

Peter Atkins Loretta Jones  
Leroy Laverman James Patterson  
Kelley Young

# Fondamenti di chimica generale

Terza edizione italiana



CHIMICA **ZANICHELLI**

Peter Atkins Loretta Jones  
Leroy Laverman James Patterson  
Kelley Young

# Fondamenti di chimica generale

Terza edizione italiana

## Se vuoi accedere alle risorse online riservate

1. Vai su **my.zanichelli.it**
2. Clicca su *Registrati*.
3. Scegli *Studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca il tuo codice di attivazione stampato in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscilo nella tua area personale su **my.zanichelli.it**

Se hai già effettuato la registrazione, per accedere ai contenuti riservati ti serve solo il codice di attivazione.

Titolo originale: *Chemical Principles: The Quest for Insight 8th Edition* (Focus 1-8)  
First published in the United States by Macmillan Learning  
Copyright © 2023, 2016, 2013, 2010 by Macmillan Learning  
All Rights Reserved.

© 2025 Zanichelli editore S.p.A., via Irnerio 34, 40126 Bologna [89951der]  
www.zanichelli.it

Traduzione: Silvia Cacciari (Focus 1), Silvia Barra (Focus 2-6), Andrea Renzetti (Focus 7-8)

#### Diritti riservati

I diritti di pubblicazione, riproduzione, comunicazione, distribuzione, trascrizione, traduzione, noleggio, prestito, esecuzione, elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale e di adattamento totale o parziale su supporti di qualsiasi tipo e con qualsiasi mezzo (comprese le copie digitali e fotostatiche), sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

#### Fotocopie e permessi di riproduzione

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E. del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633.

Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E.

Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico, commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume.

Le richieste vanno inoltrate a:  
Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali (CLEARedi),  
Corso di Porta Romana 108, 20122 Milano  
e-mail: [autorizzazioni@clearedi.org](mailto:autorizzazioni@clearedi.org) e sito web: [www.clearedi.org](http://www.clearedi.org)

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo  
[www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi](http://www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi)

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La loro fotocopia per i soli esemplari esistenti nelle biblioteche è consentita, anche oltre il limite del 15%, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, né le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche. Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei e archivi, la facoltà di cui all'art. 71-ter legge diritto d'autore.

Per permessi di riproduzione, diversi dalle fotocopie, rivolgersi a [ufficiocontratti@zanichelli.it](mailto:ufficiocontratti@zanichelli.it)

#### Licenze per riassunto, citazione e riproduzione parziale a uso didattico con mezzi digitali

La citazione, la riproduzione e il riassunto, se fatti con mezzi digitali, sono consentiti (art. 70 bis legge sul diritto d'autore), limitatamente a brani o parti di opera, a) esclusivamente per finalità illustrative a uso didattico, nei limiti di quanto giustificato dallo scopo non commerciale perseguito. (La finalità illustrativa si consegue con esempi, chiarimenti, commenti, spiegazioni, domande, nel corso di una lezione); b) sotto la responsabilità di un istituto di istruzione, nei suoi locali o in altro luogo o in un ambiente elettronico sicuro, accessibile solo al personale docente di tale istituto e agli alunni o studenti iscritti al corso di studