2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2$
- 0,02	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$
- 0,13	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$
- 0,14	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$
- 0,23	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$
- 0,28	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$
- 0,34	$In^{2+} + 2e \rightleftharpoons In$
- 0,34	$Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$
- 0,40	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$
- 0,41	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$
- 0,74	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$
- 0,76	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$
- 0,91	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$
- 1,03	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$
- 1,63	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$
- 1,71	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$

- 1,80	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$
- 1,97	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$
- 2,12	$Sc^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sc$
- 2,36	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$
- 2,48	$Ce^{+} + e \rightleftharpoons Ce$
- 2,52	$La^{3+} + 3e \rightleftharpoons La$
- 2,71	$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$
- 2,87	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$
- 2,89	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$
- 2.90	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$
- 2,92	$Cs^{+} + e \rightleftharpoons Cs$
- 2,92	$Rb^{+} + e \rightleftharpoons Rb$
- 2,92	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$
- 3,04	$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$

Tab. 26/2. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione acida.

V	
+ 2,87	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$
+ 2,07	$O_3 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + H_2O$
+ 2,0	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,67	$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$
+ 1,49	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
+ 1,46	$PbO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$
+ 1,44	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$
+ 1,36	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
+ 1,23	$O_2 + 4e + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,2	$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
+ 1,06	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$
+ 0,96	$NO_3^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons NO + 2H_2O$
+ 0,94	$NO_3^- + 2e + 3H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H2O$
+ 0,77	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$
+ 0,69	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
+ 0,68	$O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$
+ 0,53	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$
+ 0,20	$SO_4^{2-} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$
+ 0,16	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$
+ 0,15	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$
+ 0,14	$S + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$
+ 0,06	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$
- 0,41	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$
- 0,49	$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$

Tab. 26/3. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione basica.

V	
+ 1,24	$O_3 + 2e + H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$
+ 0,90	$ClO^- + 2e + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$
+ 0,58	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$
+ 0,56	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$
+ 0,40	$O_2 + 4e + H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$
- 0,12	$CrO_4^{2-} + 3e + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$
- 0,51	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$
- 0,92	$SO_4^{2-} + 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$

26.5. Forza redox

D. Un ossidante e un riducente sono *forti* quando posseggono grande tendenza rispettivamente ad acquistare o cedere elettroni; sono *deboli* nel caso contrario.

Per convenzione, i Manuali riportano le coppie redox con l'ossidante a sinistra e il riducente a destra della freccia. Sempre per convenzione, le coppie sono elencate in ordine decrescente di forza ossidante, quindi in ordine crescente di forza riducente.

In una coppia redox, quando OX è forte, RED è debole, e viceversa.

Esempio. a) Nella tab. 26/2. la prima posizione della coppia $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ informa che il fluoro è il più forte degli ossidanti elencati, avendo grandissima tendenza ad acquistare elettroni diventando ione fluoruro, riducente debolissimo.

b) Nella tab. 26/1. l'ultima posizione della coppia $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ informa che il litio è il più forte riducente tra i metalli elencati, avendo grandissima tendenza a cedere un elettrone iventando ione litio, ossidante debolissimo.

Risponda: Il potenziale redox della coppia Fe^{2+} / Fe è: a) + 0,409 V. b) - 0,409.

R. 1) La risposta è b).

D. Si è mai chiesto perché, in natura, in natura, è più frequente trovare l'oro allo stato libero piuttosto che sotto forma di composti? Perchè il potenziale redox della coppia Au^+/Au è alto, + 1,68 V; l'oro è un debolissimo riducente e ha pochissima tendenza a cedere elettroni diventando ione oro.

Ora mi dica: in natura, è più frequente trovare dei fluoruri piuttosto che fluoro elementare?

R. E' più frequente trovare dei fluoruri perchè il potenziale redox della coppia $F_2/2F^-$ è alto, + 2,87 V; il fluoro è un forte ossidante e possiede una grande tendenza a cedere elettroni diventando ione fluoruro.

D. L'ossigeno è un forte ossidante? Troverà la risposta nelle tabb. 26/2 e 26/3.

R. No. Il potenziale redox della coppia O_2/H_2O è + 1,2 V in soluzione acida e + 0,4 V in soluzione basica. Sono ossidanti molto più forti dell'ossigeno l'ozono, il perossido di idrogeno, lo ione permanganato e altri.

Perchè l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione atmosferica?

D. Noto che ha consultato la tab. 26/1. Il potenziale redox della coppia Al^{3+}/Al (- 1,71 V) è molto più basso di quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), quindi l'alluminio è più ossidabile del ferro. Eppure, l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione perchè si ricopre spontaneamente di un leggero strato compatto di ossido, poco poroso, che protegge il metallo sottostante. Il fenomeno, detto passivazione, non si verifica per la ruggine del ferro.

26.6. Ossidoriduzione: un gioco di coppie

D. L'*ossidoriduzione* è' una reazione *di trasferimento di elettroni* da un riducente *RED* ad un ossidante *OX*, con formazione di un altro riducente *red* e di un altro ossidante *ox*.

E' opportuno considerare l'ossidoriduzione come la somma algebrica di due semireazioni, una scritta nella direzione in cui RED cede elettroni e l'altra nella direzione in cui OX li acquista

$$RED \rightleftharpoons ox + e$$

$$OX + e \rightleftharpoons red$$

RED + OX ⇌ ox + red

Noti l'analogia con la protolisi.

Esempio. Lo stagno(II) cloruro reagisce con il ferro(III) cloruro formando ferro(II) cloruro e stagno(IV) cloruro. L'anione Cl^- è soltanto «spettatore» per cui

$$(Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e)$$

$$2 (Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+})$$

$$\underset{RED}{Sn^{2+}} + \underset{OX}{2Fe^{3+}} \rightarrow \underset{ox}{Sn^{4+}} + \underset{red}{2Fe^{2+}}$$

ovvero $SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$

Risponda ai QSM. 1) La reazione $K_4Fe(CN)_6 + ½\ Cl_2 \rightarrow K_3Fe(CN)_6 + KCl$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

2) La reazione $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

3) La reazione $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.

4) Scriva, sommi e bilanci le semireazioni della reazione (non bilanciata) $Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + NaI$. Il catione sodio è soltanto spettatore.

R. 1) La risposta è a).

2) La risposta è b) perché non varia il numero di ossidazione di nessun elemento coinvolto.

3) La risposta è a).

4) $2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$

D. Risponda: E' possibile sterilizzare gli strumenti chirurgici di acciaio con l'antisettico mercurio(II) cloruro?

R. Direi di no, avendo la coppia Hg^{2+}/Hg un potenziale redox (+ 0,85 V) superiore a quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), gli strumenti si ricoprirebbero di mercurio metallico: $Hg^{2+} + Fe \rightarrow Hg + Fe^{2+}$.

D. Sì, in una forma finemente suddivisa, nerastra.

Una reazione di ossidoriduzione è possibile soltanto quando il potenziale redox della coppia a cui appartiene l'ossidante è superiore a quello della coppia a cui appartiene il riducente. In altri termini, il RED di una coppia tende a cedere elettroni all'OX di una coppia avente potenziale redox più alto, e non viceversa.

Esempio. Consideri le coppie redox Cu^{2+}/Cu e Zn^{2+}/Zn della tab. 26.1. I due ossidanti sono gli ioni rame e zinco, i due riducenti sono i metalli rame e zinco. Quando si immerge un granello di zinco in una soluzione di un sale di rame, la superficie del granello diventa rossastra perchè lo zinco, appartenente alla coppia avente potenziale redox più basso, agisce da riducente cedendo elettroni allo ione rame, l'ossidante della coppia avente potenziale più alto

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ - 0,76 V

$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu$ + 0,34 V

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

red ox ox red

Immergendo una lastrina di rame nella soluzione di un sale di zinco non avviene nessuna reazione.

Un altro esempio. La reazione tra iodio e sodio cloruro ($I_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaI + Cl_2$), *ineccepibile ... sulla carta*, *non può avvenire* perchè sarebbe lo iodio ad agire da ossidante acquistando elettroni dallo ione cloruro. I potenziali redox delle due coppie in gioco sono infatti, per $I_2/2I^-$, + 0,35 V e per $Cl_2/2Cl^-$, 1,36 V.

Risponda ai QSM. 1) La reazione $FeCl_3 + TiCl_3 \rightarrow FeCl_2 + TiCl_4$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.
2) La reazione $Cl_2 + 2NaF \rightarrow 2NaCl + F_2$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.
3) La reazione $Ni + 2AgNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2Ag$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è b). 3) La risposta è a).

26.7. Attacco acido dei metalli comuni

D. I *metalli comuni,* elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziale negativo (tab 26.1.), sono attaccati dagli acidi comuni

(acido cloridrico, acido solforico dil., acido fosforico, acido acetico, ecc.).

Le soluzioni acquose diluite degli acidi contengono lo ione idronio H_3O^+ ma possono considerarsi, per semplificare, soluzioni dello ione H^+. In questi casi il riducente è il metallo mentre l'ossidante è lo ione H^+ dell'acido.

Esempio. Lo zinco è attaccato dall'acido cloridrico, dall'acido solforico dil. e da molti altri acidi perchè il potenziale redox della coppia Zn^{2+}/Zn è inferiore a quello della coppia $2H^+/H_2$

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + e \qquad -0{,}76\ V$$
$$2H^+ + e \rightleftharpoons H_2 \qquad 0\ V$$
$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$$

ovvero $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

Risponda al QSM: La reazione $Hg + 2HCl \rightarrow HgCl_2 + H_2$: a) Avviene spontaneamente. b) Non avviene spontaneamente.

R. La risposta è b) essendo il mercurio un metallo nobile.

D. Scriva e sommi le due semireazioni relative alla reazione tra alluminio e acido solforico dil.

R.
$$2\,(\,Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e\,) \qquad -1{,}71\ V$$
$$3\,(\,2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2\,) \qquad 0\ V$$
$$\underset{\text{red}}{2Al} + \underset{\text{ox}}{6H^+} \rightarrow \underset{\text{ox}}{2Al^{3+}} + \underset{\text{red}}{3H_2}$$

ovvero $Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

26.8. Ossidoriduzione in soluzione acida

D. Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O_2), sono «appesantite» dalla presenza, *in soluzione acida*, di ioni H^+ e molecole di acqua. Le semireazioni diventano

$$ox + e + H^+ \rightleftharpoons red + H_2O$$

Si ricordi, quindi: in soluzione acida, insieme a *ox* vi sono ioni H^+ e insieme a *red* molecole di acqua.

Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima gli atomi e poi le cariche elettriche.

Esempio 1. Lo ione bromato, BrO_3^-, in soluzione acida, ossida riducendosi a ione bromuro, Br^-. Ovviamente, scrivere $BrO_3^- + e \rightarrow Br^-$ non significa nulla. Alla reazione partecipano ioni H^+ dell'acido insieme all'ossidante e molecole di H_2O insieme al riducente; lo ione H^+ si unisce all'ossigeno formando acqua

$$BrO_3^- + H^+ + e \rightarrow Br^- + H_2O$$

Bilanciamento degli atomi:

$$BrO_3^- + 6H^+ + e \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

Bilanciamento delle cariche elettriche. Le cariche negative dello ione bromato a sinistra della freccia e quello dello ione bromuro a destra si compensano. Rimangono 6 cariche positive che devono essere bilanciate da 6 elettroni

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

Esempio 2. Lo ione manganese, Mn^{2+}, in soluzione acida, può essere ossidato a ione permanganato, MnO_4^-. Inserendo H_2O con il riducente e H^+ con l'ossidante si ha

$$Mn^{2+} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + H^+ + e$$

Bilanciamento degli atomi:

$$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + e$$

Bilanciamento delle cariche elettriche. Vi sono 2 cariche positive a sinistra della freccia e 8 - 1 = 7 cariche positive a destra: gli elettroni in gioco sono 5

$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e$

Risponda ai QSM**:** 1) La reazione $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$: a) E' una ossidoriduzione. b) Non è una ossidoriduzione.
2) Scorra la tab 26.2. Il perossido di idrogeno H_2O_2: a) E' un ossidante? b) E' un riducente?
3) Nella reazione $K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + 3I_2$: a) Il riducente è il potassio ioduro. b) Il riducente è l'acido cloridrico.
4) Scriva e sommi le semireazioni relative alla reazione, in soluzione acida, tra acido solfidrico e perossido di idrogeno che conduce alla formazione di acido solforico.

R. 1) La risposta è b). 2) Le risposte sono a) e b). 3) La risposta è a).
4) $4 (H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O)$

$H_2S + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8H^+ + 8e$

$4H_2O_2 + H_2S \rightarrow H_2SO_4 + 4H_2O$

R. Acqua ossigenata e perossido di idrogeno sono sinonimi?

D. Il *perossido di idrogeno* H_2O_2, composto pericolosissimo, usato come propellente per missili, è uno dei tanti perossocomposti, caratterizzati dalla presenza di un aggruppamento perossidico —O—O—. Altri perossocomposti, come ad esempio il perossido di sodio Na_2O_2, contengono lo ione perossido O_2^{2-}.

L' *acqua ossigenata* è una soluzione acquosa di perossido di idrogeno. Si usa esprimere la concentrazione dell'acqua ossigenata, oltre che in % m/V o in g/l di H_2O_2, anche in volumi di ossigeno sviluppati da un volume di soluzione. L'acqua ossigenata FU è a 12 volumi; le soluzioni diluite di acqua ossigenata usate nei laboratori chimici si preparano diluendo l'acqua ossigenata del commercio, a 120 volumi, corrosiva.

R. Il percloroetano, il percianoetilene, l' acido perfluoroacetico e i perfosfati sono perossocomposti?

D. No, non contenendo aggruppamenti —O—O— o ioni O_2^{2-}. Il prefisso *per-* (non ammesso dalla IUPAC anche come abbreviativo di *perosso-*) è in questi casi una contrazione di *iper-* (dal greco *hypér*, sopra),

in contrapposizione con *ipo-* (dal greco *hypó*, sotto). Per inciso, il sodio iposolfito (o tiosolfato) è chiamato, negli USA, con il solo prefisso: *hypo*.

Per i primi tre composti i termini corretti sono rispettivamente esacloroetano, $Cl_3C—CCl_3$; tetracianoetene, $(CN)_2C=C(CN)_2$ e acido trifluoroacetico, CF_3COOH. I *perfosfati* sono fertilizzanti contenenti calcio diidrogenofosfato e calcio idrogenofosfato, ottenuti per azione dell'acido solforico sulle fosforiti.

26.9. Ossidoriduzione in soluzione basica

D. Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O_2), in *soluzione basica* sono «appesantite» dalla presenza di ioni OH^- e molecole di acqua. Le semireazioni diventano

$$ox + e + H_2O \rightleftharpoons red + OH^-$$

Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima le cariche elettriche (utilizzando i numeri di ossidazione degli elementi coinvolti) e poi gli atomi.

Esempio 1. Lo ione arseniato ossida, in soluzione basica, riducendosi a ione metaarsenito. Inserendo H_2O con l'ossidante e OH^- con il riducente si ha

$$AsO_4^{3-} + e + H_2O \rightarrow AsO_2^- + OH^-$$

Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione dell'arsenico diminuisce da + 5 e + 3; sono i gioco 2 elettroni:

$$AsO_4^{3-} + 2e + H_2O \rightarrow AsO_2^- + OH^-$$

Bilanciamento degli atomi:

$$AsO_4^{3-} + 2e + 2H_2O \rightarrow AsO_2^- + 4OH^-$$

Esempio 2. Lo ione cromo(III) può essere ossidato, in soluzione basica, a ione cromato. Inserendo OH^- con il riducente e H_2O con l'ossidante si ha

$Cr^{3+} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O + e$

Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione del cromo aumenta da + 3 a + 6; sono in gioco 3 elettroni

$Cr^{3+} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O + 3e$

Bilanciamento degli atomi:

$Cr^{3+} + 8OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e$

Risponda ai QSM: 1) Nella semireazione $SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e$: a) Lo ione solfito è il riducente. b) Lo ione solfito è l'ossidante.
2) Nella reazione $H_2O_2 + 2Cr^{3+} + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$, il perossido di idrogeno: a) Si ossida. b) Si riduce.
3) Nella reazione $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$, il perossido di idrogeno: a) E' l' ossidante. b) E' il riducente.
4) Scriva e sommi le semireazioni tra lo ione solfuro e l'ossigeno, in soluzione basica, in cui si forma zolfo.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è b). 3) La risposta è b).
4) $2 (S^{2-} \rightarrow S + 2e)$
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

$2S^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2S + 4OH^-$

26.10 Impostazione delle ossidoriduzioni

D. Ricevuto il tema da svolgere, è consigliabile scrivere la reazione indicando gli ioni quando intervengono acidi, sali o idrossidi solubili e ignorare, in un primo tempo, tutte quelle sostanze in cui non si verificano variazioni del numero di ossidazione (molecole o ioni «spettatori»).

Esempio 1. Il potassio dicromato $K_2Cr_2O_7$, in soluzione acida per acido cloridrico, reagisce con potassio ioduro KI liberando iodio e riducendosi a ione cromo(III). Gli ioni potassio e cloruro sono quindi soltanto spettatori per cui la reazione è

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ + 1,33 V
$3 (I^- \rightarrow I_2 + 2e)$ + 0,53 V

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + I_2$

ovvero

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + I_2$

Esempio 2. L'idrossido di cromo, in soluzione basica per idrossido di sodio, viene ossidato, dal sodio ipoclorito, che si riduce a cloruro, a ione cromato. Lo ione sodio è quindi soltanto spettatore. La reazione è

$2\ (Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e\ )$
$3\ (ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-\ )$

$2Cr(OH)_3 + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 5H_2O + 3Cl^-$

ovvero

$2Cr(OH)_3 + 3NaClO + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 5H_2O + 3NaCl.$

R. Che cosa sono i candeggianti?

D. Sono ossidanti quali sodio ipoclorito, sodio clorito, acqua ossigenata, sodio perossoborato («perborato») ed altri meno comuni, o riducenti come sodio metabisolfito $Na_2S_2O_5$, sodio idrosolfito $Na_2S_2O_4$, sodio solfossilato-formaldeide, $NaHSO_2{\cdot}CH_2O{\cdot}2H_2O$, zinco solfossilato formaldeide $Zn(OH)HSO_2{\cdot}CH_2O$ ed altri meno comuni, in grado di distruggere la colorazione giallognola delle fibre tessili, della carta e di altri materiali. Il sodio ipoclorito (la familiare, economica candeggina, o varechina) è una soluzione a 3-4 % di sostanza attiva; soluzioni più diluite, vendute a peso d'oro, sono usate per sterilizzare i biberon.

R. E' vero che, nel lavaggio-candeggio in lavabiancheria, l'aggiunta di perborato è inutile?

D. Sì. I detergenti per bucato ne contengono già in alta percentuale. L'aggiunta di perborato (sodio perossoborato, $NaBO_3{\cdot}4H_2O$) non costituisce soltanto una spesa inutile ma contribuisce a danneggiare i

tessuti. Per inciso, il perborato agisce soltanto a temperature superiori a 60 °C.

R. Prima della comparsa delle penne correttrici, per cancellare uno scritto si usava la scolorina. Di che cosa si trattava?

D. La scolorina era costituita da due soluzioni; con la prima (potassio permanganato, ossidante), l'inchiostro veniva ossidato a sostanze incolori ma si formava una macchia bruna di diossido di manganese. Applicando la seconda soluzione (sodio idrogenosolfito, riducente), il diossido di manganese si riduceva a ione manganese incoloro.

26.11. Attacco acido dei metalli nobili

D. I *metalli nobili,* elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziali positivi, sono inattaccabili dagli acidi comuni. *Mercurio, argento e rame* sono però attaccati dall' *acido nitrico conc.,* che li ossida riducendosi ad ossido di azoto NO, gas incoloro (all'aria si ossida a diossido di azoto NO_2, rossastro). Anche l' *acido solforico conc.,* ad alta temperatura, ossida mercurio, argento e rame riducendosi a diossido di zolfo. L'*oro,* il *platino,* il palladio e altri metalli preziosi sono attaccati soltanto dall'*acqua regia*, per formazione di complessi.

R. L'oro attaccato dall'acquaragia? Mi sembra strano.

D. Me l'aspettavo. Anticamente, venivano definiti acque i liquidi e le soluzioni in genere.

L' *acqua regia* è una miscela 3:1 di acido cloridrico conc. e acido nitrico conc., così chiamata perchè attacca l'oro, il re dei metalli. Il re compare anche nei termini francese *eau régale* e tedesco *Königs-wasser*; inglesi e statunitensi usano il latino *aqua regia*.

L' *acqua ragia* o *trementina*, ora chiamata semplicemente *ragia*, è un prodotto totalmente diverso dall'acqua regia; è una miscela di terpeni e altre sostanze organiche, prodotta nella distillazione della resina di conifere. Il nome deriva infatti da latino *rasis*, resina. La *ragia minerale* (white spirit) è una frazione della distillazione del petrolio.

Esempio 1. Attacco dell'argento con acido nitrico conc.

$HNO_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$
$3 (Ag \rightarrow Ag^+ + e)$

$3Ag + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow 3Ag^+ + 2H_2O + NO$

ovvero $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO \uparrow$

Tab. 26/4. Antiche «acque».

acqua di barite	*soluzione acquosa di idrossido di bario*
acqua borica	*soluzione acquosa di acido borico*
acqua di bromo	*soluzione acquosa di bromo*
acqua di calce	*soluzione acquosa di idrossido di calcio*
acqua di cloro	*soluzione acquosa di cloro*
acqua di Colonia	*soluzione idroalcolica di essenze*
acqua epatica	*soluzione acquosa di acido solfidrico*
acquaforte	*acido nitrico*
acqua di Javel	*soluzione acquosa di sodio ipoclorito*
acqua di Labarraque	*soluzione aquosa di potassio ipoclorito*
acqua ossigenata	*soluzione acquosa di perossido di idrogeno*
acqua ragia	*trementina*
acqua regia	*acido cloridrico conc. + acido nitrico conc.*
acqua vegeto-minerale	*soluzione acquosa di piombo idrossoacetato*
acquaviti	*bevande aventi gradazione alcolica non inferiore a 40°*

Esempio 2. Quando si tratta potassio bromuro con acido fosforico si sviluppano vapori incolori di acido bromidrico: $3KBr + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3HBr$. Non è una reazione di ossidoriduzione. Sostituendo all'acido fosforico l'acido solforico conc. si sviluppa ancora acido bromidrico ma insieme a vapori rossi di bromo. Ciò si verifica perche' l'acido fosforico non è un ossidante mentre lo è l'acido solforico conc.

$H_2SO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$
$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e$

$H_2SO_4 + 2Br^- + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O + Br_2$

ovvero $2H_2SO_4 + 2NaBr \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 \uparrow + 2H_2O + Br_2 \uparrow$

Esempio 3. Attacco del platino con acqua regia: si forma il complesso esacloroplatinato(IV)

$4\ (\ HNO_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O\ )$
$3\ (\ Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4e\ )$
$3\ (\ Pt^{4+} + 6Cl^- \rightarrow PtCl_6^{2-}\ )$

$4HNO_3 + 3Pt + 18Cl^- \rightarrow 3PtCl_6^{2-} + 8H_2O + 4NO$

ovvero $3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2PtCl_6 + 8H_2O + 4NO\uparrow$

Scriva le reazioni: 1) Tra il rame e l'acido solforico conc. 2) Tra l'oro e l'acqua regia (si forma il complesso tetracloroaurato(III)).

R.

1) $H_2SO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$H_2SO_4 + Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O$

2) $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$
$Au^{3+} + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^-$

$NO_3^- + 4H^+ + Au + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 2H_2O + NO$

26.12. Dismutazione

D. Certe sostanze possono agire contemporaneamente come ossidanti e come riducenti. Questo fenomeno di *auto-ossidoriduzione* si chiama *dismutazione*. In altre parole, in una dismutazione una certa sostanza può agire da riducente cedendo elettroni ossidandosi e nel contempo agire da ossidante acquistando elettroni riducendosi.

R. Che cosa è, uno scioglilingua?

D. No, avviene proprio così.

Esempio. Per riscaldamento di una soluzione di sodio ipoclorito NaClO (n.o. di Cl = + 1) si formano sodio cloruro NaCl (n.o di Cl = - 1) e sodio clorato $NaClO_3$ (n.o. di Cl = +5). Come vede, il numero di ossidazione del cloro in parte aumenta (NaClO agisce da

riducente e si ossida) e in parte diminuisce (NaClO agisce da ossidante e si riduce). La reazione avviene in soluzione basica ed è la somma delle due semireazioni:

$2\ (\ ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-\ )$
$ClO^- + 4OH^- \rightarrow ClO_3^- + 2H_2O + 4e$

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

cioè $3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$

Suddivida in due semireazioni la seguente dismutazione: $3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$.

R. $2\ (\ HClO_3 + H^+ + e \rightarrow ClO_2 + H_2O\ )$
$HClO_3 + H_2O \rightarrow HClO_4 + 2H^+ + 2e$

$3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$

26.13. Equivalente degli ossidanti e dei riducenti

D. L'*equivalente* di un ossidante e di un riducente è la massa in grammi di ossidante, e di riducente, che rispettivamente acquista, o cede, 1 mol di elettroni. Si calcola dividendo la massa molare dell'ossidante, o del riducente, per il numero degli elettroni rispettivamente acquistati o ceduti *in una determinata reazione di ossidoriduzione.*

Esempio. Per calcolare l'equivalente dello ione ioduro (riducente)) e dello ione dicromato (ossidante in soluzione acida) si farà

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ $\quad eq = I^- / 1$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad eq = Cr_2O_7^{2-} / 6$

Calcoli l'equivalente dello iodio e del catione cromo nelle reazioni dell'esempio precedente.

R. $I_2/2 = I = 127$ g. $Cr^{3+}/3 = 53/3 = 17{,}3$ g.

D. Secondo i dati delle tabb. 26.1., 26.2, 26.3., calcoli gli equivalenti dei seguenti ossidanti e riducenti: a) cloro. b) Perossido di idrogeno. c) ione bromato. d) ossigeno in soluzione acida. e) ossigeno in soluzione basica. f) ione permanganato in soluzione acida. g) ione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$ (riduce diventando ione tetrationato $S_4O_6^{2-}$.

R. $Cl_2/2 = Cl = 35,5$ g $\quad H_2O_2/2 = 34/2 = 17 \quad BrO_3^-/6 = 128/6 = 21,3$
$O_2/4 = 32/4 = 8$ g $\quad MnO_4^-/5 = 158/5 = 31,6$ g $\quad S_2O_3^{2-}/1 = 112$

26.14. Titolazioni redox

D. Abbiamo parlato di titolazione di un acido con una base, e viceversa. Analogamente, un ossidante può essere titolato con una soluzione a concentrazione nota di un riducente, e viceversa.

Esempio. 20 ml di una soluzione diluita di sodio metaarsenito ($NaAsO_2 = 129,9$) richiedono, in una titolazione, 21,3 ml di iodio 0,1 N, che ossida lo ione metaarsenito a ione arseniato secondo la reazione $AsO_2^- + 2H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 4H^+ + 2e$. Calcoliamo la concentrazione in g/l di sodio metaarsenito.

$$eq = NaAsO_2 / 2 = 129,9 / 2 = 64,95 \text{ g} \qquad g/l = \frac{64,95 \text{ g} \times 0,1 \times 21,3 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 6,9 \text{ g/l}$$

Quando una reazione di ossidoriduzione è lenta si esegue una *titolazione per ritorno*: ad una quantità nota del campione da analizzare si aggiunge un volume A, *in eccesso*, di una adatta soluzione; trascorso il tempo necessario si titola l'eccesso di A con una opportuna soluzione: sia B il volume necessario. Alla sostanza di cui si vuol determinare la concentrazione corrisponde quindi un volume (A - B).

Esempio. 0,2 g di un minerale contenente diossido di manganese, un ossidante ($MnO_2 = 87$ g) si fanno bollire con 50 ml di acido ossalico 0,1 N (un riducente) . Terminata la reazione si titola l'eccesso di acido ossalico con potassio permanganato 0,1 N (ossidante) e ne occorrono 19,7 ml. Al diossido di manganese corrispondono quindi (50- 19,7) ml di potassio permanganato 0,1 N. Calcoliamo la percentuale di MnO_2 nel minerale.

$$\frac{87/2 \text{ g} \times 0,1 \quad (50 - 19,7) \text{ ml}}{} = 65,9 \text{ \% m/m di } MnO_2$$

$10 \times 0{,}2$ g

26.15. Combustibili e comburenti

D. La *combustione* è la reazione rapida di un materiale, il *combustibile*, con una sostanza detta *comburente*, con sviluppo di calore e normalmente accompagnata da fiamma e talora da fumo.

I *combustibili*, in senso largo, sono sostanze suscettibili di bruciare: in senso stretto, sostanze le quali, bruciando, producono una quantità di calore economicamente utilizzabile.

I *comburenti* sono sostanze ossidanti che, a contatto con altre sostanze, soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica (79/831/CEE). Il comburente per antonomasia è l'ossigeno dell'aria.

Esempi di comburenti. Cloriti, clorati, perclorati, bromo, bromati, ossigeno e quindi aria, perossocomposti, acido nitrico, nitrati, nitriti, triossido di cromo, permanganati.

R. Il 12.7.1995 un giornale ha titolato: «Terrore sull' ambulanza. Si incendia l'ossigeno». Ma allora l'ossigeno è un combustibile?

D. No. E' stata fatta un po' di confusione tra combustibile e comburente. L'ossigeno non è un combustibile, non brucia; è però un comburente; sull'autoambulanza è bruciato qualcosa per un innalzamento di temperatura e la perdita di ossigeno da una bombola.

R. Vi è differenza tra combustione e pirolisi?

Sembrerebbe di no; il prefisso piro-, dal greco *pyrós*, significa fuoco. La pirolisi si differenzia dalla combustione essendo la decomposizione chimica di un materiale prodotta da un aumento della temperatura, senza che avvenga una reazione con l'ossigeno o con altre sostanze.

R. Cosa si intende per sostanza infiammabile?

D. Infiammabile è «un gas combustibile e anche un liquido o un solido che emettono, in condizioni normali di temperatura e pressione, vapori in grado di consentire lo svolgimento e di mantenere la combustione, indipendentemente dalla sorgente di ignizione cui sono stati sottoposti» (UNI 7677).

Le sostanze infiammabili si classificano in quattro categorie:

1. *Sostanze estremamente infiammabili*. Liquidi aventi punto di infiammabilità inferiore a 0 °C e basso punto di ebollizione, come ad esempio etere etilico (p.i. = - 45 °C ; p.e. = 34,6 °C), acetone (p.i. = - 20 °C; p.e. = 56 °C), eteri di petrolio, GPL.

2. *Sostanze facilmente infiammabili.* Liquidi aventi punto di infiammabilità inferiore a 21 °C e basso punto di ebollizione, come ad esempio etanolo (p.i. = 13 °C; p.e. = 78 °C) e benzine.

3. *Sostanze infiammabili*. Solidi e liquidi aventi punti di infiammabilità compresi tra 21 °C e 55 °C, come ad esempio ragia (p.i. ≈ 35 °C), ragia minerale (p.i. = 38-43), isopropanolo (presente in vari detergenti ma diluito in acqua), metalli in polvere.

4. *Sostanze autoinfiammabili*. Quando vengono a contatto con l'aria o con un ossidante si infiammano spontaneamente. Sono autoinfiammabili il fosforo bianco (si conserva sotto acqua), i fosfani (gas a cui si deve il fenomeno dei fuochi fatui), i metallo-alchili e i metalli piroforici. e altri meno comuni.

R. Che cosa sono i metalli piroforici?

D. Sono metalli finemente suddivisi, e perciò molto reattivi, che è necessario conservare in atmosfera di gas inerte. A contatto con l'aria si infiammano spontaneamente.

Esempio. Il ferro piroforico si ottiene riducendo con idrogeno dell'ossido di ferro finemente polverizzato ($Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$).

R. Quindi il ferro piroforico si incendia spontaneamente. Ma allora anche un oggetto di ferro può bruciare?

D. Certamente. Un truciolo di acciaio, in atmosfera di ossigeno, brucia con fiamma viva; la reazione deve però essere innescata, per esempio con una capocchia di un fiammifero.

R. Può dirmi qualcosa di più sui fuochi fatui?

D. I fuochi fatui sono fosfani (idruri di fosforo) in fiamme prodotti della decomposizione dei cadaveri. Erano creduti, anticamente, anime dei defunti all' inseguimento dei mortali peccatori; infatti una persona, fuggendo, attira le fiammelle perchè crea una leggera depressione nell'aria.

R. Ha parlato di punto di infiammabilità. Punto di infiammabilità e punto di accensione sono sinonimi?

D. No. Il *punto di infiammabilità* (p.i.) è la «temperatura alla quale, in condizioni definite, la concentrazione di miscele infiammabili emesse da un solido o da un liquido è tale da raggiungere il limite inferiore di infiammabilità» (UNI 7677).

Il *punto di accensione* (p.a.) è la «temperatura minima alla quale deve essere portata una sostanza, in aria, per essere suscettibile di mantenere la combustione, indipendentemente dalla sorgente di ignizione» (UNI 7677).

R. Nella norma UNI che ha citato compare un «limite inferiore di infiammabilità». Di che cosa si tratta?

D. «I limiti inferiore e superiore di infiammabilità sono le concentrazioni minima e massima, espresse in percento in volume V/V, di un gas infiammabile nell' aria, al disotto e al disopra delle quali la propagazione della fiamma a contatto con una sorgente di calore non può aver luogo» (UNI 7677).

Tab. 26/5. Caratteristiche di alcune sostanze infiammabili

	Limite inferiore	*Limite Superiore*	*Punto di in-fiammabilità*	*Temperatura di accensione*
acetilene	2,5	81		
acetone	2,6	12,8	- 20	538

acido acetico	4	16	43	524
acido solfidrico	4,3	45	-	260
alcole n-butilico	1,7	18	29	365
alcole etilico	3,3	19	13	423
alcole metilico	6	36	11	446
alcole n-propilico	2,5	13,5	22	404
benzene	1,4	8	- 17	452
butano	1,9	8,5	-	405
carbonio ossido	12,5		-	651
carbonio solfuro	1,3	44	- 30	100
diossano	2	22	12	366
esano	1,1	7,5	- 30	261
etano	3,0	12,5	-	515
etere etilico	1,9	48	- 45	180
etere di petrolio 30/60	~ 1	~ 8	- 57	-
etere di petrolio 60/70	~ 1	~ 8	- 32	-
etene	3,1	32	-	450
idrogeno	4	75	-	585
metano	5	15	-	537
ossido di etilene	3	100	- 18	429
ossido di propilene	2,1	21,5	- 37	-
propano	2,2	4,5	-	466
propene	2,4	10,3	-	927
toluene	1,2	7,1	4	536

Esempio. Per le miscele butano-aria e le miscele acetilene-aria i limiti di infiammabilità sono rispettivamente 1,9÷ 8,5 e 2,3÷ 81. Se ne deduce che per il butano, componente fondamentale dei gas liquefatti per uso domestico e industriale, l'eventuale esplosione può avvenire soltanto per le miscele con aria contenenti dall'1,9 % V/V all' 8,5 % V/V. Per l'acetilene, viceversa, la formazione di miscele esplosive con aria avviene entro un intervallo molto ampio, cioè tra il 2,3 % V/V e l'81 % V/V di acetilene; l'acetilene è pericolosissimo.

R. Si parla tanto di un prossimo uso dell'idrogeno come carburante per autoveicoli ma vedo nella tabella che anche con questo gas non si scherza: l' intervallo tra i limiti di infiammabilità è compreso tra il 4 % V/V e il 75 %/V/V!

D. Sono allo studio sistemi di sicurezza sofisticati.

R. «Vietato fumare», si legge nei reparti industriali, nei magazzini, nelle autorimesse, ecc. Perchè?

D. Che domanda: l'alta temperatura della brace di una sigaretta (800÷900 °C) potrebbe innescare l'incendio, o l'esplosione, di sostanze infiammabili. Tuttavia, un operaio, sorpreso a saldare un tubo con la fiamma ossiacetilenica in un reparto in cui vi era la possibilità di fughe di vapori di acetone, alle rimostranze del capoturno rispose piccato: «Non fumo, lavoro!».

Per inciso, è frequente incontrare avvisi come «severamente proibito fumare», «tassativamente vietato l'ingresso» e simili. Perchè questo spreco di avverbi? I casi sono due: è vietato o non è vietato. Talora un divieto viene espresso in forma morbida; sulla SS 29, ad ogni semaforo un superfluo cartello ammonisce: «Rispettate il rosso». Ovvero: siate buoni, birbantelli, osservate scrupolosamente la legge, ascoltate il nostro consiglio, non attraversate l'incrocio con il rosso, potrebbe essere pericoloso.

26.16. Esplosivi

R. Esplosione, deflagrazione, detonazione e scoppio sono sinonimi?

D. Secondo la norma UNI 7677, l' *esplosione* è «una reazione rapida di ossidazione o di decomposizione che comporta una elevazione della temperatura, della pressione o di entrambe». *Deflagrazione* e *detonazione* sono esplosioni che si propagano rispettivamente a velocità subsonica e supersonica. *Scoppio* è la rottura violenta di un oggetto in seguito ad un eccesso di pressione nell'interno o all'esterno di esso.

La CE definisce *esplosivi* «sostanze e preparati che possono esplodere per effetto della fiamma e che sono sensibili agli urti ed agli attriti più del dinitrobenzene».

Nelle abitazioni si possono formare, in caso di fughe, miscele gas combustibili/aria, esplosive quando la concentrazione del gas nell'aria è compresa tra i limiti di infiammabilità, come abbiamo visto.

27. ELETTROCHIMICA

27.1. Carica elettrica

D. Come abbiamo visto, pur avendo massa diversa, protoni ed elettroni sono portatori della stessa *carica elettrica*, o *quantità di elettricità* (*q, Q*) , ma di segno contrario; i protoni sono positivi e gli elettroni negativi.

L'unità di misura SI della carica elettrica è il *coulomb* (C, in onore del fisico francese Charles Augustin de Coulomb, 1736-1806), carica elettrica di cui sono portatori $6{,}24 \cdot 10^{18}$ protoni e $6{,}24 \cdot 10^{18}$ elettroni. I sottomultipli più usati sono il *microcoulomb* (1 μC = 10^{-6} C) e il *picocoulomb* (1 pC = 10^{-12} C).

Nel SI il *coulomb* è definito come carica elettrica che attraversa in 1 s una sezione di un conduttore percorso dalla corrente elettrica costante di 1 A (1 C = A × s).

Unità non SI della carica elettrica sono l'*amperora* (1 Ah = 3600 C) e il *faraday* (Φ, in onore del fisico inglese Michael Faraday, 1791-1867) , carica elettrica di 1 mol di elettroni, cioè di $6 \cdot 10^{23}$ elettroni.

$1\ \Phi \approx 9{,}65 \cdot 10^{4}$ C ≈ 96 500 C

Il *faraday*, unità di carica elettrica, non deve essere confuso con il *farad*, unità SI della capacità elettrica, che incontreremo più avanti.

Calcoli la carica elettrica, in coulomb, del protone e dell'elettrone.

R. $Q = 1 / 6{,}24 \cdot 10^{18} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

D. La costante di Avogadro è stato calcolata in vari modi. La calcoli conoscendo la carica dell'elettrone.

R. $1{,}6 \cdot 10^{4}$ C / $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C = $6 \cdot 10^{23}$.

D. Quando un oggetto viene strofinato su un altro si verifica un trasferimento di elettroni ed entrambi si elettrizzano temporaneamente (*elettreti temporanei*). Un materiale si elettrizza positivamente quando

viene strofinato contro uno che lo segue (che si carica negativamente), nella serie:

Vetro capelli nailon lana seta viscosa cotone carta polietilene.

Esempio. Un oggetto di polietilene, strofinato con un panno di lana, diventa un elettrete negativo acquistando elettroni dalla lana, che si carica positivamente.

La quantità di elettricità accumulata per strofinio è detta *elettricità statica* e, se l'aria è secca (cattiva conduttrice di elettricità) può raggiungere valori tali da provocare scariche elettriche.

Esempi. a) Piccole scintille elettriche sono visibili, al buio, quando si sfilano indumenti di fibra sintetica. Nelle giornate secche, toccando la carrozzeria di un'automobile, si può avvertire una piccola scossa elettrica. Questi fenomeni sono dovuti all'elettricità statica accumulata sugli indumenti in seguito ai movimenti del corpo e sulla carrozzeria durante il movimento del veicolo nell'aria.
b) Nell'industria tessile l'accumulo di elettricità statica sui fili di ordito può provocare gravi inconvenienti: caricandosi dello stesso segno durante lo scorrimento su guide, i fili tendono ad allontanarsi l'uno dall'altro con risultati prevedibili. Ecco perché l'aria dei locali viene opportunamente umidificata per renderla più conduttrice e i fili ricoperti con prodotti antistatici.
c) Gli indumenti di lavoro del personale delle sale operatorie devono essere confezionati con tessuti antistatici poichè eventuali scintille potrebbero produrre l'esplosione di alcuni gas e vapori anestetici.

Tra due elettreti si manifesta una forza F di attrazione (se l'elettricità è di segno diverso) o di repulsione (se l'elettricità è di uguale segno) direttamente proporzionale alle cariche elettriche q_1 e q_2 e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza d (*Legge di Coulomb*)

$$F = K \frac{q_1 \, q_2}{d^2}$$

dove K è una costante che dipende dal mezzo interposto tra le due cariche; nel vuoto, $K = 9 \cdot 10^9$ N·m^2 / C^2; nell'aria, K è leggermente superiore.

27.2. Corrente elettrica

D. La *corrente elettrica* è una migrazione di cariche elettriche da un punto ad un altro di un conduttore. Nei metalli, è la migrazione di elettroni dal polo negativo, in cui sono in eccesso, verso il polo positivo, dove difettano. Nel reticolo cristallino dei metalli, come abbiamo visto, alcuni elettroni di ogni atomo (*elettroni di conduzione*) sono svincolati dai nuclei e si muovono disordinatamente attraverso tutta la massa metallica. Se tra due punti di un conduttore metallico esiste una differenza di potenziale (ne pareremo più avanti) si manifesta una corrente elettrica.

Esempio. Gli elettroni liberi di muoversi in un filo metallico possono essere paragonati alle molecole dei componenti dell' aria contenute in un tubo. Quando si soffia in una estremità del tubo, la densità delle molecole gassose diventa superiore a quella esistente all'estremità opposta, per cui le molecole dei gas tendono a migrare dove la densità è minore: si crea così un flusso di gas nel tubo fino a che le due estremità contengono ugual numero di molecole. Analogamente, se ad una estremità di un filo metallico si applica una macchina capace di «pompare» gli elettroni, si crea una densità elettronica più alta di quella esistente all'altra estremità: come le molecole di un gas, gli elettroni scorrono verso l'estremità opposta del filo.

La corrente elettrica può essere continua o alternata. Nella *corrente continua* (c.c.) gli elettroni migrano sempre nella stessa direzione. Sono sorgenti di corrente continua le *pile*, gli *accumulatori* e le *dinamo*. Nella *corrente alternata* (c.a.), prodotta negli *alternatori*, l'intensità di corrente e la direzione degli elettroni variano periodicamente.

Esempio. La corrente alternata per uso domestico ha la frequenza di 50 Hz. Ricordando che 1 Hz = 1/s, ciò significa che gli elettroni invertono il loro movimento cinquanta volte in un secondo, ossia compiono una oscillazione completa in 1/50 = 0,02 s. In alcuni strumenti di laboratorio la frequenza è molto più alta, dell'ordine dei megahertz.

L' *intensità di corrente elettrica* (*I*), o semplicemente *corrente elettrica*, è la carica elettrica *Q* che percorre una sezione di un conduttore in un tempo *t*

$$I = \frac{Q}{t}$$

L'unità di misura SI è il *coulomb al secondo* o *ampere* (A)

Nel SI l'ampere (così chiamato in onore del fisico francese André-Marie Ampère, 1775-1836) è definito come intensità di corrente elettrica che, mantenuta costante in due conduttori rettilinei, paralleli, di sezione circolare trascurabile e posti alla distanza di 1 m l'uno dall'altro nel vuoto, produce nei due conduttori la forza di $2 \cdot 10^{-7}$ N su ogni metro di lunghezza.

R. Amperometro e galvanometro sono sinonimi?

D. Gli *amperometri* sono strumenti di misura dell' intensità di corrente elettrica; i *galvanometri* (così chiamati in onore dello scienziato italiano Luigi Galvani, 1737-1798) sono amperometri usati per misurare correnti elettriche molto deboli.

27.3. Differenza di potenziale

D. La *differenza di potenziale elettrico* (*ddp, E*) è' il lavoro necessario per trasportare una carica elettrica *Q* da un punto ad un altro di un conduttore elettrico

$$E = \frac{L}{Q}$$

L'unità di misura SI è il *joule al coulomb*, o *volt* (V)

Nel SI il volt (così chiamato in onore del fisico italiano Alessandro Volta (1745-1827) è definito come differenza di potenziale elettrico esistente tra due sezioni di un conduttore che, percorso dalla corrente elettrica costante 1 1 A e senza essere sede di altri fenomeni energetici oltre all'effetto Joule dissipa, nel tratto compreso tra le due sezioni considerate, la potenza di 1 W. 1 V = 1 W/A.

Esempi. a) Tra due punti di una nuvola temporalesca, o tra due nuvole, o tra una nuvola e il suolo, si possono stabilire differenze di potenziale molto alte, dell'ordine di centinaia di megavolt, a cui si devono i lampi.
b) In un filo metallico la corrente elettrica si manifesta come migrazione di elettroni da zone ad alta densità elettronica verso zone a densità elettronica più bassa; affinchè ciò si verifichi occorre che tra le due zone esista una differenza di potenziale. Per mantenere la *ddp* che permetta un flusso continuo di elettroni si ricorre ad generatore o ad un accumulatore di corrente: l'energia potenziale elettrica del generatore o dell'

accumulatore si traduce in un aumento dell'energia cinetica degli elettroni di conduzione.

R. Voltmetro e voltametro sono sinonimi?

D. No. Il *voltmetro* è uno strumento per la misura della differenza di potenziale tra due punti di un circuito elettrico; *voltametro*, o *cella elettrolitica*, è una apparecchiatura dove si esegue l'elettrolisi, come vedremo.

27.4. Potenziale di membrana

Le cellule dei tessuti viventi sono delimitate da una membrana che separa la soluzione intracellulare dal quella interstiziale (la soluzione extracellulare che si trova in diretto contatto con le cellule) Le due soluzioni contengono disciolte particelle prive di carica elettrica (es: glucosio), cationi (es: Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) e anioni (es: Cl^-, HCO_3^-, HPO_4^{2-}, anioni proteici A^-). In ciascuna delle due soluzioni le cariche elettriche dei cationi sono bilanciate da quelle degli anioni; tuttavia, nella soluzione intracellulare vi è un'alta concentrazione di potassio e anioni proteici e bassa concentrazione di sodio e ioni cloruro. Nel liquido interstiziale la situazione è capovolta. Abbiamo visto che, nelle soluzioni, le particelle dissolte tendono a diffondere da una zona ad alta concentrazione verso una zona a concentrazione più bassa. Na^+ e Cl^- tendono quindi a diffondere verso l'interno delle cellule mentre e K^+ e A^- tendono a diffondere in senso contrario. La membrana cellulare è permeabile agli ioni K^+ e Cl^- mentre è difficilmente attraversata dagli ioni Na^+ a A^- più grandi. Ne deriva una migrazione di K^+ dall'interno all'esterno della cellula e una migrazione di Cl^- in senso contrario. Anche i grossi anioni proteici A^- tendono a migrare verso l'esterno ma vengono «fermati» dalla membrana e la stessa cosa si verifica per gli ioni Na^+ che tenderebbero a diffondere in senso contrario. Questi fenomeni conducono ad una accumulazione di ioni negativi A^- sulle pareti interne della membrana cellulare e di ioni positivi Na^+ sulla parete esterna. La membrana risulta così polarizzata e tra le sue pareti si crea una differenza di potenziale di 50-90 mV, detta *potenziale di membrana*. Un evento

perturbatore (meccanico, chimico, elettrico) può provocare la diminuzione o l'annullamento della polarizzazione ed anche una inversione della polarità.

Esempio. Quando si avvicina una mano ad un oggetto molto caldo, per la variazione del potenziale di membrana, viene lanciato un impulso verso il sistema nervoso centrale che risponde con un altro impulso diretto verso i muscoli del braccio: questi si contraggono e la mano si ritrae. Nei mammiferi gli impulsi nervosi possono superare 360 km/h, velocità paragonabile a quella di aereo a elica.

27.5. Capacità elettrica

Per un elettrete la *capacità elettrica* (C) è il rapporto tra la carica elettrica Q e il potenziale E

$$C = \frac{Q}{E}$$

L'unità di misura SI è il *coulomb al volt,* o *farad* (F)

Un oggetto a cui si comunica la carica elettrica di 10^{-5} C acquista un potenziale di 120 V. Calcoli la capacità elettrica dell'oggetto.

R. $\dfrac{10^{-5}\ \text{C}}{120\ \text{V}} = 0{,}08 \cdot 10^{-6}\ \text{F} = 0{,}08\ \mu\text{F}$

D. Un condensatore elettrico piano è costituito da due lastre metalliche (armature) di uguali dimensioni ed aventi la stessa carica elettrica ma di segno diverso, separati da un isolante elettrico (*dielettrico*). Calcoli la carica elettrica di un condensatore piano avente la capacità di 4 μF tra le cui armature esiste una differenza di potenziale di 100 V.

R. $Q = C \times E = 4 \cdot 10^{-6}\ \text{F} \times 100\ \text{V} = 4 \cdot 10^{-4}\ \text{C}$

27.6. Costante dielettrica o permettività

D. La capacità elettrica *C* di un condensatore piano è direttamente proporzionale all'area *A* delle armature e inversamente proporzionale alla loro distanza *d*

$$C = \varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, \frac{A}{d}$$ dove ε_0 e ε_r sono due costanti di proporzionalità.

La prima è una costante universale, la *costante dielettrica nel vuoto* (ε_0 = 8,854 187 81·10^{-12} F/m) mentre ε_r è la *costante dielettrica relativa all'isolante*.

Esempi. a) Per alcuni gas (aria, He, H_2, NH_3, CH_4, CO, CO_2) ed il vapor d'acqua si può considerare ε_r = 1 F/m.
b) La costante dielettrica relativa dell'*acqua* è molto alta (75 F/m per il ghiaccio a - 5 °C e 80 F/m per l'acqua a 25°C); per gli isolanti solidi è compresa tra un minimo di 2,1 per la carta ad un massimo di 10 per il vetro.
c) L'acqua è ottanta volte più elettroisolante dell'aria. A contatto con l'acqua, per molti composti ionici l'attrazione elettrostatica tra i cationi e gli anioni del cristallo diventa ottanta volte minore, il reticolo cristallino si sfascia e il cristallo si dissolve. Nella soluzione acquosa, cationi e anioni sono liberi di muoversi e non si attraggono a vicenda essendo «avvolti» da un certo numero di molecole di acqua.

Tab. 27/1. Costanti dielettriche relative (F/m), alla temperatura ambiente, di alcuni liquidi.

carbonio tetracloruro	2,24	etere etilico	4,34
benzene	2,27	metanolo	33
carbonio solfuro	2,64	acqua	80

Calcoli la capacità elettrica di un condensatore piano se le due armature circolari aventi il raggio di 5 cm sono separate da un dielettrico di mica (ε_r = 6,1 F/m) avente lo spessore di 0,2 cm.

R. $$C = 8{,}85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \times 6{,}1 \, \frac{5^2 \times 3{,}14 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{0{,}2 \times 10^{-2} \text{ m}} \approx 212 \cdot 10^{-12} \text{ F} \approx 212 \text{ pF}$$

27.7. Resistenza e conduttanza elettriche

D. Quando un elettrone si muove attraverso un materiale, subisce innumerevoli collisioni con le particelle del materiale e parte della sua energia cinetica si trasforma in calore, come si verifica ad esempio quando una persona vuole attraversare un assembramento di altre. Tutte le sostanze e i materiali presentano una certa resistenza al passaggio della corrente elettrica.

Per un conduttore filiforme percorso da corrente elettrica, la resistenza elettrica *r* è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale *E* tra le due estremità e inversamente proporzionale all'intensità *I* della corrente (*1° legge di Ohm*; Georg Simon Ohm, fisico tedesco, 1787-1854)

$$r = \frac{E}{I}$$

L'unità di misura SI è il *volt/ampere* o *ohm* (Ω)

La *conduttanza elettrica* (*G*) è l'inverso della resistenza elettrica

$$G = \frac{1}{r} = \frac{I}{E}$$

L'unità di misura SI è il *siemens* (S)

Calcoli l'intensità di corrente che circola in un piccolo condizionatore di aria, collegato alla linea elettrica a 220 V, se offre una resistenza di 44 Ω.

R. $$I = \frac{E}{r} = \frac{220\ \text{V}}{44\ \Omega} = 5\ \text{A}$$

27.8. Resistività e conduttività elettriche

D. La resistenza elettrica *r* di un materiale filiforme è direttamente proporzionale alla lunghezza *l* e inversamente proporzionale alla sezione *A* (*2° legge di Ohm*)

$$l$$

$$r = \rho \frac{}{A}$$

La costante di proporzionalità ρ si chiama *resistività elettrica* e dipende dalla natura della sostanza o del materiale e dalla temperatura; si esprime in *ohm per metro* (Ω·m).

La *conduttività elettrica* (γ) è l'inverso della resistività elettrica

$$\gamma = \frac{1}{r}$$

L'unità di misura SI è il *siemens al metro* (S/m).

Gli *elettroconduttori* hanno bassa resistività ($10^{-9} \div 10^{-5}$ Ω·m); gli *elettroisolanti* hanno alta resistività; tra le due categorie si collocano i *semiconduttori.*

R. Perchè la conduttività elettrica dei solidi varia entro un intervallo tanto ampio?

D. Come in un atomo ogni elettrone si trova in un livello energetico ben preciso, così in un cristallo gli elettroni periferici degli atomi possono disporsi soltanto in determinate bande di energia, chiamate *bande permesse*. Le bande permesse aventi piccole differenze di energia possono sovrapporsi; se la sovrapposizione non si verifica, tra ogni banda permessa esistono intervalli (*bande proibite*) in cui gli elettroni non possono trovare collocazione.

* Nei *metalli*, per la presenza di bande di energia complete o semivuote sovrapposte a bande vuote, anche una piccola differenza di potenziale può creare una corrente elettrica: i metalli sono elettroconduttori. Alla temperatura ambiente gli elettroni dei metalli sono liberi di muoversi da una banda all'altra; la resistività elettrica dei metalli è molto bassa, $10^{-9} \div 10^{-5}$ Ω·m. Ad alta temperatura il moto casuale degli

elettroni aumenta ostacolandone il flusso per cui la *resistenza elettrica di un metallo aumenta con l'aumentare della temperatura*.

La resistività ρ_t di un metallo alla temperatura t si calcola dalla relazione $\rho_t = \rho_0 (1 + \beta)$ dove ρ_0 è la resistività a 0 °C e β un coefficiente che dipende dalla natura del conduttore.

Tab 27.2. Resistività a 20 °C di alcuni metalli.
(10^{-9} Ω·m).

Ag	Cu	Al	W	Fe	Pt	Pb	Hg
16	17	27	55	105	106	210	960

* Nel *diamante*, per la presenza di bande di energia complete o semivuote separate da un intervallo proibito, anche un' alta differenza di potenziale è insufficiente per produrvi una corrente elettrica: il diamante e altri materiali quali *vetro, porcellana, plastomeri, elastomeri, legno, mica, zolfo*, ecc. sono elettroisolanti. La resistività elettrica degli isolanti è altissima, $10^{10} \div 10^{20}$ Ω·m. Applicando tensioni elevatissime è possibile il passaggio di elettroni attraverso la banda proibita ma ciò può provocare la rottura del materiale.

Tab. 27.3. Resistività di alcuni isolanti (Ω·m).

vetro	gomma	mica	nailon	PVC	PET	plexiglas	PTFE
10^{12}	10^{13}	10^{14}	$> 10^{14}$	10^{12}-10^{14}	10^{15}	$> 10^{19}$	10^{20}

Esempio. Gli isolanti elettrici di vetro e ceramica usati nei cavi dell'alta tensione sono collaudati sottoponendoli a scariche elettriche di migliaia di volt, veri e propri fulmini artificiali.

* Nel *silicio*, nel *germani*o e in altre sostanze, detti *semiconduttori intrinseci*, la resistività, alla temperatura ambiente, è compresa tra 10^{-1} e 10^4 Ω·m e *diminuisce con l'aumentare della temperatura* perchè aumenta il numero degli elettroni che si trasferiscono da una banda all'altra.

Tab. 27/4. Bande proibite in alcuni semiconduttori (eV a 25 °C).

HgTe	InSb	PbSe	PbTe	PbS	InAs	Ge	Si	GaAs	CdS
0,01	0,23	0,27	0,33	0,39	0,45	0,72	1,10	1,40	2,40

Esempi. a) Il migliore conduttore elettrico è l'argento usato, per il suo costo, soltanto in alcuni apparecchi scientifici. Il conduttore attualmente più importante è il rame (nella seconda guerra mondiale era stato sostituito in parte con l'alluminio).
b) Alcuni metalli e leghe, per la loro alta resistività, si usano come resistenze nei forni industriali e domestici.
c) Nelle lampadine ad incandescenza, per il suo alto punto di fusione, si usa il wolframio, in atmosfera di gas inerte (nell'aria brucerebbe e nel vuoto sublimerebbe).
d) Uno dei migliori isolanti elettrici è il politetrafluoroetene (PTFE), costoso; molto più usato è il polietene.
e) I *termistori* sono termometri basati sulla variazione della resistenza elettrica di un semiconduttore al variare della temperatura.
f) La resistività elettrica del germanio è 0,588 Ω·m e quella del silicio 625 Ω·m.

27.9. Superconduttori

Il fisico olandese H. Kamerlingh Onnes ha scoperto che la resistività elettrica di metalli, leghe, ossidi metallici e persino di alcuni composti organici, quasi si annulla a bassissime temperature, raggiungibili però con procedimenti complessi e costosi. Così ad esempio, la resistività elettrica del mercurio, piuttosto alta alla temperatura ambiente, a 4,15 K (- 269 °C) improvvisamente quasi si annulla. Si parla allora di *superconduttori* che possono essere metalli, leghe e persino alcuni composti organici.

Esempio. Il piombo diventa semiconduttore a 7,17 K (- 255 °C); una corrente elettrica di centinaia di ampere, in un anello di piombo raffreddato in elio liquido, circolò per due anni e mezzo senza diminuzione della sua intensità.

La temperatura alla quale un materiale diventa superconduttore si chiama *temperatura critica di transizione.*

Tab. 27/4. Temperature critiche di transizione (K) di alcune sostanze.

Ga	Al	In	Sn	Nb	Mo-Re	Nb_3Ge	L(*)	Y(**)
1,09	1,2	3,41	3,72	9,46	12,6	23,1	30-40	90-95

(*) $La_wBa_xCu_yO_z$. (**) $Y_wBa_xCu_yO_z$

27.10. Semiconduttori

I *semiconduttori intrinseci*, di cui abbiamo parlato, sono sostanze (germanio, silicio, solfuri, seleniuri, tellururi, arseniuri, antimoniuri) aventi, alla temperatura ambiente, resistività comprese tra 10^{-1} e 10^{4} Ω·m.

I *semiconduttori estrinseci* sono semiconduttori «drogati» per l'aggiunta di piccolissime quantità di altri elementi.

Esempi. Il germanio è un solido covalente avente la struttura del diamante; nel suo reticolo cristallino ogni atomo è circondato da altri quattro con ciascuno dei quali condivide un doppietto elettronico. La resistività elettrica del germanio è piuttosto alta (0,59 Ω·m) per cui questo semimetallo è un semiconduttore intrinseco.

a) In un cristallo di germanio viene introdotta una piccolissima quantità di *arsenico*. L'atomo di arsenico possiede 5 elettroni sull'orbitale più esterno: quattro elettroni formano un legame con quattro atomi di germanio ma rimane un elettrone libero. Gli elettroni liberi, nel germanio «drogato» con arsenico (semiconduttore di tipo *n*) conferiscono al semimetallo una certa conducibilità elettrica ; applicando una *ddp* gli elettroni migrano dal polo negativo verso il polo positivo, come avviene per i conduttori metallici.

b) In un cristallo di germanio viene introdotta una piccolissima quantità di *boro*. L'atomo di boro possiede 3 elettroni nell'orbitale più esterno per cui tre atomi di boro possono formare un legame con tre atomi di germanio ma rimane un posto vuoto per un elettrone, una *lacuna elettronica.* Se ora si applica una *ddp* al cristallo di germanio «drogato» con boro (semiconduttore di tipo *p*) l'elettrone più vicino alla lacuna, attratto da polo positivo, la colma; si crea così un'altra lacuna che sarà colmata da un altro elettrone e così via. Anche in questo caso il germanio diventa conduttore e le lacune si comportano come fossero portatori di cariche elettriche positive. Il passaggio di corrente si può considerare come uno spostamento di lacune dal polo positivo verso il polo negativo.

27.11. Potenza elettrica

La *potenza elettrica* (*P*) è il lavoro *L* svolto dalla corrente elettrica in un determinato tempo

$$P = \frac{L}{t}$$

L'unità di misura SI è il *joule/secondo* o *watt* (W)

La potenza elettrica si può calcolare con le relazioni

$P = E \times I \qquad P = r \times I^2 \qquad P = E^2 / r$

dalle quali si deduce che, in un circuito elettrico, a parità di potenza, aumentando la tensione diminuisce l'intensità di corrente, e viceversa.

Esempi. a) Si può dimostrare che $P = E \times I$ partendo dalle definizioni di potenziale ($E = L/Q$, da cui $L = E \times Q$) e di intensità di corrente ($I = Q/t$)

$$P = \frac{L}{t} = \frac{E \times Q}{t} = E \frac{Q}{t} = E \times I$$

b) Si può dimostrare che $P = r \times I^2$ partendo dalle definizioni di potenza ($P = E \times I$) e di resistenza ($r = E/I$ da cui $E = r \times I$)

$$P = E \times I = r I \times I = r I^2$$

c) Si può dimostrare che $P = E^2/r$ partendo dalle definizioni di resistenza ($r = I/E$ da cui $I = E/r$) e di potenza ($P = E \times I$)

$$P = E \times I = E \frac{E}{r} = \frac{E^2}{r}$$

Calcoli: a) La corrente elettrica che circola in un asciugacapelli avente la potenza di 1,1 kW sotto la tensione di 220 V.
b) La resistenza elettrica di una stufetta da 4 kW al passaggio di 20 A.
c) La resistenza di un ferro da stiro da 600 W sotto la tensione di 220 V.

R. a) $I = P/E =$ 1100 W/220 V = 5 A.
b) $r = P/I^2 = 4000$ W / $(20$ A$)^2 = 10$ Ω.
c) $r = E^2/P = (220$ V$)^2$ / 600 W = 81 Ω.

Gli elettroni, anche attraversando un conduttore, incontrano sempre una certa resistenza e trasformano parte della loro energia in calore: la temperatura del conduttore aumenta (*effetto Joule*). La potenza elettrica utilizzabile è quindi la differenza tra la potenza erogata dal generatore e la potenza dissipata in calore.

Esempio. Per una linea elettrica il rendimento della trasmissione di corrente è tanto più elevato quanto più alta è la tensione; per questo motivo, la corrente a bassa tensione prodotta nelle centrali elettriche viene portata ad alta tensione e inviata agli utilizzatori che la dovranno riconvertire a bassa tensione.

27.12. Energia elettrica

L'unità di misura SI dell'energia elettrica (la indicheremo con $\underline{E}$ per non confonderla con la differenza di potenziale) è il *joule*; tuttavia, partendo dall'equazione $P = L / t = \underline{E} / t$, l'energia si esprime anche come prodotto della potenza per il tempo ($\underline{E} = P \times t$) e quindi può essere misurata in *watt per secondo* (W·s).

Una unità non SI ancora usata per esprimere l'energia elettrica è il *kilowattora* (kWh), corrispondente alla potenza di 1 kW utilizzata nel tempo di 1 h.

L'energia prodotta in una centrale termoelettrica si esprime anche in *tep* (tonnellate equivalenti di petrolio); 1 *tep* $\cong 4 \cdot 10^7$ kJ.

Esempio. Calcoliamo la potenza (in kWh e l'energia elettrica assorbita in 5 h da una lampada, a 220 V, in cui passano 0,5 A.

$P = E \times I = 220 \text{ V} \times 0{,}5 \text{ A} = 110 \text{ W}$
$\underline{E} = P \times t = 110 \text{ W} \times 5 \text{ h} = 550 \text{ Wh} = 0{,}55 \text{ kWh}$

In un quotidiano, anni orsono, è apparsa questa perla: «Il kilowatt è la forma più costosa di energia». Scherzi a parte, il kilowatt è: a) Una unità di misura della potenza? b) Una unità di misura dell'energia?

R. La risposta è a).

27.13. Circuito elettrico

D. Un semplice circuito elettrico è costituito da una pila che fornisce l'energia necessaria per accendere la lampadina. Gli elettroni fluiscono dal polo negativo del generatore, attraversano un filo avente resistenza elettrica trascurabile e poi il filamento della lampadina, avente una certa resistenza, dove l'energia elettrica si trasforma parte in energia luminosa e parte in

calore, e ritornano nel polo positivo del generatore. E' questo il senso reale della corrente elettrica; un tempo, per convenzione, si era stabilito il contrario. Quando, per un motivo qualsiasi, la resistenza dell'utilizzatore diminuisce bruscamente, per la legge di Ohm l'intensità di corrente aumenta fortemente provocando, per l'effetto Joule, il surriscaldamento dei conduttori; la guaina plastica isolante che li riveste può deteriorarsi o incendiarsi. Il fenomeno si chiama *corto circuito* e si previene inserendo nel circuito un fusibile o meglio un interruttore differenziale (*salvavita*) che apre automaticamente il circuito quando l'intensità di corrente aumenta oltre un valore prefissato.

Si definisce impropriamente *forza elettromotrice* (*fem*) la differenza di potenziale esistente tra i due poli del generatore quando il circuito è «aperto», cioè quando in esso non circola corrente. Quando il circuito è «chiuso» circola una corrente e la *ddp* tra i due poli del generatore (*tensione ai morsetti*) si abbassa a causa della resistenza interna del generatore stesso.

Esempio. Una pila ha una *fem* di 1,6 V e una resistenza interna $r_i = 0{,}1\ \Omega$. Calcoliamo la tensione ai morsetti della pila quando nel circuito circola la corrente di 2 A.

Circuito aperto: $I = 0$ $E = 1{,}6$ V
Circuito chiuso: $E = r_i I = 0{,}1\ \Omega \times 2$ A $= 0{,}2$ V (caduta di tensione)
$E = 1{,}6 - 0{,}2 = 1{,}4$ V

27.14. Elettrolisi 1

D. I metalli, la grafite e i semiconduttori *sono conduttori elettronici*; quando in essi circola corrente elettrica non avvengono reazioni chimiche.

La corrente elettrica è trasportata anche dagli *ioni* presenti nei *sali fusi* e nelle *soluzioni acquose* dei sali, degli acidi e delle basi (*conduttori elettrolitici* o *elettroliti*).

L' *elettrolisi* è il passaggio della corrente elettrica in un elettrolito, accompagnata da una serie di reazioni chimiche che non possono avvenire spontaneamente ma sono realizzabili soltanto fornendo energia elettrica al sistema. Si ricorda che, rispetto agli atomi, i cationi hanno carica elettrica positiva per deficienza di elettroni e gli anioni carica negativa per eccesso

di elettroni. Quando in un elettrolito si immergono due conduttori (*elettrodi*) inerti, collegati con un generatore di corrente, gli ioni, che prima si muovevano disordinatamente, ora migrano verso gli elettrodi e, raggiuntili, perdono la loro carica diventando atomi, o molecole, o aggruppamenti atomici (*prodotti primari* dell'elettrolisi).

Sovente, dai prodotti primari si originano altre sostanze, i *prodotti secondari* dell'elettrolisi.

Le apparecchiature di laboratorio e industriali in cui si esegue l'elettrolisi sono dette *celle elettrolitiche* o *voltametri.*

* L' *anodo* è l'elettrodo collegato con il *polo positivo* del generatore e *ad* esso gli anioni cedono elettroni.

* Il *catodo* è l'elettrodo collegato con il *polo negativo* del generatore e *da* esso i cationi acquistano elettroni.

Risponda ai QSM. 1) Nella elettrolisi, all'anodo: a) Gli anioni agiscono da riducenti e si ossidano. b) Gli anioni agiscono da ossidanti e si riducono.
2) Nella elettrolisi, al catodo: a) I cationi agiscono da riducenti e si ossidano. b) Gli anioni agiscono da ossidanti e si riducono.

R. 1) La risposta è a). 2) La risposta è b).

D. Il numero di elettroni forniti dal catodo è uguale a quello degli elettroni ceduti all'anodo. Così ad esempio, quando si esegue l'elettrolisi del sodio cloruro *fuso,* i cationi Na^+ migrano verso l'elettrodo negativo e gli anioni Cl^- verso l'elettrodo positivo

Al polo (-) «arrivano» elettroni $Na^+ + e \rightarrow Na$
Lo ione sodio *si riduce* e sul catodo si deposita sodio.

Dal polo (+) «partono» elettroni $2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e$
Lo ione cloruro *si ossida* e sull'anodo si sviluppa cloro.

Esempio. Quando si esegue l'elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro i cationi Na^+ migrano verso l'elettrodo negativo e gli anioni Cl^- verso l'elettrodo positivo ma si formano prodotti secondari, diversi secondo le condizioni, come vedremo più avanti.

Abbiamo visto che 1 Φ (faraday), carica elettrica portata da 1 mol di elettroni, equivale a 96 500 C.

Risponda alle domande: a) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale C^+B^-, acquistano 1 mol di C^+ e cedono 1 mol di B^-?
b) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale $C^{2+}B^{2-}$, acquistano 1 mol di C^{2+} e cedono 1 mol di A^{2-} ?

R. a) 1 mol di elettroni ovvero 96 500 C.
b) 2 mol di elettroni ovvero 193 kC.

D. Quando in un elettrolito passa la corrente di 1 Φ agli elettrodi si scaricano 1 equivalente del catione e 1 equivalente dell'anione (*Legge di Faraday*). Si ricorda che l'equivalente di un ossidante e di un riducente è la massa di sostanza che acquista o cede 1 mol di elettroni.

Esempio. Le masse di 1 mol di argento, di rame e di ferro sono rispettivamente 108 g, 63,5 g e 56 g. Quando tre soluzioni di un sale di argento, di rame(II) e di ferro(III), sono attraversate da 1 Φ, al catodo avvengono le reazioni di riduzione

$Ag^+ + e \rightarrow Ag$
$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$

Si separano perciò 1 eq di argento (Ag/1 = 108 g), 1 eq di rame (Cu/2 = 63,5/2 = 31,7 g) e 1 eq di ferro (Fe/3 = 56/3 = 18,7 g).

Calcoli quanti elettroni sono necessari per scaricare: a) 1 eq di Cr^{3+}. b) 1 mol di Cr^{3+}.

R. a) $6 \cdot 10^{23}$ b) $1{,}8 \cdot 10^{24}$.

D. Calcoli quanti grammi di argento (Ag = 108, eq = 108) si depositano sul catodo quando in una soluzione di argento nitrato passano 6 A per 30 min.

R. $Q = I \times t = 6$ A (30×60) s = 10 800 C

$$10\,800 \text{ C} \cdot \frac{1 \text{ eq}}{96\,500 \text{ C}} = 0{,}112 \text{ eq} \times 108 = 12 \text{ g di Ag}$$

D. Calcoli l'intensità di corrente elettrica necessaria per depositare, da una soluzione di $AgNO_3$, in 10 min, 0,2 mol di argento.

R. 0,2 mol = 0,2 eq 0,2 eq × 96 500 C = 19 300 C

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{19\,300\ \text{C}}{(10\times 60)\ \text{s}} = 32{,}2\ \text{A}$$

27.15. Conduttanza degli elettroliti

D. Le leggi di Ohm non sono applicabili agli elettroliti in quanto, al passaggio di corrente continua, sugli elettrodi si formano depositi o si sviluppano gas che provocano l'insorgere di una forza controelettromotrice (di cui parleremo più avanti). Inoltre, la migrazione dei cationi verso il catodo e degli anioni verso l'anodo, a velocità diverse, produce variazioni di concentrazione nelle vicinanze degli elettrodi. Si aggira l'ostacolo eseguendo le misure in corrente alternata. Gli elettroliti conducono anche la corrente alternata ma, per la sua natura (alternanza periodica dei poli) diventano impossibili la polarizzazione degli elettrodi e la migrazione degli ioni.

Esempio. Quando si fa attraversare un elettrolito da una corrente alternata di 50 Hz, gli elettrodi cambiano di segno cinquanta volte in un secondo per cui cationi e anioni si scaricano alternativamente al catodo e all'anodo: la corrente passa ma non si verificano variazioni della composizione chimica e della concentrazione dell'elettrolito.

La resistenza r di un elettrolito in cui sono immersi due elettrodi metallici inattaccabili affacciati a distanza l ed aventi area A, è data dalla relazione

$$r = \rho \frac{l}{A}$$

Viene misurata, in c.a., la resistenza di un elettrolito, in cui sono immersi due elettrodi di platino uguali (0,1× 0,15 cm), alla distanza di 1 cm, trovando 0,52 Ω. Calcoli la conduttività.

$$\textbf{R. } \rho = \frac{r\,A}{l} = \frac{0{,}52\ \Omega\ (\ 0{,}01 \times 0{,}015\ )\ \mathrm{m}^2}{0{,}01\ \mathrm{m}} = 0{,}0078\ \Omega\cdot\mathrm{m}$$

$$\gamma = \frac{1}{0{,}007\ 8} = 128\ \mathrm{S}$$

Abbiamo visto che la resistività dei conduttori metallici aumenta con l'aumentare della temperatura. Per gli elettroliti, un aumento di temperatura aumenta il grado di dissociazione e quindi la concentrazione degli ioni; di conseguenza, la resistività di un elettrolito *diminuisce* con l'aumentare della temperatura.

27.16. Conduttività molare.

La conduttività delle soluzioni acquose degli elettroliti dapprima aumenta con l'aumentare della concentrazione, poi diminuisce. La *conduttività ionica molare* (γ_m) è la conduttività elettrica di 1 mol di uno ione tra due elettrodi ad 1 m di distanza per una soluzione infinitamente diluita; si esprime in *siemens per metro quadrato alla mole* ($\mathrm{S\cdot m^2/mol}$).

«La conduttività molare di un elettrolita è la somma delle conduttività molari del catione e dell'anione» (*legge di Kohlrausch della migrazione indipendente*).

Tab. 27/5. Conduttività molari di alcuni ioni a 25 °C ($10^{-3}\ \mathrm{S\cdot m^2/mol}$)

Li^+	Na^+	F^-	$Ca^{2+}/2$	Cl^-	$SO_4^{2-}/2$	OH^-	H^+
3,9	5,0	5,5	5,9	7,0	8,0	19,8	34,9

27.17. Tensione di soluzione

D. Si definisce *tensione di soluzione* la tendenza di un metallo a passare in soluzione come ione.

Quando si immerge una lastra di un metallo M nella soluzione di un suo sale, il metallo tende a passare in soluzione come catione M^{n+}. Il catione M^{n+} della soluzione tende a sua volta a depositarsi sul metallo;

come misura di questa tensione, opposta alla tensione di soluzione, può essere assunta la pressione osmotica. Ad un certo punto la velocità di dissoluzione degli atomi eguaglia la velocità di deposizione degli ioni e si stabilisce l'equilibrio: $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\ e$. Si possono verificare due casi.

* Quando la tensione di soluzione del metallo è superiore alla pressione osmotica del catione, alcuni atomi superficiali del metallo passano in soluzione come cationi lasciando sulla lastra i corrispondenti elettroni. Il metallo *si carica negativamente* e la soluzione, nella zona più vicina alla superficie della lastra, è caratterizzata da un eccesso di cationi, cariche positive. Sull' interfaccia metallo/soluzione su stabilisce un doppio strato elettrico.

* Quando la tensione di soluzione del metallo è inferiore alla pressione osmotica dello ione, alcuni cationi della soluzione si depositano sulla lastra *caricandola positivamente* mentre nella zona di soluzione più vicina alla lastra, per la perdita di cationi, prevale la carica negativa degli anioni. Anche in questo caso si stabilisce un doppio strato elettrico.

In entrambi i casi, tra metallo e soluzione si stabilisce una *ddp, misurabile soltanto per confronto* con un'altra coppia ox/red. Il sistema metallo/soluzione prende il nome di *semielemento galvanico* e la differenza di potenziale metallo/soluzione di chiama *potenziale dell'elettrodo,* di cui abbiamo già parlato a proposito delle coppie redox.

27.18. Equazione di Nernst

D. L'*equazione di Nernst* è' un equazione che permette di calcolare il potenziale *E* dell'elettrodo di un semielemento galvanico. Per un semielemento metallo/catione assume la forma

$$E = E^0 + \frac{R\,T}{n\,\Phi}\ln\frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, n il numero di elettroni scambiati tra metallo e catione, $[M^{n+}]$ e $[M]$ le concentrazioni molari del catione e del metallo. (Si dovrebbero usare le *attività* per cui, usando le concentrazioni, i calcoli risultano approssimati). E^0 si chiama *potenziale normale* ed è il potenziale all'elettrodo alla temperatura di 25 °C quando le concentrazioni sono unitarie. Assumendo [M] = 1, l'equazione di Nernst, alla temperatura di 25 °C (298 K) conglobando R e Φ ed usando i logaritmi decimali, diventa

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\,[M^{n+}]$$

L'ultima equazione si ricava ponendo R = 8,31 l·kPa/K·mol, T = 273+25 = 298 K , Φ = 96 500 C e introducendo il fattore di conversione tra logaritmo naturale e logaritmo decimale ($\ln a = 2{,}3026\ \lg a$)

$$E = E^0 + \frac{2{,}3 \times 8{,}31 \times 298}{n \times 96\,500}\lg\,[M^{n+}] = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\,[M^{n+}]$$

Per una generica reazione di ossidoriduzione $ox + e \rightleftharpoons red$ a 25 °C l'equazione di Nernst diventa

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n}\lg\frac{[ox]}{[red]}$$

I potenziali normali E^0 sono quelli di cui abbiamo parlato trattando l' ossidoriduzione, misurati per confronto con la coppia standard

$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ avente per convenzione $E^0 = 0$

Scriva le equazioni di Nernst relative alle semireazioni a) $Zn^{2+} + 2e == Zn$; b) $Fe^{3+} + e == Fe^{2+}$.

R. a) $E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg [Zn^{2+}]$ b) $E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

D. Scriva l' equazione di Nernst relativa alla semireazione in cui lo ione permanganato si riduce a catione manganese in soluzione acida.

R. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

D. Calcoli il potenziale della coppia Mg^{2+}/Mg , avente potenziale redox normale - 2,36 V, quando il metallo è immerso in una soluzione di un sale di magnesio contenente: a) 0,1 mol/l Mg^{2+}. b) 0,01 mol/l Mg^{2+}.

R. a) - 2,36 + 0,059/2 lg 0,1 = - 2,39
b) - 2,36 + 0,059/2 lg 0,01 = - 2,42

27.19. Elementi galvanici

D. Gli *elementi galvanici*, o *pile*, sono generatori di corrente costituiti dall'unione di due semielementi galvanici. Come abbiamo visto, avviene una ossidoriduzione quando il riducente RED di una coppia ox/RED cede elettroni ad un ossidante OX di una coppia OX/red avente potenziale più alto.

*Esempio***.** Quando una lastra di zinco viene immersa in una soluzione di rame solfato, lo zinco si ossida ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + e$) e lo ione rame si riduce ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) perchè avviene un trasferimento diretto di elettroni dallo zinco allo ione rame.

Da una reazione redox è possibile produrre corrente elettrica se la coppia redox che fornisce gli elettroni (potenziale più basso), viene separata con vari accorgimenti dalla coppia redox che li riceve (potenziale più alto) costruendo una pila, rappresentabile con la sequenza

(-) RED | ox || OX | red (+).

La *fem* della pila è la differenza tra i potenziali dei due semielementi.

*Esempi***.** a) La *pila Daniell* (di interesse storico) è costituita da due semielementi: zinco in una soluzione di un sale di zinco e rame in una soluzione di un sale di rame: (-) | Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+}| Cu | (+). I semielementi sono separati da un setto poroso oppure sono contenuti in due recipienti diversi collegati da un «ponte salino» contenente una soluzione conduttrice di un cloruro o nitrato alcalino. Se ora si collega lo zinco con il rame attraverso un circuito esterno in cui è inserito un galvanometro, lo strumento indica un passaggio di corrente dallo zinco (polo negativo; per Zn^{2+}/ Zn, E^0 = - 0,76 V) al rame (polo positivo, per Cu^{2+}/Cu, E^0 = + 0.35 V). L'elettrodo di zinco si consuma passando in soluzione e producendo elettroni ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$); questi passano nel circuito esterno e rientrano nell'elettrodo di rame che si ingrossa per la reazione $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.
b) Nella pila *Leclanché,* cilindrica (catodo di grafite / ammonio cloruro, diossido di manganese / anodo di zinco) avvengono le semireazioni: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; $2NH_4^+ + 2MnO_2 + 2e \rightarrow 2NH_3 + 2MnO(OH)$.
c) Nella pila *Ruben- Mallory,* o pila «a bottone» (catodo di ossido di mercurio / potassio tetraidrossozincato / anodo di zinco amalgamato) avvengono le semireazioni: $Zn + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2e$; $HgO + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + Hg$.

Stabilisca la direzione degli elettroni nel circuito esterno delle seguenti pile: a) Mg | Mg^{2+}|| Sn^{2+}| Sn. b) Sn | Sn^{2+}|| Ag^+| Ag.. Il potenziale normale della coppia Mg^{2+}/Mg è - 2,36 V, quello della coppia Sn^{2+}/Sn è - 0,14 V e quello della coppia Ag^+/Ag è + 0,80 V.

R. a) Da Mg a Pb. b) Da Sn ad Ag.

D. Nelle celle galvaniche (al contrario di quanto abbiamo visto per le celle elettrolitiche) l'elettrodo *negativo* avente potenziale inferiore E_1 è l'*anodo* (es. Zn nella pila Daniell) mentre l'elettrodo *positivo*, avente potenziale superiore E_2 è il *catodo* (es. Cu nella pila Daniell). La *fem* della pila è la differenza $\Delta E = E_1 - E_2$.

Calcoli la *fem* di una pila in cui un semielemento è zinco immerso in una soluzione 0,1 M di zinco nitrato (per Zn^{2+} /Zn, E^0 = - 0,76 V) e l'altro è piombo immerso in una soluzione 0,02 M di piombo nitrato (per Pb^{2+}/Pb, E^0 = - 0,13 V).

R. Anche in questa pila lo zinco è il riducente: (-) | Zn | Zn^{2+} 0,1 M || Pb^{2+} 0,02 M | Pb| (+), per cui

$$E_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ V} \qquad E_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18 \text{ V}$$

fem = - 0,18 - (- 0,79) = 0,61 V

D. Calcoli la *fem* di una pila in cui un semielemento è argento immerso in una soluzione M di argento nitrato e l'altro è costituito dalla coppia $2H^+/H_2$. Per la coppia Ag^+/Ag, E^0 = 0,80 V.

R. La seconda coppia è la coppia standard avente per convenzione $E^0 = 0$ per cui ΔE = 0,8.

27.20. Pile a concentrazione

Una *fem* si può anche produrre in pile di cui un semielemento è costituito da un metallo immerso nella soluzione del suo ione e l'altro semielemento dallo stesso metallo immerso nella soluzione dello stesso ione ma a *concentrazione diversa*.

Calcoli la *fem* della pila Ag | Ag^+ 0,001 M || Ag^+ 0,1 M | Ag . Per la coppia Ag^+/ Ag, E^0 = 0,80 V)

R. $E_{0,001} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-3} = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62$ V
$E_{0,1} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,74$ V $\qquad \Delta E = 0,74 - 0,62 = 0,12$ V

27.21. Elettrodo a idrogeno

D. L'*elettrodo a idrogeno*, il semielemento standard, è costituito da una lastrina di platino immersa in una soluzione acida, sulla quale arriva una corrente di idrogeno alla pressione di 1 atm. Poichè si è stabilito per

convenzione, per la coppia $2H^+/H_2$, $E^0 = 0$, il potenziale E dell'elettrodo a idrogeno è

$E = 0{,}059 \lg [H^+]$ ovvero, cambiando di segno, $E = - 0{,}059 - \lg [H^+]$

Ma $- \lg H^+$ è il pH della soluzione, per cui il potenziale dell'elettrodo a idrogeno dipende dalla concentrazione idrogenionica della soluzione, cioè dal pH.

$E = - 0{,}059$ pH

Calcoli il potenziale di un elettrodo a idrogeno quando la soluzione: a) E' una soluzione 1 M di acido molto forte. b) Ha pH 3,5.

R. a) pH = 0 $E = 0$ b) pH = 3,5 $E = - 0{,}059 \times 3{,}5 = - 0{,}21$ V

D. Il potenziale di un elettrodo a idrogeno in una soluzione acquosa è - 118 mV. Calcoli la concentrazione dello ione idronio nella soluzione.

R. pH = E/- 0,059 = - 0,118 / - 0,059 = 2 $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol/l.

27.22. Determinazione del pH

D. Nella soluzione di cui si vuole determinare il pH si immergono due elettrodi: un *elettrodo di riferimento*, di cui si conosce il potenziale, e un *elettrodo di misura,* il cui potenziale dipende dal pH della soluzione. Si forma così una pila di cui è possibile misurare la *fem* mediante un potenziometro (chiamato in questo caso *pHmetro* o *piaccametro*); sullo strumento si legge direttamente il pH.

Come *elettrodo di riferimento* si potrebbe usare un elettrodo a idrogeno ma sono più pratici l'*elettrodo a calomelano* e l' *elettrodo ad argento.* Il primo è costituito da mercurio ricoperto da mercurio(I) cloruro (*calomelano*) e da una soluzione di potassio cloruro; il secondo da argento ricoperto da argento cloruro e da una soluzione di potassio cloruro. Come *elettrodo di misura* si impiega l' *elettrodo di vetro,* essenzialmente un tubo di vetro speciale terminante in un bulbo sottile (spessore < 0,1 mm) contenente una soluzione tampone in cui pesca un filo di platino per i collegamenti. Semplificando al massimo, si può considerare il vetro della bolla come

una membrana permeabile agli ioni H^+. Tra la soluzione della bolla e la soluzione a pH incognito si crea una *ddp* che dipende soltanto dai valori del pH interno ed esterno.

La misura del pH è semplificata usando gli *elettrodi combinati*, racchiudenti in un unico contenitore l'elettrodo di riferimento e quello di misura.

Particolari *elettrodi ionoselettivi*, il cui potenziale dipende dalla concentrazione di un determinato ione, collegati ad un elettrodo di riferimento, permettono la determinazione della concentrazione di quello ione in una soluzione. Le misure della *ddp* si effettuano mediante potenziometri detti in questo caso *ionometri.*

27.23. Corrosione dei metalli

D. La corrosione di un metallo è un fenomeno elettrochimico dovuto all'azione combinata dell'ossigeno dell'aria, dell'acqua e di altri agenti chimici presenti nell'atmosfera, nell'acqua dolce e marina o nel terreno. La corrosione è un processo lento ma diventa rapido quando si forma una pila in cui il metallo che subisce la corrosione funziona da anodo, cedendo elettroni e quindi ossidandosi. Possono agire da catodo (accettore di elettroni) un altro metallo, le particelle di carbonio dello smog, le impurezze presenti nel metallo, gli stessi prodotti della corrosione, l'ossigeno dell'aria ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$; $E^0 = + 0.40$ V). Si devono perciò evitare giunzioni tra metalli diversi; la saldatura ideale, sotto questo punto di vista, è quella autogena.

Esempi. a) La *latta* è banda di acciaio stagnata. Lo stagno è meno corrodibile del ferro avendo la coppia Sn^{2+}/Sn potenziale redox più alto. Quando però la latta sviene scalfita, il ferro arrugginisce rapidamente perchè si forma una pila (-) Fe| Fe^{2+} || Sn^{2+}| Sn (+) in cui il ferro dona elettroni e quindi passa in soluzione.
b) La coppia Zn^{2+}/Zn ha un potenziale molto più basso di quello della coppia Fe^{2+}/Fe eppure il *ferro zincato* trova larga applicazione. Sembrerebbe un controsenso ricoprire un metallo con un metallo meno nobile ma non è così. Quando il ferro zincato viene scalfito non arrugginisce perchè è lo zinco che si corrode in sua vece, a differenza di quanto si verifica per la banda stagnata.
d) I serbatoi di acciaio interrati vengono collegati con piastre di zinco o di magnesio: i due metalli agiscono da anodo cedendo elettroni al ferro e proteggendolo dalla corrosione.

e) E' stato calcolato che, annualmente, il 2 % del ferro va perduto sotto forma di ruggine. Il ferro puro a contatto con l' acqua pura priva di sali e di ossigeno, pur essendo un metallo comune, non arrugginisce. Quando un oggetto di acciaio viene in contatto con acqua non disareata si manifesta ben presto la ruggine perchè si forma una pila (-) Fe| Fe^{2+}|| OH^-| O_2 (+) in cui il ferro cede elettroni all'ossigeno, passando in soluzione come ione Fe^{2+} , dal quale si origina poi una miscela di idrossidi di ferro(II) e ferro(III).

27.24. Passivazione

D. La *passivazione* è la formazione di un ossido o di un sale protettivo sulla superficie di un metallo, spontanea o provocata ad arte.

Esempio. Il potenziale redox della coppia Al^{3+}/Al è molto basso (- 1,66 V) eppure l'alluminio e le sue leghe resistono molto meglio del ferro alla corrosione atmosferica. Ciò è dovuto alla formazione spontanea di un sottile strato di ossido di alluminio molto resistente, a cui il metallo deve il suo aspetto biancastro.

Uno strato protettivo più spesso viene ottenuto mediante elettrolisi di soluzioni diluite di acido solforico o altri acidi, in cui l'anodo costituisce l'oggetto di alluminio da passivare; se poi, nel bagno di passivazione, si aggiungono coloranti capaci di formare complessi con l'alluminio, si ottengono i comuni e poco costosi oggetti in alluminio anodizzato colorato.

R. Ho sentito parlare della parkerizzazione. Di che cosa si tratta?

D. La *parkerizzazion,* o *bonderizzazione*, o *fosfatazione*, è un trattamento dell'acciaio con soluzioni di fosfati metallici: si forma uno strato di fosfati di per sè poco resistente alla corrosione ma che protegge bene il metallo verniciato. Se a un oggetto di acciaio viene tolta la vernice, si forma rapidamente la ruggine; ciò non si verifica se il metallo è stato prima fosfatato.

27.25. Forza controelettromotrice

D. La *forza controelettromotrice* (*fcem*) è la *fem* prodotta dalle sostanze che si formano sugli elettrodi nel corso dell'elettrolisi e dalla diminuzione della concentrazione dell'elettrolito.

Esempio. Quando si sottopone all'elettrolisi, usando elettrodi di platino, una soluzione di rame cloruro, al polo negativo si deposita rame ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) e al polo positivo si sviluppa cloro ($2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$). A questo punto il platino non è più un semplice conduttore di corrente: il catodo diventa un elettrodo Cu/Cu^{2+} e l'anodo un elettrodo Cl_2/Cl^-, aventi il loro caratteristico potenziale. La cella elettrolitica (consumatrice di corrente) diventa una cella galvanica (produttrice di corrente). Inoltre, nel corso dell'elettrolisi la concentrazione degli ioni, soprattutto nelle vicinanze degli elettrodi, diminuisce, per cui la differenza tra il potenziale catodico e il potenziale anodico aumenta. Per questi motivi, tra i due elettrodi e si stabilisce una *tensione di polarizzazione* o *forza controelettromotrice* (*fcem*) che si oppone a quella del generatore. Affinchè possa avvenire l'elettrolisi è necessario vincere questa *fcem* applicando agli elettrodi una tensione minima, detta *tensione di decomposizione*, caratteristica per ogni sostanza, ed eseguire l'elettrolisi mantenendo l'elettrolito sotto agitazione, per diminuire le variazioni della concentrazione ionica nelle zone anodica e catodica.

25.26. Elettrolisi 2

D. La conoscenza dei potenziali redox permette di comprendere ciò che avviene nella elettrolisi delle soluzioni acquose. Le reazioni sono più complesse di quelle che avvengono durante l'elettrolisi di un sale fuso, per la presenza dell'acqua e la possibilità, per gli ioni, di reagire in modo diverso secondo le condizioni in cui si opera. Da una soluzione contenente più cationi o molecole, sul *catodo* tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox *più alto*; all'*anodo*, viceversa, tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox più *basso*.

Nella elettrolisi di una soluzione contenente Fe^{2+}, Ag^+, Bi^{3+} e Pb^{2+} stabilisca la sequenza con cui i quattro cationi si scaricano al catodo.

R. Ag, Bi, Pb, Fe.

D. * *Ossoacidi e loro sali alcalini*. Nella elettrolisi delle soluzioni acquose diluite degli ossoacidi e dei loro sali alcalini, al catodo si sviluppa *idrogeno* e all'anodo *ossigeno*; in definitiva, avviene la decomposizione dell'acqua: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.

Esempi. a) Il rame non è un metallo alcalino ma questo esempio serve come approccio alle più complesse reazioni elettrolitiche che incontreremo più avanti. Una soluzione di rame nitrato contiene Cu^{2+}, NO_3^- e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, poichè al polo positivo avvengono reazioni di riduzione, lo ione Cu^{2+} si riduce a rame, che si deposita sull'elettrodo ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$). Al polo positivo avvengono reazioni di ossidazione ma lo ione nitrato, dove l'azoto è nel suo stato di ossidazione *più alto* (n.o. = + 5) *non può* essere ossidato. In sua vece *si ossida l'acqua* e si sviluppa ossigeno

$$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e \qquad (E^0 = + 1{,}23\ V)$$

b) Una soluzione diluita di acido solforico contiene H^+, SO_4^{2-} e H_2O. Quando è sottoposta a elettrolisi, al catodo lo ione H^+ agisce da ossidante e si sviluppa idrogeno: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. All'anodo possono agire da riducenti lo ione solfato ($2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e$; $E^0 = + 2{,}01$ V) e l'acqua ($E^0 = + 1{,}23$ V). In soluzione diluita, il potenziale più basso è quello della coppia H_2O/O_2 per cui all'anodo reagisce l'acqua e si sviluppa ossigeno.
c) Una soluzione diluita di sodio solfato, neutra, contiene Na^+, SO_4^{2-} e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione Na^+ potrebbe agire da ossidante ($Na^+ + e \rightarrow Na$). Il potenziale normale della coppia Na^+/Na (- 2,71 V) è però molto inferiore a quello della coppia $2H^+/H_2$ che è, in soluzione neutra, $E = 0{,}059\ pH = - 0{,}059 \times 7 = - 0{,}41$ V. Al catodo, quindi, non può scaricarsi il sodio ma si scarica lo ione H^+ e si sviluppa idrogeno. All'anodo, come per l'acido solforico dell' esempio precedente, si sviluppa ossigeno.

Risponda al QSM: Durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di potassio nitrato, all'anodo: a) Lo ione NO_3^- si riduce a ione NO_2^-. b) Lo ione NO_3^- si riduce a ossido di azoto NO. c) Lo ione NO_3^- si riduce ad azoto. d) Si sviluppa ossigeno.

R. La risposta è d) perché all'anodo avvengono soltanto reazioni di ossidazione.

D. * *Idrossidi alcalini.* Nella elettrolisi delle soluzioni diluite degli idrossidi alcalini al catodo di sviluppa *idrogeno* e all'anodo *ossigeno*. Anche in questo caso avviene praticamente l'elettrolisi dell'acqua.

Esempio. Una soluzione acquosa diluita di potassio idrossido contiene K^+, OH^- e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione potassio potrebbe agire da ossidante ($K^+ + e \rightarrow K$) ma il potenziale normale della coppia K^+/K (- 2,92 V) è però molto basso. Come per il sodio solfato dell'esempio precedente, al catodo si sviluppa idrogeno. All'anodo si scarica lo ione idrossido e si sviluppa ossigeno: $4OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e$.

* *Sali di cationi non alcalini*. I risultati dell'elettrolisi di una soluzione di un sale di un catione non alcalino dipendono dal pH.

Stabilisca quali dei due ioni, Ni^{2+} e H^+, si scaricano al catodo nella elettrolisi di una soluzione acquosa 1 M di nichelio solfato: a) A pH 0. b) A pH 7.

R. a) A pH 0 (quindi quando $[H^+] = 1$ per la coppia $2H^+/H_2$, $E^0 = 0$, superiore a qiello della coppia Ni^{2+}/Ni (- 0,23 V). Sul catodo si sviluppa idrogeno. b) A pH 7, per la coppia $2H^+/H_2$, $E = - 0{,}059 \times 7 = - 0{,}41$ V, inferiore a quello della coppia Ni^{2+}/Ni. Sul catodo si deposita nichelio.

* *Sodio cloruro***.** L'elettrolisi del sodio cloruro ha una grande importanza industriale.

Esempi. a) Per elettrolisi del sodio cloruro *fuso* si prepara il sodio, non ottenibile per via chimica per il suo potenziale redox molto basso ($\rightarrow$ 2,71 V).
b). Per elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro al catodo si sviluppa idrogeno ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) e all'anodo cloro ($Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$). La zona intorno al catodo, impoverendosi di H^+, si arricchisce di OH^- che tendono a migrare verso la zona anodica dove, incontrando il cloro, reagiscono con formazione di sodio cloruro e sodio ipoclorito, il comune candeggiante ($Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$).
c) Per elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro in apparecchiature in cui il catodo è uno strato di mercurio scorrente sul fondo della cella elettrolitica, è possibile la scarica dello ione sodio, per formazione di un amalgama. La lega Na-Hg viene successivamente trattata con acqua: il mercurio torna il ciclo mentre si forma una soluzione di sodio idrossido ($Na + 2HOH \rightarrow 2NaOH + H_2$). Sull'anodo si sviluppa cloro. E' questo il metodo di produzione industriale dell'idrossido di sodio; idrogeno e cloro sono sottoprodotti.

27.27. Galvanotecnica

D. Con l'elettrolisi si possono rivestire oggetti metallici (e anche plastomeri resi conduttori con vari sistemi) con strati protettivi di altri metalli. A tale scopo si allestisce un elettrolito contenente un sale del metallo di copertura e prodotti ausiliari; il catodo è costituito dall'oggetto da trattare e l'anodo può essere un conduttore inerte (grafite) oppure lo stesso metallo di copertura.

Esempio. Un oggetto metallico, immerso in un «bagno» contenente nichelio cloruro e prodotti ausiliari può essere sottoposto a nichelatura galvanica collegandolo con il polo negativo di un generatore di corrente; l'anodo può essere inerte o costituito da una lastra di nichelio. Al catodo lo ione nichelio si riduce ($Ni^{2+} + e \rightarrow Ni$) e l'oggetto si ricopre di nichelio. Quando l'anodo è inerte su di esso si sviluppa cloro. Se l'anodo è di nichelio, su di esso possono avvenire due reazioni: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ (per la coppia Cl_2/Cl^-, $E_0 = +1,36$) e $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$ (per la coppia Ni^{2+}/Ni, $E^0 = - 0,23$). Poichè il potenziale redox della seconda è inferiore a quella della prima, anzichè svilupparsi cloro la lastra di nichelio viene lentamente dissolta e mantiene praticamente costante la concentrazione di Ni^{2+} nella soluzione.

27.28. Accumulatori

D. Gli *accumulatori* sono elementi galvanici reversibili. Gli *accumulatori al piombo* (le comuni «batterie» degli autoveicoli) sono costituiti da due lastre di piombo, di cui una ricoperta con diossido di piombo, immerse in una soluzione di acido solforico al 30 %. Negli *accumulatori al cadmio-nichelio*, dalla vita più lunga ma più costosi, l'elettrodo negativo è il cadmio, quello positivo idrossido di nichelio e l'elettrolito è la soluzione di un idrossido alcalino.

Esempio. Negli accumulatori al piombo, durante l' uso la batteria si scarica perchè al polo negativo il piombo si ossida ($Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$; $E^0 = - 0,13$ V) e la piastra si ricopre di piombo solfato, bianco, per la reazione $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$. Al polo positivo avviene la riduzione del diossido di piombo ($PbO_2 + 4H+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$, $E^0 = + 1,46$ V) e si forma ancora piombo solfato. La densità della soluzione, inizialmente circa 1,27 g/ml, si abbassa e l'accumulatore è scarico quando diventa circa 1,15 g/ml. Durante la ricarica avvengono le reazioni inverse. Sull'elettrodo di piombo avviene la riduzione del piombo: $PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$ ($E^0 = - 0,36$ V) e sull'altro l'ossidazione del piombo a diossido: $PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e$ ($E^0 = + 1,69$ V).

27.29. Magneti

D. Tutte le sostanze posseggono proprietà magnetiche ma soltanto per alcune, dette *ferromagnetiche*, gli effetti sono evidenti senza disporre di particolari strumenti di indagine. I fenomeni di attrazione e repulsione

magnetica sono analoghi a quelli tra cariche elettriche: i poli omonimi di un magnete si attraggono e poli eteronimi si respingono.

Una carica elettrica immobile genera intorno a sè un campo elettrico; una carica elettrica in movimento genera anche un campo magnetico. Il modulo della grandezza vettoriale campo magnetico si chiama *induzione magnetica* (*B*) ed è la forza *F* che si manifesta su una carica *Q* che si muove nel campo magnetico alla velocità *v* in direzione perpendicolare a quella del campo magnetico stesso

$$B = \frac{F}{Q \times v}$$

L'unità SI è il newton al coulomb per metro al secondo o *tesla* (T).

Per un solenoide costituito da n spire sottili, di lunghezza l, percorso da una corrente elettrica di intensità I

$$B = \mu_r \mu_0 \frac{I\ n}{l}$$

dove μ_0 è una costante fisica fondamentale chiamata *permeabilità magnetica del vuoto* ($\mu_0 = 4\ \pi\ 10^{-7}$ N/A^2); μ_r è la *permeabilità relativa* al materiale che si trova nell'interno del solenoide.

Esempi. a) L'induzione magnetica di un solenoide lungo 20 cm avvolto in 1000 spire e attraversato dalla corrente di 2 A è

$$B = 4\ \pi\ 10^{-7}\ \text{N/A}^2 \frac{2\ \text{A} \times 1000}{0{,}2\ \text{m}} = 1{,}26 \cdot 10^{-2}\ \text{T}$$

Se nel solenoide viene introdotta una sbarretta di ferro avente $\mu_r = 2000$ l'nduzione magnetica diventa $1{,}26 \cdot 10^{-2} \times 2000 = 25$ T.
b) Il valore massimo, ritenuto al momento compatibile con la salute di una persona che si trova in un campo magnetico, è di 0,5 μT.
c) L' inquinamento elettromagnetico (chiamato elettrosmog anche se non ha nulla a che vedere con il fumo e la nebbia) non è prodotto soltanto dagli elettrodotti e dai ripetitori, ma anche da oggetti di uso quotidiano come televisori, telefoni, rasoi elettrici, elettrodomestici vari.

27.30. Spettrometro di massa

D. Lo *spettrometro di massa* è uno strumento nel quale si possono separare, sotto vuoto spinto, per azione di un campo magnetico, ioni ad alta velocità. Quando una particella di massa m, di carica elettrica q, si muove alla velocità v in direzione normale ad un campo magnetico B, subisce una

deviazione, misurabile con adatti rivelatori. Il raggio *r* della curva descritta dalla particella è proporzionale alla massa secondo l'equazione

$$r = m \frac{v}{B\ q}$$

R. Come si giunge a questa equazione?

D. La forza *F* agente su una particella di massa *m* e carica elettrica *q*, alla velocità iniziale *v,* è direttamente proporzionale all'intensità del campo magnetico ($F = B\ q\ v$) e impartisce alla particella l'accelerazione centripeta $a = m\ v^2 / r$. Ora, poichè $F = m\ a$, ne deriva che $B\ q\ v = m\ v^2 / r$, da cui $r = m\ v / B\ q$.

Esempio. Lo spettrometro di massa si usa per l'analisi di sostanze complesse, per individuare gli isotopi di un elemento e determinare la loro abbondanza. Nello strumento, poichè il campo magnetico e la velocità delle particelle ionizzate, aventi la stessa carica elettrica, vengono mantenuti costanti, quanto maggiore è *m* tanto maggiore è *r*: gli isotopi più pesanti subiscono una deviazione maggiore di quella subita dagli isotopi più leggeri.

Commento: rica elettrica

27.31. Sostanze ferromagnetiche

D. Gli elettroni degli atomi di qualsiasi sostanza ruotano intorno al nucleo e intorno al proprio asse producendo campi magnetici orientati in direzioni diverse e i reciproci effetti si annullano a vicenda. In alcune sostanze, dette *ferromagnetiche* (Fe, Co, Ni, Gd, Dy e loro leghe) viceversa, gli atomi tendono ad unirsi in aggregati di circa un milione (*domini di Weiss*). I domini sono piccoli magneti ammucchiati in modo caotico e quindi i loro effetti si annullano vicendevolmente. Quando però una sbarretta di materiale ferromagnetico viene introdotta in un solenoide percorso da corrente elettrica, ogni singolo dominio si orienta secondo le linee di forza del campo elettrico e tutta la sbarretta diventa un unico dominio magnetizzato, con un polo nord e un polo sud, acquistando una induzione magnetica detta «di saturazione». Aprendo il circuito, i domini «rompono le righe». Si comportano in tal modo le sostanze ferromagnetiche aventi elevata permeabilità magnetica relativa, chiamate

sostanze *ferromagnetiche dolci*. In altre sostanze, dette *ferromagnetiche dure*, i domini di Weiss conservano l'orientamento per un tempo considerevole anche fuori dal campo magnetico del solenoide. Con la corrente elettrica si possono perciò produrre magneti permanenti caratterizzati da una certa *induzione magnetica residua*.

Tab. 27/6. Permeabilità magnetica relativa massima e induzione magnetica (T) di alcune sostanze ferromagnetiche dolci.

	μ_r	B	
ferro dolce	$5 \cdot 10^3$	2,2	
stalloy	$5 \cdot 10^3$	2.0	lega 94 Fe 4 Si
ipernichelio	$6 \cdot 10^4$	1,6	lega 50 Fe 50 Ni
permalloy 78	10^5	1,1	lega 19 Fe 78 Ni 3 Mn
supermalloy	$8 \cdot 10^5$	0,8	lega 13 Fe 79 Ni 5 Mo 3 Mn

Tab. 24/7 Induzione magnetica residua (T) di alcune sostanze ferromagnetiche dure.

	B	
bario ferrito	0,35	$BaFe_{12}O_{19}$
acciaio al carbonio	0,9	lega 98 Fe 1 C 1 Mn
acciaio al cromo	1,0	lega 95 Fe 4 Cr 1 C
alnico V	1,2	lega 61 Fe 24 Co 14 Ni 8 Al 3 Cu

27.32. Sostanze diamagnetiche e paramagnetiche

Molte sostanze sono debolmente respinte da un magnete e sono dette *diamagnetiche*. La loro permeabilità relativa, che dipende soltanto dalla temperatura, è poco inferiore all'unità.

Esempi. Sono sostanze diamagnetiche l'idrogeno, l'acqua, il vetro e alcuni metalli come argento, bismuto e rame. Per l'acqua, a 25 °C, $\mu_r = 0{,}999\,910$.

Alcune sostanze, dette *paramagnetiche*, sono invece leggermente attratte da un magnete; la loro permeabilità magnetica relativa, che dipende soltanto dalla temperatura, è poco superiore all'unità.

Esempi. Sono sostanze *paramagnetiche* l'ossigeno liquido, il boro e alcuni metalli quali alluminio, sodio, platino e palladio. L'ossigeno è paramagnetico per la presenza di due elettroni spaiati sull'orbitale di valenza; a 0 °C, $\mu_r = 1{,}000\,018$.

Il *punto di Curie* è la temperatura sopra la quale una sostanza ferromagnetica diventa paramagnetica.

Esempi. Punti di Curie di alcuni metalli ferromagnetici: ferro, 767 °C; cobalto, 1127 °C; nichelio, 357 °C; gadolinio, 16.

28. CINETICA CHIMICA

28.1. Velocità di reazione.

D. Già abbiamo incontrato, parlando dell'equilibrio chimico, il concetto di velocità di reazione. La *velocità media* di una reazione è la variazione della concentrazione di un reagente, o di un prodotto, in un intervallo di tempo *t*. Nel corso di una reazione la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre aumenta quella dei prodotti. La velocità di una reazione, *nella sua fase iniziale*, quando il volume rimane costante, è misurata dalla diminuzione - Δc della concentrazione di un reagente (o dall'aumento + Δc della concentrazione di un prodotto) in un intervallo di tempo Δt. In entrambi i casi la velocità viene espressa con un numero positivo

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

L'unità di misura è la *mole al litro al secondo* (mol/l·s)

R. Come si può misurare la velocità di una reazione?

D. La diminuzione della concentrazione di un reagente o l'aumento della concentrazione di un prodotto nel tempo si possono seguire misurando le variazioni di grandezze proporzionali quali il colore, la conduttività elettrica, il potere rotatorio e altre. Altri metodi sono la titolazione volumetrica o la misura del volume di gas sviluppato.

La velocità di una reazione dipende dalla *natura* dei reagenti, dal loro *stato di suddivisione*, dalla *posizione di particolari aggruppamenti* nelle loro particelle, dalla *concentrazione*, dalla *pressione*, dalla *temperatura* e dalla presenza di *catalizzatori*.

28.2. Suddivisione dei reagenti

D. La velocità di reazione è tanto maggiore quanto più le particelle dei reagenti sono suddivise, verificandosi maggiori possibilità di collisioni.

Esempi. a) Le reazioni tra gas e tra particelle in soluzione sono molto veloci.
b) Le reazioni tra molti ioni in soluzione, anche per l'attrazione coulombiana, sono pure molto veloci mentre sono più lente le reazioni tra molecole.
c) Le reazioni tra liquidi e solidi sono in genere lente; la velocità può essere aumentata riducendo i liquidi in goccioline e polverizzando i solidi.
d) Alcuni farmaci, per rendere meno sgradevole la somministrazione, contengono acido tartarico e sodio idrogenocarbonato; conservati in luogo asciutto, l'acido e la base non reagiscono mentre in acqua si manifesta una copiosa effervescenza dovuta allo sviluppo di diossido di carbonio.
e) La combustione del carbone in pezzi è lenta; nelle centrali a carbone il combustibile viene polverizzato per rendere la combustione più rapida.
f) L' acciaio e la ghisa arrugginiscono lentamente; il *ferro piroforico*, ottenuto riducendo con idrogeno l'ossido di ferro in polvere finissima, è in uno stato di suddivisione tale che si infiamma spontaneamente appena viene in contatto con l'aria.

28.3. Fattore sterico

D. La velocità di una reazione è legata alla forma delle particelle dei reagenti: per reagire non basta che le particelle dei reaganti collidano ma è necessario che la collisione avvenga nel posto giusto.

Esempi. a) La velocità della reazione tra due atomi di idrogeno, sferici, non dipende dalla loro forma e dalle posizioni reciproche.
b) L' urto tra una molecola di diossido di carbonio e una molecola di acqua è efficace soltanto se avviene dove si forma il legame, cioè tra gli atomi di carbonio del primo e gli atomi ossigeno della seconda.

28.4. Velocità di reazione e concentrazione

D. Un aumento della concentrazione, aumentando il numero delle particelle in un determinato volume, provoca un aumento delle collisioni e quindi un aumento della velocità di reazione.

Per *molecolarità* di una reazione si intende il numero totale delle specie chimiche partecipanti simultaneamente alla reazione.

* Nelle reazioni *monomolecolari* una sola specie chimica A subisce una trasformazione: $A \rightarrow$ prodotti.

* Nelle reazioni *bimolecolari* reagiscono due particelle: $A + B \rightarrow$ prodotti (o anche $A + A \rightarrow$ prodotti).

Qual è la molecolarità delle seguenti reazioni: a) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + ½O_2$; $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$; $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$? .

R. La prima reazione è monomolecolare, a seconda bimolecolare e la terza trimolecolare.

D. L*'ordine* di una reazione è il numero di specie chimiche che con la loro concentrazione condizionano la cinetica della reazione. A volte coincide con la molecolarità ma a volte no e *può essere determinato soltanto sperimentalmente.* In maggioranza, le reazioni chimiche, così come vengono solitamente rappresentate (da determinati reagenti si ottengono determinati prodotti) sono la somma di due o più reazioni parziali, più o meno veloci; in altre parole, prima dei prodotti finali si formano composti intermedi poco stabili. Come la velocità di una catena di montaggio è condizionata dall'operazione più lenta, così la velocità totale di una reazione a più stadi è determinata dalla velocità dello stadio più lento.

R. Come nel film «Tempi moderni» di Charlie Chaplin!

D. *Esempi.* a) La reazione $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + ½\ O_2$ è *monomolecolare* e anche di *ordine 1*; la sua velocità dipende dalla concentrazione del reagente, $v = k\ [N_2O_5]^1$.
b) La reazione di idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$) è *bimolecolare* ma, con un eccesso di acqua, segue la cinetica di *ordine 1,* dipendendo soltanto dalla concentrazione del saccarosio, $v = k\ [C_{12}H_{22}O_{11}]^1$.
c) La velocità della reazione *bimolecolare* $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, se la concentrazione dell'idrogeno (o dello iodio) viene mantenuta costante, raddoppia se si raddoppia la concentrazione dello iodio (o dell'idrogeno). La sua velocità dipende quindi dalle concentrazioni di entrambi reagenti, $v = k\ [H_2]^1\ [I_2]^1$ per cui la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine 1 rispetto allo iodio ma di *ordine 2* nel suo complesso.
d) La velocità della reazione $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$, simile alla reazione dell'esempio precedente ($H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$), è bimolecolare *ma non* di secondo ordine, poichè avviene secondo un meccanismo più complesso. L'esperienza dimostra infatti che la velocità della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'idrogeno ma è direttamente proporzionale *alla radice quadrata* della concentrazione del bromo, $v = k\ [H_2]\ [Br_2]^{½}$; la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine ½ rispetto al bromo e di *ordine 1,5* nel suo complesso.

e) L'ossidazione dello ione ferro(II) da parte dello ione permanganato in soluzione acida ($5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$) dovrebbe essere lenta, data le scarsa probabilità di uno «scontro» contemporaneo tra ben quattrordici ioni. Viceversa è molto rapida per cui la reazione scritta non può essere che la somma di più reazioni intermedie veloci.
f) L'esperienza ha dimostrato che la reazione apparentemente semplice $2NO + O_2 \rightarrow NO_2$ avviene in due stadi e la velocità totale è determinata dal secondo stadio, più lento:

stadio veloce: $2NO \rightarrow N_2O_2$ stadio lento: $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$

risponda al QSM: la reazione $3A + 2B \rightarrow A_3B_2$ è di ordine 3 rispetto ad A, di ordine 2 rispetto a B e di ordine 5 nel suo complesso? a) Sì. b) No. c) L'ordine della reazione deve essere determinato sperimentalmente.

R. La risposta è c)..

28.5. Equazioni cinetiche

D. Le *equazioni cinetiche* sono equazioni che legano la velocità di reazione alla concentrazione dei reagenti.

* *Reazioni di primo ordine*. La loro velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un reagente. Sono di ordine 1 le reazioni monomolecolari ma anche le reazioni bimolecolari la cui velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un singolo reagente.

Per le reazioni di ordine 1 (A→ prodotti) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

dove $[A]_0$ è la concentrazione iniziale del reagente, $[A]_t$ la concentrazione del reagente dopo il tempo t e k la *costante cinetica*, che dipende soltanto dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.

Esempio. Una sostanza AB si decompone secondo la reazione: $AB \rightarrow A + B$; la sua concentrazione è stata misurata ad intervalli regolari di tempo ottenendo i seguenti risultati:

t (min)	0	10	20	30	40	40	60
[AB] (g)	5,11	3,77	2,74	2,02	1,48	1,08	0,80

Volendo calcolare la costante cinetica conviene costruire una tabella come la seguente:

t	2,303 / t	$[AB]_0$	$[AB]_t$	lg $[AB]_0$ / $[AB]_t$	k
10	0,2303	5.11	3,77	0,1321	0,0304
20	0,1151	5,11	2,74	0,2706	0,0311
30	0,0768	5,11	2,02	0,4031	0,0309
40	0,0576	5,11	1,48	0,5381	0,0309
50	0,0461	5,11	1,08	0,6750	0,0311
60	0,0384	5,11	0,80	0,8053	0,0309

Calcoli il tempo necessario affinchè, nella reazione dell'esempio precedente, la concentrazione di AB si riduca alla metà.

$$\textbf{R.}\quad t = \frac{2{,}303}{0{,}0309} \lg \frac{100}{50} = 22{,}4 \text{ min}$$

D. * *Reazioni di secondo ordine*. La loro velocità è direttamente proporzionale alle concentrazioni di entrambi i reagenti.

Per le reazioni di ordine 2 (A + B $\rightarrow$ prodotti) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2{,}303}{t\,([A]_0 - [B]_0)} \lg \frac{[A]_t\,[B]_0}{[A]_0\,[B]_t}$$

Esempio. Due sostanze A e B reagiscono formando una sostanza AB e la reazione è di secondo ordine. Si vuole calcolare la costante cinetica in base ai risultati

t (min)	0	6,5	11,1
[A] (mol/l)	0,56	0,49	0,45
[B] (mol/l)	0,31	0,23	0,19

Dopo 6,5 min: $k = \frac{2{,}303}{6{,}5\,(0{,}56 - 0{,}31)} \lg \frac{0{,}31 \times 0{,}49}{0{,}56 \times 0{,}23} \approx 0{,}1$

Dopo 11,1 min: $k \approx 0{,}1$

28.6. Velocità di reazione e pressione

D. Nelle reazioni in fase gassosa, ad un aumento della pressione corrisponde una diminuzione del volume e quindi un aumento della concentrazione. La velocità di reazione *aumenta con l'aumentare della pressione.*

28.7. Velocità di reazione e temperatura

D. Ad un aumento della temperatura corrisponde un aumento della velocità, e quindi dell'energia cinetica, delle particelle in reazione: ne deriva un maggior numero di collisioni ed un *aumento della velocità di reazione*, calcolabile con *l'equazione di van't Hoff*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\Delta t/10}$$

dove v_1 è la velocità ad una temperatura t_1, v_2 la velocità ad una temperatura t_2 e γ è un coefficiente compreso, per la maggioranza delle reazioni, tra 2 e 4.

La velocità di una reazione aumenta con l'aumentare della temperatura: a) Per le reazioni endotermiche. b) Per le reazioni esotermiche. c) Per tutte le reazioni chimiche.

R. La risposta è c).

D. a) Perchè nelle pentole a pressione la cottura dei cibi è più rapida? b) Perche molti alimenti devono essere conservati in frigorifero?

R. a) Perché la pressione aumenta la temperatura. b) Perché il raffreddamento diminuisce la velocità delle reazioni che provocano l'alterazione dei cibi.

D. Calcoli il coefficiente di temperatura per una reazione la cui velocità aumenta 15,6 volte per un aumento di temperatura di 30 °C.

R. $v_2 / v_1 = \gamma^{30/10}$ $\qquad 15{,}6 = \gamma^3 \qquad \gamma = \sqrt[3]{15{,}6} = 2{,}5$

D. Calcoli ora l'aumento della velocità di una reazione per un incremento della temperatura di 25 °C, se $\gamma = 2{,}3$.

R. $v_2 / v_1 = 2{,}3^{2{,}5}$ $\quad v_2 / v_1 = 2{,}5 \times \lg 2{,}3 = 0{,}904$ $\quad \text{antlg} \approx 8$

La velocità di reazione aumenta circa otto volte.

D. Una reazione chimica, alla temperatura di 150 °C, è completa in 16 min. Calcoli il tempo che impiegherà alla temperatura di 200 °C se $\gamma = 2{,}5$.

R. I tempi sono inversamente proporzionali alle velocità e poichè $\Delta t = 50$ °C si può scrivere

$t_1 / t_2 = \gamma^5$ $\quad 16 \text{ min} / t_2 = 2{,}5^5$ $\quad t_2 = 16 / 97{,}66 = 0{,}164 \text{ min} \times 60 = 9{,}8 \text{ s}$

28.8. Energia di attivazione

D. L'energia di un sistema è la media delle energie delle particelle che lo compongono: la maggioranza delle molecole, quando si urtano, «rimbalzano» per la repulsione degli elettroni periferici; poche molecole, più ricche di energia, entrano in reazione. In una reazione chimica, nel brevissimo periodo in cui non tutti i legami dei reagenti sono completamente spezzati e non tutti i legami dei prodotti si sono stabiliti, si formano composti labili (*complesso attivato*). Ne deriva che, affinchè inizi una reazione chimica occorre superare una barriera di energia somministrando una piccola quantità di energia, detta *energia di attivazione*, che è la differenza tra l'energia dei reagenti e l'energia del complesso attivato.

* *Reazioni endotermiche.* Richiedono energia (differenza ΔH tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti) e un supplemento di energia, l' energia di attivazione E_a, affichè gli urti tra le particelle diventino efficaci.

* *Reazioni esotermiche*. Producono energia ma richiedono anch'esse, per iniziare, un apporto di energia sotto forma di calore, scariche elettriche, radiazioni elettromagnetiche, per superare la barriera di energia necessaria per la formazione del complesso attivato. L'*innesco* provoca la formazione di poche molecole «attive» sufficienti per iniziare la reazione esotermica

che poi procede da sè; parte dell'energia sviluppata serve per «attivare» nuove molecole.

Esempi. a) Una miscela di idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente può rimanere inalterata per secoli senza che avvenga la reazione che conduce ad acqua. Eppure la reazione è termodinamicamente possibile. Infatti:

	$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow$		$H_2O(g)$
$H°$ (kJ/mol)	0	0	- 242
$S°$ (kJ/mol·K)	0,131	0,205/2	0,189

ΔH = - 242 kJ/mol ΔS = 0,189 - (0,131 + 0,1025) = - 0,0445 kJ/mol·K

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ = 242 - 298 (- 0,0445) = - 228,8 kJ/mol × 0,24 ≈ - 55 kcal/mol

La reazione può procedere spontaneamente ma è così lenta che in pratica non avviene quando i due gas sono semplicemente miscelati. E' però sufficiente una scintilla elettrica per fornire l'energia di attivazione: una volta innescata, la reazione procede rapidamente e può diventare esplosiva. Per lo stesso motivo, quando si apre il rubinetto del gas, il metano non reagisce con l'ossigeno dell'aria mentre si accende e continua a bruciare quando si avvicina all'orificio un fiammifero acceso o si fa scoccare una scintilla da un accendino.
b) Uno zolfanello non si accende spontaneamente alla temperatura ambiente; si accende quando è riscaldato o quando alla miscela della capocchia viene fornita l'energia di attivazione come calore prodotto dall'attrito contro una superficie ruvida.
c) La miscela vapori di benzina-aria prodotta nel carburatore non si incendia anche se compressa nei cilindri del motore; esplode quando scocca la scintilla della candela.

Un abbassamento dell'energia di attivazione produce un aumento della velocità di reazione. La costante cinetica k , la temperatura T e l'energia di attivazione E sono legate dall'equazione di Arrhenius

$$k = e^{-E/RT}$$

dove e è la base dei logaritmi naturali. Quando l'energia di attivazione di una reazione varia (per esempio viene abbassata per la presenza di un catalizzatore) la costante cinetica passa da un valore k ad un valore k' e si ha

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'/RT}}{e^{-E/RT}} \quad \text{ovvero} \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{2{,}3\,R\,T}$$

R. Come si ricava la seconda equazione?

D. Ricordando che $\ln e = 1$, si ricava nel modo seguente

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{-E'/RT \ln e}{-E/RT \ln e} \qquad \ln \frac{k'}{k} = -E'/RT - (-E/RT) \qquad \ln \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{R\,T}$$

Passando ai logaritmi decimali si ha

$$2{,}3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{R\,T} \quad \text{ovvero} \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{2{,}3\,R\,T}$$

28.9. Reazioni radicaliche

D. Le reazioni *radicaliche*, o *omolitiche*, sono reazioni chimiche in cui una molecola A:B si spezza in due radicali ·A e ·B (*omolisi*) che possono unirsi con altri radicali (*colligazione*).

Esempi. a)Metano e cloro, per azione delle radiazioni UV, reagiscono formando vari prodotti tra cui clorometano CH_3Cl e acido cloridrico. Le radiazioni UV forniscono l'energia di attivazione necessaria per rompere il legame di poche molecole di cloro, con formazione di radicali liberi ·Cl contenenti un elettrone spaiato, quindi molto reattivi

$$Cl : Cl \rightarrow {\cdot}Cl + {\cdot}Cl$$

Questo primo stadio della reazione è lento. Alcuni radicali ·Cl «aggrediscono» alcune molecole di metano sottraendo loro un atomo di idrogeno

$${\cdot}Cl + H : CH_3 \rightarrow H : Cl + {\cdot}CH_3$$

e si formano radicali liberi metile $\cdot CH_3$ i quali, reagendo con molecole di cloro, formano altri radicali liberi ·Cl

$Cl : Cl + \cdot CH_3 \rightarrow \cdot Cl + Cl : CH_3$

Come vede, avviene una *reazione a catena* che può interrompersi quando, per qualche motivo, i radicali liberi reagiscono senza produrne altri.
b) Con i mezzi tradizionali un incendio viene combattuto cercando di abbassare la temperatura e di isolare il materiale in fiamme dal contatto con l'aria; entrambe le condizioni si verificano, ad esempio, usando estintori ad anidride carbonica liquida: il getto in parte vaporizza per cui, oltre all'abbassamento di temperatura, si forma uno strato pesante di CO_2 gassoso tra il materiale in fiamme e l'aria. Molto più efficaci sono gli estintori al *fluobrene*, un fluorobromoidrocarburo che, ad alta temperatura, forma radicali liberi capaci di «catturare» i radicali liberi ·H, ·OH e altri a cui deve la propagazione della fiamma.

28.10. Catalizzatori

D. I catalizzatori sono sostanze capaci di aumentare, senza apparentemente partecipare alla reazione, e in quantità molto piccola, la velocità di una reazione. Ciò è dovuto alla formazione di complessi attivati aventi energia di attivazione più bassa del complesso attivato che si forma in assenza del catalizzatore.

Esistono anche catalizzatori negativi, o *inibitori* , che diminuiscono la velocità di una reazione.

Esempio. La sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$), reazione lentissima, è realizzabile industrialmente soltanto facendo passare i due gas, ad alta pressione, su catalizzatori a base di ferro.

I catalizzatori posseggono *azione selettiva*, aumentando la velocità di determinate reazioni e non di altre.

Esempi. Ossido di carbonio e idrogeno, ad alta temperatura e pressione:
a) in presenza di catalizzatori a base di *nichelio* reagiscono formando metano e vapor d'acqua: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$;
b) in presenza di catalizzatori a base di *ossidi di zinco e cromo* formano metanolo: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$.

R. Nelle marmitte catalitiche quali reazioni vengono catalizzate?

D. Le marmitte catalitiche contengono metalli del gruppo del platino i quali, ad alta temperatura, accelerano la combustione dell'ossido di carbonio ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$) e degli idrocarburi incombusti del motore. Catalizzano anche la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto da parte dell'ossido di carbonio.

Nella *catalisi omogenea* il catalizzatore è intimamente mescolato con i reagenti; nella *catalisi eterogenea* il catalizzatore costituisce una fase solida separata.

D. In presenza di un catalizzatore è possibile che avvenga una reazione avente energia libera di Gibbs positiva?

R. No, un catalizzatore può soltanto aumentare la velocità di una reazione termodinamicamente possibile.

R. Un catalizzatore è in grado di spostare l'equilibrio di una reazione?

D. No! La concentrazione delle sostanze in una reazione di equilibrio *non viene* modificata dalla presenza di un catalizzatore; il catalizzatore permette soltanto di *raggiungere più velocemente l'equilibrio*, aumentando la velocità della reazione tanto in un senso quanto nel senso contrario.

28.11. Enzimi

D. Nelle cellule degli organismi viventi avvengono reazioni tra grosse molecole che, *in vitro,* richiederebbero tempi lunghi e alte temperature. Sono invece molto rapide per la presenza di piccolissime quantità di sostanze prodotte dalle cellule, gli *enzimi,* biocatalizzatori altamente specifici.

La chimica degli enzimi si è recentemente sviluppata con l'avvento degli *abzimi* (contrazione di *a(nti)b(ody)(en)zymes*), prodotti artificialmente.

R. Biocatalizzatori significa microorganismi viventi?

D. No. Gli enzimi (suffisso *-asi*) sono proteine, quindi sostanze chimiche; molte sono prodotte da microorganismi, quali ad esempio il lievito di birra o la «madre» dell'aceto. Infatti, enzima deriva dal greco *en*, dentro e *zýme*, fermento.

Esempi. Nella panificazione, nella produzione del vino, dell'aceto e della birra avvengono reazioni catalizzate da enzimi prodotti da microorganismi.

R. Quando si disinfetta una ferita con acqua ossigenata si nota lo sviluppo di bollicine gassose. Di quale gas si tratta e come si produce?

D. Nel sangue è presente un enzima (*catalasi*) che accelera la dismutazione del perossido di idrogeno ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$).

Alcuni enzimi (in parentesi i reagenti e i prodotti della reazione catalizzata): *alcolossidasi* (etanolo → acido acetico) *amilasi* o *diastasi* (amilosio → maltosio); *colinesterasi* (acetilcolina → colina + acido acetico); *erepsina* (polipeptidi → amminoacidi); *fosfatasi* (esteri fosforici → alcoli + acido fosforico); *glicogenasi* (glicogeno → glucosio) *lattacidasi* (glucosio → acido lattico); *lattasi* (lattosio → galattosio); *lipasi* (lipidi → acidi grassi + glicerolo); *maltasi* (maltosio → glucosio); *pepsina* (proteine → peptoni); *saccarasi* o *invertasi* (saccarosio → glucosio + fruttosio); *tirosinas*i (tirosina → melanina).

Tab. 28/1. Classificazione degli enzimi secondo l'UIB (Unione Internazionale di biochimica).

enzimi	**catalizzano**
ossidasi	ossidoriduzioni
transferasi	trasferimento di aggruppamenti atomici
idrolasi	idrolisi
liasi	rimozione di un aggruppamento atomico
isomerasi	conversione di una sostanza in un suo isomero
ligasi	sintesi tra molecole

R. Biodetergente significa detergente biodegradabile?

D. No. I biodetergenti sono detergenti contenenti piccole quantità (0,3÷0,6 %) di enzimi, prodotti da culture di *bacillus subtilis*, i quali agiscono come catalizzatori nelle reazioni di demolizione delle proteine

delle macchie di cibo, sangue, feci, ecc., difficilmente eliminabili con il lavaggio anche ad alta temperatura. I biodetergenti «lavorano» a temperature modeste, intorno a 50 °C, e sono poco stabili. Non contengono candeggianti: gli enzimi verrebbero distrutti.

28.12. Reazioni fotochimiche

Le *reazioni fitochimiche* sono reazioni catalizzate dalla luce o da altre radiazioni elettromagnetiche.

Esempio a) Idrogeno e cloro, al buio, reagiscono molto lentamente formando acido cloridrico; se la miscela dei due gas è illuminata dalla luce solare la reazione è veloce è può diventare esplosiva. L'energia radiante spezza alcune molecole di cloro Cl_2 in due radicali liberi ·Cl iniziando una reazione radicalica.
b) Le pellicole fotografiche in bianco e nero sono rivestite da una gelatina contenente alogenuri di argento; la luce provoca la trasformazione dei sali di argento in composti non ben definiti e la pellicola impressionata sembra non aver subito modificazioni. Se però viene immersa in una *bagno di sviluppo* le zone colpite dalla luce anneriscono per formazione di argento metallico. Allo sviluppo segue il *fissaggio,* lavaggio del negativo con soluzioni complessanti, per eliminare i sali di argento rimasti inalterati.

29. NUCLEONICA

R. Ho letto che presso il CERN di Ginevra operano due potenti, costosissimi ciclotroni per lo studio delle particelle subatomiche. Ha un senso spendere miliardi per la scienza pura?

D. A chi ritiene folli queste spese si può rispondere come fece Benjamin Franklin a coloro che criticavano le prime mongolfiere ritenendole inutili giocattoli: «A che cosa può servire un bambino appena nato?»

29.1. Interazioni

D. Le forze di attrazione o di repulsione agenti tra due oggetti, siano essi stelle o particelle subatomiche, si classificano in: *interazione forte, interazione elettromagnetica, interazione debole, interazione gravitazionale.*

Il *raggio d'azione* di una interazione è la distanza massima cui questa è influente mentre l'*intensità* definisce i rapporti tra le varie interazioni.

Secondo Werner Heisenberg le interazioni sono dovute a *particelle di scambio* o *di interazione*.

. * *Interazione nucleare forte*. E' una forza di attrazione che si manifesta tra i quark; il suo *raggio di azione* è cortissimo, dell'ordine di 10^{-15} m ed è quella avente la maggiore intensità, posta per convenzione uguale a 1. La particella di scambio è il *gluone*.

* *Interazione elettromagnetica*. E' la forza responsabile della struttura atomica; si manifesta tra particelle elettricamente cariche e ad essa si attribuiscono la repulsione tra protoni (e tra elettroni) e l'attrazione tra protoni ed elettroni. E' circa 100 volte più debole dell'interazione forte e il suo raggio d'azione è infinito. La particella di scambio è il *fotone*.

* *Interazione debole*. Si manifesta tra leptoni e quark; il raggio di azione è molto piccolo (~10^{-18} m) e l'intensità relativa all'interazione forte

è ~10^5 . Negli anni Settanta le interazioni elettromagnetiche e deboli sono state unificate (*interazioni elettrodeboli*).

* *Interazione gravitazionale*. E' una forza di attrazione a raggio di azione infinito e intensità relativa all'interazione forte di ~ 10^{-39} . La particella di scambio, priva di massa, è il *gravitone,* non ancora osservato. Tra le particelle subatomiche l'interazione gravitazionale è trascurabile.

29.2. Adroni e leptoni

D. Le particelle subatomiche sono molte e si classificano in *adroni* e *leptoni*.

Gli *adroni* sono soggetti all' interazione forte e si classificano a loro volta in *barioni* e *mesoni*, aventi massa rispettivamente superiore e inferiore a quella del protone. I *leptoni* hanno massa inferiore a quella del protone e non sono soggetti all'interazione forte.

Gli adroni sono a loro volta costituiti da tre particelle, non ancora osservate libere, i *quark,* caratterizzati da spin ½ e da *cariche elettriche frazionarie*. Ad ogni quark corrisponde un antiquark.

Esempi. a) Il *protone* è costituito da due quark *u* e un quark *d* e la sua carica elettrica è unitaria

$$u + u + d = \frac{2}{3} + \frac{2}{3} - \frac{1}{3} = 1$$

b) Il *neutrone* è costituito da due quark *d* e un quark *u* ed è elettricamente neutro

$$d + d + u = -\frac{1}{3} - \frac{1}{3} + \frac{2}{3} = 0$$

Tab. 29/1. Adroni.

				m$^{(*)}$	**Spin**	**car. el.**	**τ (s)**$^{(**)}$	**antip.**
barioni	nucleoni	protone	p^+	1836	½	+ 1	infinita	p^-
		neutrone	n	1839	½	0	900	n
	iperoni	lamda	Λ^0	2184	½	0	$2{,}6\cdot10^{-10}$	Λ^0
		sigma	$\Sigma+$	2327	½	+1	$8\cdot10^{-11}$	Σ^-
			Σ^-	2341	½	- 1	$1{,}5\cdot10^{-10}$	Σ^+
			Σ^0	2332	½	0	$5{,}8\cdot10^{-20}$	Σ^0
		xi	Ξ^-	2585	½	- 1	$1{,}6\cdot10^{-10}$	Ξ^+
			Ξ^0	2573	½	0	$2{,}9\cdot10^{-10}$	Ξ^0

		omega	Ω^-	3276	3/2	- 1	$8 \cdot 10^{-11}$	Ω^+
mesoni		pioni	π^+	274	0	+ 1	$2{,}6 \cdot 10^{-8}$	π^-
			π^0	264	0	0	$8{,}7 \cdot 10^{-17}$	π^0
		kaoni	K^+	967	0	+ 1	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	K^-
			K^0	974	0	0	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	K^0

(*) Le masse sono relative a quella dell'elettrone considerata unitaria.
(**) τ, *vita media*, intervallo di tempo in cui il numero iniziale delle particelle si riduce di 1/*e*; *e* = 2,7182, base dei logaritmi naturali.

Tab. 29/2. Quark.

			car. el.
down	(inferiore)	d	- 1/3
up	(superiore)	u	2/3
strange o sideways	(strano o laterale)	s	- 1/3
charm	(incantato)	c	2/3
bottom o beauty	(basso o bello)	b	- 1/3
top o truth	(alto o vero)	t	2/3

Tab. 29/3. Leptoni.

		m(*)	**spin**	**car. el.**	**τ (s)**(**)	**antip.**
elettrone	e-	1	½	- 1	infinita	e+
neutrini	ν_e^0	0	½	0	infinita	ν_e^0
	ν_μ^0	0	½	0	infinita	ν_μ^0
	ν_τ^0	0	½	0	infinita	ν_τ^0
muone	μ^-	207	½	- 1	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	μ^+
tauone	τ^-	3491	½	- 1	$3 \cdot 10^{-13}$	τ^+

(*) Le masse sono relative a quella dell'elettrone considerata unitaria.
(**) τ, *vita media*, intervallo di tempo in cui il numero iniziale delle particelle si riduce di 1/*e*; *e* = 2,7182, base dei logaritmi naturali.

29.3. Antimateria

D. Le *antiparticelle* sono adroni e leptoni aventi massa e vita media identiche a quelle delle particelle subatomiche corrispondenti.

* Alle particelle dotate di carica elettrica corrispondono antiparticelle aventi la stessa massa ma carica elettrica opposta.

Esempi. All'elettrone e^-, negativo, corrisponde l'elettrone positivo e^+ , l'*antielettrone* o *positrone*; al protone p^+, positivo, corrisponde l'*antiprotone* p^-.

* Alle particelle elettricamente neutre corrispondono antiparticelle aventi alcune proprietà (come ad esempio il momento angolare) opposte; così ad esempio, al neutrone corrisponde l'*antineutrone*.

Quando una particella incontra un'antiparticella entrambe scompaiono (*annichilazione o annichilimento*) e la loro massa si trasforma in energia.

29.4. Nuclidi stabili e instabili

D. L'esistenza di nuclidi stabili contenenti anche un numero elevato di protoni è dovuta a due fattori: l'interazione forte e, in misura minore, la presenza dei neutroni; un neutrone, incuneato tra due protoni, diminuisce circa quattro volte la loro forza repulsiva. Con l'aumentare del numero atomico, i protoni della periferia del nucleo, diminuendo il raggio d'azione dell'interazione forte, tendono ad essere respinti dagli altri, e i nuclidi diventano meno stabili.

Esempi. a) I nuclidi più stabili e più numerosi contengono un numero pari di protoni e un numero pari di neutroni.
b) Meno numerosi sono i nuclidi stabili aventi numero dei protoni pari e numero di neutroni dispari, o viceversa.
c) Sono soltanto sei i nuclidi stabili contenenti un numero dispari di protoni e di neutroni.
d) I nuclidi più stabili e più abbondanti in natura sono quelli contenenti un numero di protoni o un numero di neutroni uguale a *2* (es. $^{4}_{2}$He), *8* (es. $^{16}_{8}$O), *20* (es. $^{39}_{19}$K, 39 - 19 = 20 neutroni), *28, 50, 82, 126*, detti *numeri magici*. Il nuclide più pesante stabile è il bismuto 209, contenente 209 - 83 = 126 neutroni.
e) Il corpo umano contiene tracce di un radioisotopo, lo ione potassio 40, $t_{½} = 1{,}3 \cdot 10^{9}$ y.

29.5. Decadimento radioattivo

D. I *radionuclidi* sono nuclidi instabili naturali o artificiali che si disintegrano spontaneamente e indipendentemente dallo stato di aggregazione, dalla temperatura, dalla pressione, dalla composizione chimica.

Per *decadimento radioattivo* si intende una «trasformazione nucleare spontanea nella quale vengono emesse radiazioni γ oppure particelle, o

vengono emesse radiazioni X a seguito di cattura di elettroni orbitali» (UNI 7267). I principali meccanismi del decadimento sono quattro: *decadimento* α, *decadimento* β^-, *decadimento* β^+ e *cattura K*. Ogni nuclide decade secondo uno solo di questi meccanismi. Le particelle e le radiazioni emesse nel decadimento radioattivo posseggono una notevole energia, prodotta della conversione di una piccolissima frazione della massa del radionuclide. Nel decadimento radioattivo, pochi nuclidi naturali e un maggior numero di nuclidi artificiali emettono anche radiazioni elettromagnetiche cortissime e penetranti, le *radiazioni gamma*.

Esempi. Applicazioni di alcuni radioisotopi in medicina: ^{11}C, ^{14}C, ^{32}P, ^{22}Na ^{24}Na, ^{42}K, ^{45}Ca (studi sul metabilismo); ^{35}S (ricerche sulle proteine, trattamento delle leucemie), ^{131}I (diagnosi dei tumori alla tiroide); ^{35}P, ^{74}As (localizzazione di tumori al cervello).

Tab. 25/4. Caratteristiche di alcuni isotopi.

Z		**A**	**uma**	**abb. %**	$t_{½}$	**decad.**
1	H	1	1,007 825	100		
		2	2,014 102	0,015		
		3	3,016 050		12,3 a	β^-
12	C	10	10,016 858		19,2 s	β^+
		11	11,011 433		20,4 min	β^+ K
		12	12,000 000	98,89		
		13	13,003 355	1,11		
		14	14,003 242		5730 a	β-
88	Ra	223	223,018 50		11,2 d	α γ
		226	226,025 41		1620 a	α γ
		228	228,031 14		6,7 a	β^-

* *Decadimento* α. Si denominano *particelle* α gli elioni He^{2+}, cioè nuclei di elio (^4_2He). Il decadimento α è' caratteristico dei radionuclidi pesanti, aventi $Z > 82$ e $A > 200$. Anzichè espellere protoni e neutroni il radionuclide emette nuclei di elio caratterizzati da grande stabilità. Il risultato è una *diminuzione del numero atomico di 2 unità* e una *diminuzione del numero di massa di 4 unità.* Nel decadimento α, un radionuclide X si trasforma in un un isotopo Y dell'elemento che lo precede di due caselle nella tavola periodica

$$^A_ZX \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^4_2He$$

Le particelle α posseggono alta velocità ed energia ma, per le loro grosse dimensioni, sono poco penetranti: urtando atomi sottraggono loro elettroni, ionizzandoli.

Esempio. Il numero atomico del radio è $Z = 88$. Il radio 226, radionuclide naturale, emettendo un nucleo di elio, si trasforma in un isotopo dell'elemento avente $Z = 88 - 2 = 86$ (il rado) e precisamente nel rado 222 ($A = 226 - 4$)

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\text{He}$$

Stabilisca quale elemento si forma nel decadimento α: a) dell'uranio 238. b) del polonio 210.

R. a) Torio. b) Piombo.

D. * *Decadimento* β^-. Il termine *particella* β^-, o semplicemente particella β, è sinonimo di *elettrone* (e^-, oppure *e,* oppure $^{0}_{-1}e$). Il decadimento β è caratteristico di radionuclidi aventi un alto rapporto tra neutroni e protoni: il risultato è *l'aumento del numero atomico di 1 unità* mentre il *numero di massa non cambia*. Nel decadimento β, da un radionuclide X si forma un isotopoY dell'elemento che si trova nella casella successiva della tavola periodica, quindi un nuclide Y isobaro di X

$$^{A}_{Z}\text{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1}\text{Y} + {}^{0}_{-1}\text{e} + \nu_e{}^{0}$$

Vengono emessi elettroni, più veloci e penetranti delle radiazioni α, e neutrini elettronici.

Esempi. a) L'idrogeno 3 (trizio) decade secondo lo schema

$$^{3}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\text{He} + {}^{0}_{-1}\text{e}$$

Come si vede, si forma elio 3, isobaro dell'idrogeno 3.
b) L'unico isotopo stabile dello iodio esistente in natura è lo iodio 127; in diagnostica e in terapia si usa lo iodio 131 (decadimento β; $t_{½}$ = 8 d); somministrato al paziente, si concentra nella tiroide e può essere misurato con adatti strumenti (*scintigrafia*).

L'emissione di un elettrone da un nucleo che non ne contiene è dovuta alla trasformazione di un neutrone in un protone

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{0}_{-1}e^{-}$$

(ecco perchè il numero atomico del prodotto aumenta di una unità), dovuta a sua volta alla trasformazione di un un quark *d* in quark *u*

$$d + d + u\ (-1/3 -1/3 +2/3 = 0) \rightarrow d + u + u\ (-1/3 +2/3 +2/3 = +1) + e^{-}$$

Stabilisca quale elemento si forma nel decadimento β: a) Del sodio 24. b) Del bromo 82.

R. a) $^{24}_{12}Mg$. b) $^{82}_{36}Kr$.

D. ******Decadimento* β^{+}. Il termine *particella* β^{+} è sinonimo di elettrone positivo, o *positrone* (e^{+} oppure $^{0}_{+1}e$). Il decadimento β^{+} è caratteristico dei radionuclidi artificiali aventi un basso rapporto tra neutroni e protoni. Il risultato è la *diminuzione del numero atomico di 1 unità* mentre il *numero di massa non cambia*. Nel decadimento β^{+}, da un radionuclide X si forma un isotopo Y dell'elemento che si trova nella casella precedente della tavola periodica

$$^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}X + {}^{0}_{+1}e$$

Esempio. Il carbonio 10 subisce il decadimento β^{+} e si forma boro 10

$$^{10}_{6}C \rightarrow {}^{10}_{5}B + {}^{0}_{+1}e$$

L'emissione di un positrone da un nucleo è dovuta alla trasformazione di un protone in un neutrone

$$^{1}_{1}H \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e^{+}$$

Stabilisca quale elemento si forma nel decadimento β^{+}: a) Del sodio 22 e b) Dell' ossigeno 15.

R. a) Neo. b) Azoto.

D. * *Cattura K.* E' un fenomeno tipico degli elementi artificiali ed avviene quando un protone del nucleo di un atomo può acquistare un elettrone dal livello energetico più vicino, diventando un neutrone. Il risultato è la *diminuzione del numero atomico di 1 unità*, mentre il *numero di massa non varia*. Da un elemento X si forma un isotopo dell' elemento Y che si trova nella casella precedente nella tavola periodica

$${}^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y$$

Esempio. Il carbonio 11 può catturare uno dei suoi sei elettroni diventando boro 11

$${}^{11}_{6}C + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{11}_{5}B$$

1) Stabilisca quale elemento si forma per cattura elettronica nel: a) gallio 65; b) potassio 40.
2) Completi le seguenti reazioni di decadimento: a) ${}^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{4}_{2}He + ?$ b) ${}^{55}_{27}Co \rightarrow {}^{0}_{1}e^{+} + ?$ c) ${}^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{0}_{-1}e + ?$ d) ${}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow ?$
3) Stabilisca quale tipo di decadimento avviene quando il potassio 40 diventa calcio 40: a) Decadimento α. b) Decadimento β^{-}. c) Decadimento β^{+}. d) Cattura K. e) Fissione.

R. 1) a) Zinco. b) Zirconio.
2) a) ${}^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{228}_{88}Ra$ b) ${}^{55}_{27}Co \rightarrow {}^{0}_{1}e^{+} + {}^{55}_{26}Fe$
c) ${}^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{239}_{94}Pu$ d) ${}^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar$
3) La risposta è b) perchè ${}^{40}_{19}K \rightarrow {}^{40}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e$

29.6. Emivita

D. L'*emivita*, o *tempo di dimezzamento* o *semiperiodo di trasformazione* ($t_{1/2}$) è il «tempo necessario affinchè un radionuclide, decadendo, riduca a metà la propria attività» (UNI 7267).

Esempio. Uno dei prodotti delle esplosioni nucleari è lo stronzio 90, avente $t_{1/2}$ = 28 y, molto pericoloso perchè, essendo simile al calcio, attraverso la catena alimentare si insedia nelle ossa dell'uomo e dei vertebrati; il ricambio delle cellule ossee è un processo lento per cui il radioisotopo può rimanere nel corpo di una persona contaminata per un lungo periodo della sua vita. Infatti, la sua attività si riduce alla metà

dopo ventotto giorni, alla metà della metà (25 %) dopo 28 + 28 = 56 y, alla metà della metà della metà (12,5 %) dopo 56 + 28 = 84 y, ecc., come si vede nella tab. 25/5.

Tab. 25/5. Decadimento dello stronzio 90.

		100/2	50/2	25/2	12,5/2	6,25/2	3,12/2	1,56/2
attività	*100 %*	*50 %*	*25 %*	*12.5 %*	*6,25 %*	*3,12 %*	*1,56 %*	*0,78 %*
			28 + 28	56 + 28	84 + 28	112 + 28	140 + 28	168 + 28
anni	*0*	*28*	*56*	*84*	*112*	*140*	*168*	*196*

Il decadimento radioattivo è una reazione di ordine 1 e la sua equazione cinetica è

$$\lg \frac{n_0}{n} = 0{,}301 \frac{t}{t_{½}}$$

dove n è il numero di radionuclidi presenti al tempo t e n_0 il numero di radionuclidi presenti al tempo 0.

R. Come si giunge a questa equazione?

D. Partendo dall'equazione cinetica delle reazioni di ordine 1, sostituendo alle concentrazioni il numero dei nuclidi o le loro masse

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

Quando $t = t_{½}$

$$k = \frac{2{,}303}{t_{½}} \lg \frac{100}{50}$$

per cui

$$\frac{2{,}303}{t_{½}} \lg 2 = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{n_0}{n}$$

da cui

$$\lg \frac{n_0}{n} = 0{,}301 \frac{t}{t_{½}}$$

Vi sono nuclidi, quali ad esempio i transuranici, dall'emivita brevissima (dell'ordine dei millesimi di secondo). Eppure un cronista, nel dare la notizia della scoperta dell'elemento 112, il 22.2.1996 scriveva: «...difficilmente potrà essere prodotto su scala industriale a causa della

complessità del metodo di produzione». Per altri elementi l'emivita è dell'ordine di secondi, minuti, ore, giorni, secoli, millenni.

Esempi. a) Il tempo di dimezzamento del berillio 7 è di 54 d, quello del berillio 8 è brevissimo (10^{-16} s) mentre il berillio 9 è stabile. Il tempo di dimezzamento del berillio 10 è molto lungo, $2{,}7 \cdot 10^{6}$ y.
b) Il tempo di dimezzamento del torio 232 è lunghissimo, $1{,}4 \cdot 10^{10}$ y, e ciò spiega perchè lo si trova «ancora» nella crosta terrestre, impegnato a decadere da quasi cinque miliardi di anni.

In un recipiente si trovano 200 mg di zinco 63 ($t_{1/2}$ = 38 min). Si vuole calcolare la quantità del radioisotopo dopo un giorno.

$$\lg \frac{n_0}{n} = \frac{0{,}3\ t}{t_{1/2}} \qquad \lg \frac{200}{n} = \frac{0{,}3\ (24\ \text{h} \times 60)\ \text{min}}{38\ \text{min}} = 11{,}4$$

$\lg 200 - \lg n = 11{,}4 - \lg n = 11{,}4 - \lg 200 = 11{,}4 - 2{,}3 = 9{,}1$
$\text{antlg}\ 9{,}1 \approx 8$ mg

Quanto più lungo è il tempo di dimezzamento di un radionuclide, tanto più è difficile risolvere il problema della sua conservazione in condizioni di sicurezza.

R. I famosi depositi delle scorie radioattive delle centrali nucleari!
Per una sostanza radioattiva, emivita e vita media sono sinonimi*?*

D. No. La *vita media* (τ) di un radioisotopo è l'intervallo di tempo necessario affinchè il numero iniziale di particelle si riduca a 1/*e*, dove *e* = 2,7182, base dei logaritmi naturali. $\tau = t_{1/2} / \ln 2$.

29.7. Datazione

D. Negli organismi viventi è presente in tracce il radioisotopo ^{14}C ($t_{1/2}$ = 5730 y) il quale, dopo la morte dell'organismo, inizia a decadere non verificandosi più scambi di carbonio tra l'organismo e il diossido di carbonio atmosferico, la cui percentuale nell'aria si mantiene pressochè

costante nel tempo. Su questo principio è basato un metodo (approssimato) di datazione dei fossili.

Esempio. Si voglia calcolare approssimativamente l'età di un legno fossile la cui radioattività dovuta al carbonio 14 risulta il 70 % di quella di un campione vivente.

$$t = \frac{t_{1/2} \lg n_0/n}{0{,}3} = \frac{\lg 100/70 \times 5730 \text{ a}}{0{,}3} = 2960 \text{ y}$$

29.8. Reazioni nucleari

D. * Nelle *reazioni chimiche*, che avvengono alla periferia degli atomi, non cambiano il numero atomico e il numero di massa degli elementi coinvolti, le variazioni dell'energia sono dell'ordine di 200÷4200 kJ/ mol e le variazioni della massa trascurabili. In una reazione chimica un elemento non può trasformarsi in un altro, e ciò spiega i tentativi, destinati all'insuccesso, degli alchimisti di produrre metalli preziosi da metalli comuni. Non per questo si deve giudicare con sufficienza il loro lavoro. Inseguendo il loro disegno, produrre l' oro dai «metalli vili», gli alchimisti hanno scoperto il fosforo, l'arsenico, il bismuto, l'indaco e prodotto gli acidi solforico, cloridrico, nitrico, acetico, l'acqua regia, il metanolo, il fenolo, l'etere etilico, la biacca, l'ammonio solfato, il sodio solfato ed altre sostanze. Un aneddoto. L'alchimista Aurelio Augurelli, nel 1522 inviò al papa Leone X un suo libro sull'arte di fabbricare l'oro. Ne ricevette in cambio un sacco con la scritta: «A chi è capace di produrre l'oro manca soltanto un sacco per riporvelo».

* Nelle *reazioni nucleari* viene coinvolto il nucleo atomico: variano il numero atomico, o il numero di massa, o entrambi, e le variazioni di energia sono notevolmente più alte, a cui corrispondono variazioni di massa non trascurabili. Per questo motivo sono realizzabili soltanto nei *reattori nucleari,* durante le *esplosioni nucleari* e con gli *acceleratori di particelle*. Nelle reazioni nucleari, la somma dei numeri di massa (e dei numeri atomici) dei reagenti è uguale alla somma dei numeri di massa (e dei numeri atomici) dei prodotti. L'energia assorbita o prodotta si calcola

per differenza tra le masse nuclidiche dei reagenti e le masse nuclidiche dei prodotti.

Esempi, a) Sono reazioni nucleari spontanee i processi di decadimento dei radioisotopi già visti.
b) Sono reazioni nucleari indotte artificialmente le reazioni di *fissione* e di *fusione* (ne parleremo più avanti) realizzate per produrre energia, isotopi radioattivi da isotopi stabili, elementi artificiali, bombe nucleari.

29.9. Elementi artificiali

D. Gli *elementi artificiali* sono elementi di cui nessun isotopo esiste in natura. Sono *tecnezio* ($_{43}$Tc), *promezio* ($_{61}$Pm), *astato* ($_{85}$At) e gli *elementi transuranici*. Si ottengono «bombardando» i nuclei di elementi naturali o artificiali con «proiettili» di varia natura, quali *neutroni* ($^{1}_{0}$n) *protoni* H^+ (nuclei di idrogeno $^{1}_{1}$ H), *deuteroni* D^+ (nuclei di deuterio, $^{2}_{1}$ H), *trizioni* T^+ (nuclei di trizio $^{3}_{1}$ H) *particelle* α (nuclei di elio $^{4}_{2}$ He), *ioni di elementi leggeri* (B, C, N, O).

Esempi. Un isotopo del tecnezio e un isotopo dell'astato furono ottenuti bombardando un isotopo del molibdeno con deuteroni e un isotopo del bismuto con particelle α

$$^{96}_{42}\text{Mo} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{97}_{43}\text{Tc} + {}^{1}_{0}\text{n}$$

$$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{211}_{85}\text{At} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n}$$

Il laurenzio 257 fu prodotto bombardando il californio 252 con nuclei di boro 10. Scriva la reazione nucleare.

R. $^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_{5}\text{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\text{Lw} + 5\,{}^{1}_{0}\text{n}$

29.10. Energia di coesione del nucleo atomico

D. L'*energia di coesione del nucleo atomico* è l'energia, elevatissima, necessaria per separare i nucleoni di un atomo, equivalente all'energia liberata nella formazione di un nucleo di quell'atomo. La massa reale di un nuclide è sempre inferiore alla massa teorica ricavata sommando le masse dei protoni, degli elettroni e i dei neutroni che lo compongono; la

differenza tra la massa teorica e la massa reale si chiama *difetto di massa* ed è la misura dell' energia di coesione, calcolabile con l' equazione di Einstein, $E = m \cdot c^2$.

Tab. 25/6. Massa di alcune particelle.

		uma			**uma**
elettrone	e^-	0,000 548 6	prozio	$^1_1$H	1,007 83
positrone	e^+	0,000 548 6	deuterio	$^2_1$H	2,014 10
protone	p	1,007 28	carbonio 12	$^{12}_6$C	12,000 00
neutrone	n	1,008 67	azoto 14	$^{14}_7$N	14,003 07

Esempio. Se fosse possibile «costruire» un atomo di azoto 14 ($^{14}_7$N) unendo 7 protoni, 7 elettroni e 7 neutroni la sua massa dovrebbe risultare:
$(7 \times 1{,}007\ 28) + (7 \times 0{,}000\ 548\ 6) + (7 \times 1{,}008\ 67) = 14{,}115\ 49$ uma.
Viceversa, la massa di un atomo di azoto 14 è inferiore (14,003 07 uma) per cui il difetto di massa è 14,115 49 - 14,003 07 = 0,112 42 uma, equivalente all'energia sviluppata nella «creazione» di un nucleo di azoto 14, ovvero energia necessaria per separare le tre particelle che lo costituiscono.

In nucleonica l'energia si esprime anche in *megaelettronvolt* (MeV); si ricorda che $1\ J = 6{,}24 \cdot 10^{18}$ eV $= 6{,}24 \cdot 10^{12}$ MeV.

Esempio. Vogliamo calcolare l'energia di coesione, in J e in MeV, dell'atomo di azoto 14 dell' esempio precedente. Le ricordo che 1 uma = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg

$0{,}112 \text{ uma} \times 1{,}66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1{,}86 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$

$E = m \cdot c^2 = 1{,}86 \cdot 10^{-28} \text{ kg } (3 \cdot 10^8 \text{ m/s})^2 = 1{,}67 \cdot 10^{-11} \text{ J}$

$1{,}67 \cdot 10^{-11} \text{ J} \times 6{,}24 \cdot 10^{12} = 104{,}3 \text{ MeV}$

Nella «creazione» di un nucleo di azoto 14 si liberano 104,3 MeV; occorrono 104,3 MeV separare le particelle che lo costituiscono.

29.11. Energia di coesione di un nucleone

D. Non è possibile calcolare l'energia media di coesione di un singolo nucleone dividendo l'energia di coesione totale per il numero dei nucleoni. Infatti, con l'aumentare del numero di massa, l'energia di

coesione media di un singolo nucleone aumenta rapidamente, raggiunge un massimo per i nuclidi con numero di massa intorno a 56 e poi decresce lentamente.

* Per gli elementi *leggeri* l'energia di coesione di un singolo nucleone *aumenta* fortemente con l'aumentare del numero di massa. Gli elementi più leggeri (H, He, Li, ecc.), per la bassa energia di coesione dei loro nucleoni, sono atti alla *fusione nucleare.*

* Per gli elementi *pesanti* l'energia di coesione *diminuisce* con l'aumentare del numero di massa. Gli elementi più pesanti (U, Np, Pu, ecc.) per la bassa energia di coesione dei loro nucleoni, possono subire la *fissione nucleare*).

29.12. Fissione nucleare

D. La *fissione nucleare* è la «rottura di un nucleo atomico pesante, per effetto della interazione di neutroni lenti o veloci, in due o più frammenti, accompagnata da emissione di neutroni e raggi γ» (UNI 7267).

Nel decadimento radioattivo, i prodotti sono piccoli nuclei o particelle subatomiche; nella fissione sono nuclei relativamente grossi.

I nuclei che possono subire la fissione (*nuclei fissili*) sono pochi: torio, protoattinio, uranio e transuranici. La reazione di fissione è fortemente esoergica, i prodotti sono diversi e i neutroni emessi sono in numero maggiore di quelli necessari per iniziarla.

La fissione dell'uranio 235 inizia con la cattura di un neutrone; poi l'uranio 236 si spezza in due frammenti *A* e *B* aventi in genere numeri di massa compresi tra 70 e 170 e numeri atomici compresi tra 30 (zinco) e 65 (terbio).

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + ^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow A + B + 2{,}5\ \mathrm{n} + \gamma + E$$

dove 2,5 n è il numero medio di neutroni liberati (in alcune fissioni sono 2, in altre 3) ed *E* l'energia prodotta (energia cinetica di *A* e *B*, dei neutroni emessi, della radiazione γ, dei decadimenti radioattivi di A e B).

a) *Due esempi di fissione dell'uranio 235*:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{94}_{38}Sr + {}^{140}_{54}Xe + 2\,{}^{1}_{0}n + \gamma + E$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{136}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 3\,{}^{1}_{0}n + \gamma + E$$

b) L'energia prodotta nella esplosione delle bombe nucleari si misura in *ton di TNT* (t_{TNT}) energia sviluppata nella esplosione di 1 t di tritolo, equivalente a $4{,}2 \cdot 10^6$ kJ. La prima bomba a fissione di Alamogordo (1945) era di 20 kt_{TNT}; la prima bomba H a fusione di Bikini (1952) era di 10 Mt_{TNT} (l'equivalente di dieci milioni di tonnellate di tritolo).

Saprebbe calcolare quanti neutroni si liberano quando l'uranio 235 assorbe un neutrone formando bario 142 e cripto 91?

R. $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{91}_{36}Kr + 3\,{}^{1}_{0}n$

D. Nella fissione:

* Quando la massa del materiale fissile è piccola, i neutroni emessi vengono assorbiti da altri materiali non fissili e si disperdono all'esterno;

* Quando la massa del materiale fissile supera un determinato valore, detto *massa critica*, la reazione nucleare si *autosostiene* ed avviene una *reazione nucleare a catena.* Se incontrollata, il risultato è una esplosione nucleare ossia la liberazione, in un intervallo dell'ordine del trilionesimo di secondo, di enormi quantità di energia. La fissione può essere controllata nei *reattori nucleari*, schermando il materiale fissile con sostanze capaci di assorbire neutroni, come boro e cadmio. Intorno al *nocciolo* del reattore circola acqua che assorbe il calore prodotto e lo trasferisce in uno scambiatore di calore in cui si produce vapore, con il quale si alimentano le turbine di una centrale termoelettrica.

L'uranio naturale contiene il 99,28 % di uranio 238 e soltanto lo 0,72 % di uranio 235. L'uranio 238 contiene un numero pari di protoni ($Z = 92$) e un numero pari di neutroni ($N = 238 - 92 = 146$); è radioattivo ma non fissile. L'uranio 235 contiene un numero dispari di neutroni (N = 235 - 92 = 143) ed è radioattivo e fissile. Nei reattori nucleari si usa *uranio*

arricchito, uranio naturale in cui, attraverso processi lenti e costosi, viene aumentata la percentuale di U 235.

Il nucleo dell'uranio 235 subisce la fissione soltanto se colpito con neutroni lenti, che hanno cioè perso energia per gli urti contro materiali più leggeri dell'uranio detti *moderatori*. Agiscono la moderatori l'acqua, l'acqua pesante, la grafite e altri.

R. Sarà possibile produrre energia senza ricorrere ai processi di fissione nucleare?

D. Non esistono, al momento, alternative al nucleare. Come ha scritto, controcorrente, il fisico Michelangelo Fazio, «... siamo disposti a modificare, mediante grossi sacrifici, il livello di benessere raggiunto nella nostra società? [...]. E' inutile, se pretendiamo di consumare come consumiamo, promuovere referendum o organizzare cortei [...] sbandierando ipotetiche energie alternative che, se anche adeguatamente sfruttate, potranno fornire sì e no un 5 % in più dell'attuale elevatissimo fabbisogno energetico. Non basta dire no al nucleare, no al carbone, no al petrolio, diciamo no ai consumi [...]».

29.13. Fusione nucleare

D. La *fusione nucleare* è la «reazione tra due nuclei leggeri che porta alla produzione di almeno una specie chimica nucleare più pesante di uno qualsiasi dei nuclei iniziali» (UNI 7267).

Esempi. $^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$ $\qquad$ $^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}e + {}^{1}_{0}n$

Per realizzare la fusione nucleare occorre portare i reagenti ad altissima temperatura. Gli studi per produzione di energia mediante la fusione nucleare sono tuttora in corso.

Esempi. a) Vogliamo calcolare l'energia, in kilocalorie, prodotta nella reazione di fusione

$$^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

m (uma) 3,016 050 2,014 102 4,002 603 1,008 665

(3,016 050 + 2,014 102) - (4,002 603 + 1,008 665) = 0,019 uma × 932 = 17,7 MeV

La massa dei prodotti è *inferiore* alla massa dei reagenti: 0,019 uma di massa si convertono in energia quindi si sviluppano (0,019 uma × 932) = 17,7 MeV. Nella formazione di *un atomo* di elio 4 si sviluppano

$17{,}7 \cdot 10^{6}$ eV × $1{,}6 \cdot 10^{-19} = 2{,}8 \cdot 10^{-15}$ J

Nella formazione di *una mole* di elio 4 (poco più di 4 g) si sviluppano

$2{,}8 \cdot 10^{-15}$ J × $6 \cdot 10^{23} = 1{,}7 \cdot 10^{9}$ kJ × 0,24 = $4 \cdot 10^{8}$ kcal (400 milioni di kilocalorie)

b) Vogliamo ora calcolare l'energia, in kilojoule, prodotta nella seguente reazione di fusione nucleare

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{7}_{4}\mathrm{Be} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

m (uma) 7,016 004 1,007 825 7,016 930 1,008 67

(7,016 004 + 1,007 825) - (7,016 930 + 1,008 67) = 0,001 77 uma

La massa dei reagenti è *superiore* a quella dei prodotti per cui la reazione *non produce* energia bensì parte dell'energia dei reagenti «crea» 0,001 77 uma di materia.

29.14. Dosimetria

D. Per *dosimetria* si intende l'insieme dei metodi fisici, chimici e biologici atti a misurare l'intensità e gli effetti delle radiazioni ionizzanti su un mezzo irradiato, in particolare su un organismo vivente.

I danni da radiazioni sono dovuti soprattutto alla scissione delle molecole dell' acqua dei tessuti viventi in radicali liberi.

* *Attività*. E' il numero dei decadimenti radioattivi che avvengono in una sostanza radioattiva nell'unità di tempo. L'unità di misura SI è il *becquerel* (Bq), attività di una sostanza radioattiva che subisce un decadimento al secondo; 1 Bq = 1 s^{-1}. Una unità non SI è il *curie* (Ci); 1 Ci = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ s^{-1}.

* *Concentrazione radioattiva*. E' il rapporto tra l'attività e la massa (o il volume) del mezzo in cui si trova il radionuclide. Le unità di misura SI sono il *becquerel al kilogrammo* (Bq/kg) e il *becquerel al metro cubo* (Bq/m^3).

* *Esposizione* o *dose di esposizione* (D_e). E' il rapporto tra la carica Q degli ioni e la massa m dell'aria secca (c.n.) in cui vengono prodotti da una radiazione ionizzante

$$D_e = \frac{Q}{m}$$ L'unità SI è il *coulomb al kilogrammo di aria* (C/kg aria)

Una unità non SI è il *roentgen* (R); 1 R = $2{,}58 \cdot 10^{-4}$ C/kg aria.

* *Dose assorbita* (D). E' la frazione dell'energia di una radiazione ionizzante assorbita attraversando la materia.

$$D = \frac{E}{m}$$ L'unità SI è il *joule al kilogrammo* o *gray* (Gy).

Una unità non SI è il *rad* (*radiation adsorbed dose*), sottomultiplo dei gray; 1 rad = 10^{-2} Gy.

La dose assorbita aumenta con l'aumentare del numero atomico degli elementi presenti nel mezzo attraversato.

Esempio. La dose assorbita delle ossa (contenenti calcio) è superiore a quella assorbita dal tessuto muscolare, contenente elementi più leggeri quali C, H, O, N.

* *Equivalente di dose* o *dose assorbita equivalente*, o *dose biologica efficace* (D_b). Dosi uguali di radiazioni assorbite aventi diversa frequenza producono effetti biologici diversi. La dose biologica efficace è correlata al danno potenziale prodotto dalla radiazione e si calcola applicando la formula

$D_b = f\ D$

dove *f* è è detto *fattore di qualità*, valore convenzionale che tiene conto del danno biologico prodotto dalla dose assorbita. I valori di *f* sono periodicamente aggiornati dalla Commissione internazionale per la protezione delle radiazioni (ICRP). Per le radiazioni *X* o γ di qualsiasi frequenza che attraversano un substrato biologico, $f = 1$, per cui la dose biologica efficace coincide con la dose assorbita. L'unità SI della dose biologica efficace è ancora il joule al kilogrammo, in questo caso chiamato *sievert* (Sv), con i suoi sottomultipli *centisievert* o *rem* (*roentgen equivalent man*, 1 cSv = 1 rem = 10^{-2} Sv), *millisievert* (1 mSv = 10^{-3} Sv) e *microsievert* (1 μSv = 10^{-6} Sv).

Esempi. a) *Dose biologica efficace in alcuni esami clinici* (mSv): radiografia del ginocchio, 0,002; radiografia della mano, 0,004; radiografia del torace e mammografia, 0,1; urografia, 3; TAC del torace, 5; angiocardiografia, 21-23.
b) *Valori medi della dose biologica efficace nella vita quotidiana* (mSv all'anno), calcolati dalla IRCP: orologio al quarzo, 0,005; televisore a colori, 0,01; raggi cosmici a livello del mare, 0,4; inalazione o ingestione di sostanze radioattive, 1,6.
c) Si è stimato che, nei primi 30 anni di vita, una persona riceva radiazioni da varie sorgenti: ≈ 3 rem dai radioisotopi naturali (es. uranio, rado); 3-5 rem dagli esami diagnostici e nelle radioterapie; 0,1÷0,15 rem dalle esplosioni nucleari e dalle applicazioni industriali delle radiazioni, per un totale di 6÷8 rem, a cui sembra si possano aggiungere ancora 5 rem senza rischi.(*DMA*, dose minima ammissibile per tutto il corpo).
d) Vi sono organi e tessuti più o meno sensibili alle radiazioni ionizzanti; le loro DMA, riferite ad una persona adulta nel corso dell'attività lavorativa, espresse in rem all'anno, sono: per gonadi e midollo osseo, 5; per pelle, ossa, tiroide, 30; per mani, avambracci, piedi, caviglie, 75; per altri organi, 15.

Tab. 25./7. Fonti di radiazioni (in Europa).

48,8 %	*rado* (*)
15.3 %	*radioisotopi* usati in diagnostica
14,0 %	*uranio* del suolo
11,2 %	radioisotopi ingeriti con gli *alimenti*
9,6 %	*raggi gamma* e *raggi cosmici*
0,3 %	*fallout*
0,8 %	*altre fonti*

(*) Quasi la metà delle radiazioni di origine naturale da cui siamo, volenti o nolenti, bombardati, è dovuta a tre isotopi di questo gas nobile, ^{219}Rn, ^{220}Rn e ^{222}Rn, aventi tempi di dimezzamento rispettivamente di 3,92 s, 54,5 s e 3,825 d. Il rado, gas prodotto del decadimento di elementi radioattivi naturali e a sua volta radioattivo, è presente nel terreno e nei materiali da costruzione come tufo, granito, pozzolana, cementi pozzolanici. Nelle abitazioni, essendo pesante, tende ad accumularsi nei piani bassi. Si riscontra in percentuale diversa secondo le regioni; in Lazio, Campania, Lombardia e Friuli i valori della concentrazione radioattiva dovuta al rado sono 90÷120 Bq/m^3 mentre in Lucania, Marche e Liguria sono 20÷40 Bq/m^3. Dal 1989 è in corso una mappatura di tutto il territorio nazionale.

30. CHIMICA ORGANICA - ALCANI

30.1. Chimica organica

R. La chimica organica è quella branca della chimica che studia le sostanze presenti negli organismi viventi?

D. No. Un tempo si credeva che i composti organici si potessero ottenere soltanto da organismi animali e vegetali, da cui il termine «organica», proposto dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius (1779-1848), tuttora in uso per indicare la chimica di composti del carbonio, un numero sterminato di sostanze in cui sono presenti atomi di *idrogeno, ossigeno, azoto, alogeni, zolfo, fosforo* ed altri elementi meno comuni.

Tab. 30/1. Composizione media del corpo umano.

O	62,43 %	S	0,16 %	Zn	20 mg/kg
C	21,15 %	Cl	0,08 %	Br	10 mg/kg
H	9,80 %	Na	0,08 %	Si	10 mg/kg
N	3,10 %	Mg	0,04 %	Cu	2 mg/kg
Ca	1,65 %	Fe	55 mg/kg	I	0,5 mg/kg
P	0,95 %	F	45 mg/kg	Mn	0,3 mg/kg
K	0,23 %				

Uno dei padri della chimica organica, il tedesco Friedrich Wöhler (1800-1882) a cui si deve la sintesi dell'urea, il primo composto organico ottenuto nel 1828 partendo da una sostanza inorganica, così scrisse: «La chimica organica mi fa quasi ammattire, mi appare come una foresta tropicale piena delle cose più strane, una spaventosa giungla senza fine nella quale non si ha il coraggio di entrare per il timore di non poterne più uscire».

R. Perchè i composti organici sono così numerosi?

D. Perché gli atomi di carbonio possono unirsi non soltanto con atomi di specie diversa ma anche tra loro, formando catene molecolari più o meno lunghe, aperte (nei composti *acilici*) o chiuse ad anello (nei composti *ciclici*).

R. Quali tipi di legami si possono instaurare tra due atomi di carbonio?

D. Legami covalenti sigma e pi greca e precisamente
- un legame semplice *sigma* sp^3-sp^3;
- un legame doppio *sigma* sp^2-sp^2 e *un legame pi greca*;
- un legame triplo *sigma* sp-sp e *due legami pi greca.*

R. E tra gli atomi di carbonio e quelli di altri elementi?

D. Per la più o meno grande differenza di elettronegatività tra il carbonio e gli altri elementi, si stabiliscono legami covalenti più o meno polarizzati, come può vedere negli esempi riportati nella tab. 30/2..

Tab. 30/2. Polarizzazione dei legami.

elettronegatività del carbonio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
legame	C:F	C:N	C:C	C:Mg	C:Na
elettronegatività del partner	4,0	3,0	2,5	1,2	0,9
legame	fortemente polare	polare	apolare	polare	fortemente polare

D. I più semplici composti organici, da cui derivano formalmente tutti gli altri, sono quelli tra carbonio e idrogeno, gli *idrocarburi*. Esistono «famiglie» o serie *omologhe* di idrocarburi; per gli appartenenti ad una determinata serie i rapporti tra carbonio e idrogeno sono gli stessi; in altre parole, ad ogni famiglia si può attribuire una formula generale.

Gli idrocarburi contenenti il maggior numero possibile di atomi di idrogeno, relativamente gli atomi di carbonio, sono detti *saturi*. In essi, gli atomi di carbonio sono unti con legami covalenti semplici (legami sigma C—C).

Gli idrocarburi nella cui molecola sono presenti legami multipli, doppi (C=C, un legame ρ e un legame π) o tripli (C≡C, un legame ρ e due legami π) sono detti *insaturi*, ovvero *non saturi*.

30.2. Alcani

D. Gli *alcani* (detti un tempo *paraffine*) sono idrocarburi aventi formula generale C_nH_{2n+2}. Ciò significa che, nelle loro molecole, gli atomi di idrogeno sono sempre in numero doppio degli atomi di carbonio, aumentato di due. I primi quattro termini della serie, contenenti uno, due, tre, quattro atomi di carbonio, conservano i vecchi nomi di fantasia: *metano, etano, propano, butano*; per i successivi ($n > 4$) il nome deriva dal numero di atomi di carbonio con desinenza *–ano*.

Scriva le formule molecolari dei primi quattro alcani.

R. *Metano*, CH_4; *etano*, C_2H_6; *propano*, C_3H_8; *butano*, C_4H_{10}.

D. Ora denomini gli alcani dal quinto al ventesimo della serie.

R. C5, pentano; C6, esano; C7, eptano; C8, ottano; C9, nonano; C10, decano; C11, undecano; C12, dodecano; C13, tridecano; C14, tetradecano; C15, pentadecano; C16, esadecano; C17, eptadecano; C18, ottadecano; C19, nonadecano; C20, non so…

D. Per il ventesimo i prefissi sono quelli dalla tab. 30/3. Denomini i seguenti alcani e scriva le loro formule molecolari: a) C24. b) C43.

R. a) $C_{24}H_{50}$, tetracosano. b) $C_{43}H_{88}$, tritetracontano.

Tab. 30/3. Prefissi IUPAC .

C		C		C		C	
1	mono-	10	deca-	20	cos- (*)	100	eta-
2	di-	11	undeca-	30	triaconta-	200	dicta-
3	tri-	12	dodeca-	40	tetraconta-	300	tricta-
4	tetra-	13	trideca-	50	pentaconta-	400	tetracta-
5	penta-	14	tetradeca-	60	esaconta-	500	pentacta-
6	esa-	15	pentadeca-	70	eptaconta-	1000	kilia-
7	epta-, etta-	16	esadeca-	80	octaconta-	2000	dilia-
8	octa-, otta-	17	eptadeca-	90	nonaconta-	3000	trilia-
9	nona-, ennea-	18	octadeca-			4000	tetralia-
		19	nonadeca-			5000	pentalia-

(*) L' idrocarburo $C_{20}H_{42}$ si chiama eicosano.

D. I *residui idrocarburici* (desinenza *–ile*) sono aggruppamenti atomici derivanti formalmente dagli idrocarburi per sottrazione di atomi di

idrogeno. Ritorneremo sull'argomento. Al momento ci serve soltanto conoscere il nome del più semplice, derivante dal metano CH_4 per sottrazione formale di un atomo di idrogeno, avente formula $—CH_3$ e chiamato *metile*. Il tratto indica che il metile è monovalente. Ebbene, impari questa regola: per scrivere la formula di struttura di un idrocarburo si deve conoscere la formula di struttura dell'idrocarburo che lo precede nella serie e in essa sostituire un atomo di idrogeno con un metile.

Dal metano CH_4 deriva $CH_3—CH_3$, l'*etano* C_2H_6; dall'etano deriva $CH_3—CH_2—CH_3$, il *propano* C_3H_8 . Continui lei.

R. Dal propano $CH_3CH_2CH_3$ deriva $CH_3CH_2CH_2CH_3$, il *butano* C_4H_{10} ; dal butano … .

D. Alt. Le cose non sono così semplici. Torniamo al propano. Per ricavare la formula del successivo alcano, il butano, lei ha sostituito un atomo di idrogeno con un metile a fine formula, in un gruppo CH_3. Proviamo ad eseguire la sostituzione nel gruppo centrale CH_2 del propano: risulta un composto avente la formula

$$\begin{array}{l} CH_3—CH—CH_3 \\ \qquad\ | \\ \qquad CH_3 \end{array}$$

la cui formula molecolare è C_4H_{10}, la stessa del butano. Vi sono quindi *due butani*, uno a *catena lineare* e l'altro a *catena ramificata*

$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$ *n*-butano (p.e. = - 0,5 °C)

$\overset{1}{C}H_3—\overset{2}{C}H(\overset{3}{C}H_3)—CH_3$ *iso*-butano (p.e. = - 11,7 °C)

Questo fenomeno, frequentissimo in chimica organica, si chiama *isomeria* e sono detti *isomeri* due o più composti avanti la stessa formula molecolare, cioè stessa composizione chimica e stessa massa molecolare relativa ma *diversa formula di struttura* e quindi diverse proprietà fisiche e chimiche.

Nella nomenclatura tradizionale gli isomeri si distinguono usando i prefissi *iso*-, *n*- (normale), *sec*- (secondario) e *ter*- (terziario) ma non bastano quando gli isomeri sono molti.

Secondo la IUPAC gli idrocarburi, e dei loro derivati, si denominano assegnando il nome dell' idrocarburo corrispondente alla catena più lunga, preceduto dai nomi delle ramificazioni e da numeri indicanti la loro posizione sulla catena principale; si devono usare i numeri più piccoli possibile.

Esempi. a) Il butano normale è quindi *1-metilpropano* e l' isobutano *2-metilpropano*.

b) L'idrocarburo $\overset{7}{C}H_3\overset{6}{C}H_2\overset{5}{C}H_2\overset{4}{C}H_2\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H\overset{1}{C}H_3$ si chiamerà 2-metil-eptano

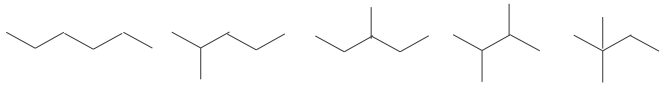
$$\begin{array}{l} \\ \\ \\

R. Perchè queste differenze?

D. Le molecole ramificate sono più compatte, come si vede meglio usando un modellino tridimensionale, di quelle lineari; avendo una minore superficie, esercitano una minore attrazione sulle molecole vicine; a parità di massa molecolare, hanno quindi temperature di fusione e di ebollizione più bassi.

Ora scriva le formule dei cinque esani C_6H_{14} indicando soltanto lo scheletro delle molecole.

R.



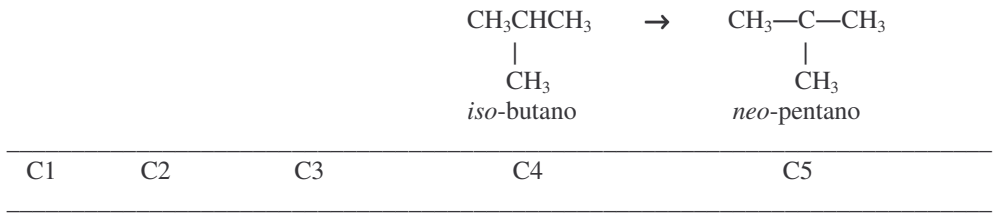
esano 1 2-metilpentano 3-metilpentano 2,3,-dimetilbutano 2,2-dimetilbutano

In una molecola organica, un atomo di carbonio si dice *primario* quando è unito ad un altro atomo di carbonio, *secondario* se unito a due, *terziario* se unito a tre e *quaternario* se unito a quattro.

Esempi. Nell'etano i due atomi di carbonio sono primari; nel propano l' atomo di carbonio 2 è secondario; nell' isobutano l'atomo di carbonio 3 è terziario e nel neopentano l'atomo di carbonio 2 è quaternario.

Tab. 30/4. Genesi delle formule dei primi cinque alcani.

				$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ *n*-pentano
			$CH_3CH_2CH_2CH_3$ *n*-butano	$CH_3CHCH_2CH_3$ | CH_3 *iso*-pentano
CH_4 metano	$\rightarrow$ CH_3CH_3 etano	$\rightarrow$ $CH_3CH_2CH_3$ propano		CH_3 |



R. In numero degli isomeri di un idrocarburo crescerà con l'aumentare degli atomi di carbonio.

D. Vero. Vi sono 5 esani, 9 eptani, 18 ottani, 35 nonani e 75 decani. E' stata calcolata la possibile esistenza di 336 319 eicosani $C_{20}H_{42}$!

30.3. Alchili e alchileni

D. Il metile non è che il più semplice dei residui idrocarburici a cui è stato attribuito un nome. I residui monovalenti degli alcani C_nH_{2n+1}— sono detti *alchili* (simb. R—, desinenza *–ile*) e i residui bivalenti —C_nH_{2n}— *alchileni* (simb. —R—, desinenza *–ilene*).

* Dal metano CH_4 derivano un alchile e un alchilene

CH_3— metile — CH_2— metilene

* Dall'etano CH_3CH_3 derivano un alchile e due alchileni

CH_3CH_2— etile
— CH_2CH_2— etilene 1,2 (etilene)
CH_3CH= etilene 1,1 (etilidene)

* Dal propano $CH_3CH_2CH_3$ derivano due alchili

$CH_3CH_2CH_2$— propile 1 (*n*-propile) CH_3CHCH_3 propile 2 (*iso*- propile)
|

e quattro alchileni

CH_2—	CH_2—	CH=	CH_3
CH—	CH_2	CH_2	C =

CH_3	CH_2—	CH_3	CH_3
propilene 1,2 (propilene)	propilene 1,3 (trimetilene)	propilene 1,1 (propilidene)	propilene 2,2 (*iso*-propilidene)

* Dal butano e dall'isobutano derivano quattro alchili

$CH_3CH_2CH_2CH_2$—	$CH_3CHCH_2CH_3$ |	CH_3 | CH_3—CH | CH_2 —	CH_3 | CH_3—C — | CH_3
butile 1 (*n*-butile)	butile 2 (*sec*-butile)	2-metilpropile 1 (*iso*-butile)	2-metilpropile 2 (*ter*-butile)

* Dai pentani C_5H_{12} derivano alchili C_5H_{11}— detti *pentili* o *amili* come ad es. il *pentile* 1, o *amile 1*, $CH_3(CH_2)_3CH_2$—.

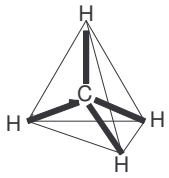
30.4. Proprietà degli alcani

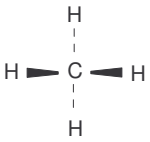
D. Gli alcani sono gli idrocarburi contenenti il maggior numero di atomi di idrogeno relativamente al numero di atomi di carbonio: vengono perciò detti idrocarburi *saturi.*

Tra carbonio e idrogeno si stabiliscono legami ρ *s*-sp^3 (entalpia di legame, 413 kJ/mol; distanza di legame, 108 pm).

Tra carbonio e carbonio si stabiliscono legami ρ sp^3-sp^3 (entalpia di legame 348 kJ/mol; distanza di legame, 144 pm).

Nel metano l'atomo di carbonio si trova al centro di un ipotetico tetraedro in cui i quattro atomi di idrogeno occupano un vertice. Il modo migliore per studiare la geometria di una sostanza organica è disporre di modellini molecolari o di un software ad hoc. Sulla carta, il metano e i suoi derivati si possono rappresentare con formule prospettiche in cui l'atomo di carbonio, per convenzione, giace sul piano del foglio; i legami che si trovano sotto il piano del foglio si rappresentano con linee tratteggiate mentre quelli che si trovano sopra con linee appuntite





Nel metano, e negli altri alcani, gli angoli di legame sono 109° 28'.

* Le molecole dagli alcani sono apolari per cui si stabiliscono tra loro soltanto deboli legami di van der Waals. Metano, propano, butani, neopentano, aventi molecole di piccole dimensioni, sono gassosi alla temperatura ambiente; il n-pentano è un liquido bassobollente (p.e. = 36,1 °C); dal C_6 al C_{15} gli alcani sono liquidi aventi punti di ebollizione crescenti con l' aumentare degli atomi di carbonio; oltre il C_{16} sono solidi bassofondenti.

I sali sono solubili nella benzina?

R. Non credo, trattandosi di composti ionici, solubili in solventi polari quali l'acqua e non in solventi apolari come gli idrocarburi della benzina.

D. * Gli alcani non sono miscibili con acqua, liquido polare.

Per togliere una macchia di unto da un tessuto non si usa acqua ma per esempio benzina o trielina. Perché?

R. Perchè i grassi sono probabilmente sostanze apolari.

D. * Gli alcani liquidi e solidi sono più leggeri dell'acqua, avendo densità comprese tra 0,77 g/cm^3 e 0,82 g/cm^3.

* Gli alcani gassosi sono inodori; gli alcani liquidi e solidi hanno il caratteristico odore della benzina.

R. Il metano è inodoro? Quando apro il rubinetto del gas avverto un cattivo odore…

D. Non è l'odore del metano ma di composti solforati (come ad esempio il tiolano o tetraidrotiofene) di odore gradevolissimo, percettibile anche a bassissime concentrazioni, aggiunti ad arte per segnalare eventuali fughe. Un tempo, quando si usava il gas di città, o gas illuminante, prodotto per distillazione del litantrace, l'odorizzazione non era necessaria, contenendo il gas varie sostanze di odore cattivo. Purtroppo, quando si verificano perdite negli scantinati non intonacati, l'odore può non essere avvertito perchè le sostanze osmofore sono adsorbite dai laterizi.

R. Che cosa sono i GPL?

D. GPL è acronimo di *gas di petrolio liquefatti*, miscele di propano e butani; nelle bombole sotto pressione sono allo stato liquido e diventano gassosi quando si apre la valvola. Ma torniamo alle proprietà degli alcani.

Gli alcani, per l'alta energia dei legami C-C e C-H sono poco reattivi nelle ordinarie condizioni di temperatura e pressione; alla temperatura ambiente non reagiscono con acidi, basi, ossidanti e riducenti ma diventano reattivi quando, per effetto delle alte temperature delle alte pressioni, delle radiazioni elettromagnetiche, di reattivi particolarmente energici, si possono spezzare i legami C-C e C-H.

30.5. Alogenazione

D. E' una reazione di sostituzione di uno o più atomi di idrogeno di un alcano con due o più atomi di un alogeno, con formazione di miscele di *aloidrocarburi* o *alogenuri alchilici*. Nelle formule di questi composti l'alogeno viene spesso indicato con il simbolo X. La *fluorurazione*, per la bassa energia del legame F-F e l'alta energia del legame C-F, non viene eseguita perché troppo esotermica, conducendo alla carbonizzazione dell'alcano. I fluoroalcani si ottengono per via indiretta. La clorurazione avviene ad alta temperatura ed alla luce e conduce ad una serie di cloroidrocarburi; la bromurazione e la iodurazione degli alcani sono lente e di scarsa importanza.

Esempio. Nella clorurazione del metano si ottengono quattro prodotti di sostituzione

$CH_4 + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_3Cl$	monoclorometano	(metile cloruro)
$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow HCl + CH_2Cl_2$	diclorometano	(metilene dicloruro)
$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow HCl + CHCl_3$	triclorometano	(cloroformio)
$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow HCl + CCl_4$	tetraclorometano	(tetracloruro di carbonio)

R. Perchè ha chiamato *radicalica* l'alogenazione degli alcani**?**

D. Per il *meccanismo* della reazione, conoscenza delle fasi successive attraverso le quali da uno o più reagenti si formano uno o più prodotti.

Si verifica una *scissione radicalica*, o *scissione omolitica*, o *omolisi,* quando una molecola X:Y si spezza in due tronconi ·X e ·Y su ognuno dei quali rimane un elettrone del doppietto elettronico prima condiviso

$$X:Y \rightarrow \cdot X + \cdot Y$$

·X e ·Y sono *radicali liberi*, aggruppamenti di vita brevissima, estremamente reattivi (salvo casi particolari) per la presenza di elettroni spaiati; così ad esempio sono radicali liberi l'atomo di idrogeno ·H, gli atomi degli alogeni (·F, ·Cl, ecc.), l'idrossile ·OH.

Rappresenti la scissione radicalica dell'etano $H_3C:CH_3$.

R. $H_3C:CH_3 \rightarrow \cdot CH_3 + \cdot CH_3$ (radicale libero metile)

D. L'unione di due radicali liberi prende il nome di *colligazione*. In una reazione radicalica avvengono omolisi dei reagenti e colligazioni tra i radicali risultanti. Le reazioni radicaliche avvengono in genere a temperatura elevata, in fase gassosa o tra sostanze disciolte in solventi inerti, apolari o poco polari; spesso richiedono catalizzatori e/o l'azione di radiazioni luminose o ultraviolette.

Nelle *reazioni radicaliche di sostituzione* (come l'alogenazione degli alcani di cui stiamo parlando) si rompe un legame in un composto X:Y e si stabilisce un nuovo legame tra ·X , o ·Y, e un terza particella Z. Per consuetudine, uno dei reagenti, in genere quello avente molecola più

complessa, o quello oggetto di sperimentazione, si considera come *substrato*; l'altro reagente è detto *reattivo.*

In una sostituzione radicalica

$$X{:}Y \quad + \quad {\cdot}Z \quad \rightarrow \quad X{:}Z \quad + \quad {\cdot}Y$$

substrato	reattivo	prodotto della sostituzione	particella uscente

il punto di rottura del substrato e l'attacco del radicale sono determinati dalla stabilità del radicale stesso.

Esempio. Il meccanismo della clorurazione del metano

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

è il seguente:

Attivazione, o iniziazione.
L'alta temperatura (>260 °C) o le radiazioni UV provocano la scissione radicalica di alcune molecole di cloro in due radicali liberi

$$Cl{:}Cl \rightarrow {\cdot}\,Cl + {\cdot}Cl$$

Reazione a catena, o propagazione.
a) I radicali liberi ·Cl attaccano alcune molecole di metano, liberando radicali metili

$$H_3C{:}H + {\cdot}Cl \rightarrow H{:}Cl + {\cdot}CH_3$$

b) I radicali metile possono a loro volta reagire con molecole di cloro, liberando altri radicali ·Cl

$$Cl{:}Cl + {\cdot}CH_3 \rightarrow H_3C{:}Cl + {\cdot}Cl$$

Si formano cioè radicali a spese di altri radicali e quindi la reazione, iniziata con poche, si estende a tutte le particelle dei reagenti.

Disattivazione, o *terminazione*.
Le reazioni a catena si interrompono quando i radicali liberi si uniscono senza produrne altri, come ad esempio

$\cdot Cl + \cdot Cl \rightarrow Cl:Cl$ (molecola di cloro)
$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow H_3C:CH_3$ (molecola di etano)

Possono agire da disattivanti anche i materiali costituenti le pareti del recipiente in cui si esegue la reazione, e anche impurezze dei reagenti.

Per il propano e gli omologhi superiori la clorurazione è un fenomeno più complesso, potendosi formare più derivati isomeri. In genere, avviene più facilmente sul carbonio terziario, meno facilmente sul carbonio secondario e ancor meno sul carbonio primario, per la diversa stabilità dei radicali liberi che si formano.

Esempio. Nella clorurazione del butano a 300 °C si ottiene circa il 68 % di 2-clorobutano e circa il 32 % di 1-clorobutano.

30.6. Nitrazione

D. E una reazione di sostituzione di un atomo di idrogeno di un alcano con un aggruppamento NO_2 (nitroile) realizzata mediante acido nitrico.

Esempio. Il metano, alla temperatura di 470 °C forma, insieme ad altri prodotti, il nitrometano ($CH_4 + HONO_2 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$) usato come propellente.

30.7. Combustione

D. Gli alcani, e tutti gli altri idrocarburi, bruciano formando diossido di carbonio e vapore d'acqua.

Esempio. La reazione $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ ($\Delta H = 213$ kcal/mol) è utilizzata per produrre energia termica nell'industria e nella vita domestica.

30.8. Preparazione degli alcani

D. Gli alcani si trovano nei gas naturali e nei petroli.

30.7.1. *Sintesi di Wurtz.* Un alcano non ramificato si può ottenere con la sintesi dovuta al chimico francese Charles Adolphe Wurtz (1817-1884), reazione tra un aloidrocarburo con sodio metallico

$$R—X + Na + X—R' \rightarrow R—R' + 2NaX$$

30.7.2. *Idrogenazione catalitica (Pt, Pd,Ni) di un alchene*

$$R—CH=CH_2 + H_2 \rightarrow R—CH_2CH_3$$

30.7.3. *Idrolisi di un reattivo di Grignard* (li incontreremo più avanti)

$$XMgR + HOH \rightarrow XMgOH + R—R$$

30.7.4. *Riduzione di Clemmensen*, da aldeidi o chetoni (li incontreremo più avanti) con amalgama di zinco e acido cloridrico

$$R—CO—R' + 4H^+ + 4e \rightarrow R—CH_2—R' + H_2O$$

30.7.5. *Reazione di Kolbe.* La reazione, dovuta al chimico tedesco Adolf Kolbe (1818-1884) consiste nell'elettrolisi di soluzioni acquose di sali di acidi carbossilici: gli anioni $RCOO^-$ si ossidano all'anodo

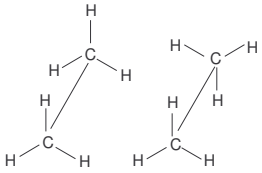
$$2RCOO^- \rightarrow R—R + 2CO_2 + 2e$$

■ Il **metano** CH_4 è il principale componente dei *gas naturali*, estratti dal sottosuolo mediante trivellazione e usati tanto come combustibili quanto come materia prima per sintesi chimiche e per produrre idrogeno. Il **propano** C_2H_6 e i **butani** C_4H_{10} accompagnano il metano nei gas naturali e costituiscono anche un sottoprodotto dell'industria petrolifera; compressi in bombole allo stato liquido (GPL, cioè gas di petrolio liquefatti) si usano come combustibili per uso industriale domestico.

30.9. Conformeri.

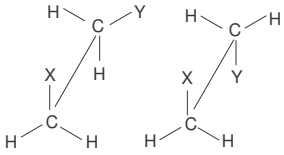
D. Nelle molecole dagli alcani, e dei loro derivati, gli atomi di carbonio possono ruotare intorno ai legami semplici ρ: le molecole possono così assumere infinite *conformazioni*, comprese tra i due casi estremi, le conformazioni *eclissata* e *sfalsata*.

Esempi. a) L'etano $H_3C—CH_3$ può avere infinite conformazioni per rotazione del legame C—C, comprese tra i due casi limite



conformazione eclissata conformazione sfalsata

b) Per i derivati dell'etano in cui due atomi di idrogeno sono sostituiti con atomi o aggruppamenti atomici X e Y uguali o diversi le due conformazioni eclissata e sfalsata prendono il none di conformero *sin* e conformero *anti* Per un composto $XH_2C—CH_2Y$ le due forme sono



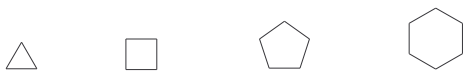
sin anti

30.10. Cicloalcani

D. I *cicloalcani* (detti anche *cicloparaffine* e *nafteni*) sono idrocarburi saturi ciclici aventi formula generale C_nH_{2n}. Si denominano come gli alcani contenenti lo stesso numero di atomi carbonio. Il più semplice è il *ciclopropano* C_3H_6 ovvero $(CH_2)_3$.

R. Perché?

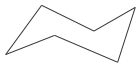
R. Ovviamente occorrono al minimo tre atomi di carbonio per formare un anello! Al ciclopropano seguono il *ciclobutano* C_4H_8, il *ciclopentano* C_5H_{10}, il *cicloesano* C_6H_{12}, ecc., rappresentati con figure geometriche; in ogni vertice è sottinteso un gruppo $—CH_2—$



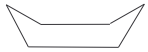
ciclopropano ciclobutano ciclopentano cicloesano

Nei cicloalcani si verifica ibridazione sp^3 dell'atomo di carbonio, come negli alcani quindi gli angoli di legame dovrebbero essere, in tutti i cicloalcani, 109° 28' ma non è così.

Esempi. Il *ciclopropano* ha formula piana e i tre angoli a 60°; per questo motivo la molecola, «in tensione», è poco stabile e tende ad addizionare altre sostanze con apertura dell'anello. Il *ciclobutano* e il *ciclopentano* hanno formula «ondulata» e gli angoli di legame sono rispettivamente 88° e 105°. La molecola del cicloesano può assumere varie conformazioni e la più stabile è quella detta «a sedia»



conformazione a sedia



conformazione a barca

I cicloalcani, dal ciclopentano in avanti, danno le stesse reazioni di sostituzione degli alcani e inoltre, per azione delle alte temperature, subiscono la deidrogenazione formando composti ciclici insaturi, gli areni, di cui parleremo a lungo più avanti.

I cicloalcani sono presenti nei petroli e si possono ottenere per dealogenazione di un derivato alogenato saturo o per idrogenazione di un arene.

■ Il **ciclopropano** C_3H_6 è un anestetico, il **cicloesano** C_6H_{12} si usa come solvente.

Meritano un cenno gli *spirani*, idrocarburi ciclici saturi in cui un atomo di carbonio è comune a due anelli, come ad esempio

spiropentano

spiroeptano

30.11. Silani

R. Ho sentito parlare di *silani*, che cosa sono?

D. Sono composti simili agli alcani in cui il carbonio è sostituito dal silicio. Prendono i nome dei corrispondenti alcani. Esempi: SiH_4,

silicometamo; Si_2H_6, *silicoetano*; Si_3H_8, *silicopropano*. Il silicio forma difficilmente catene contenenti più di sei atomi.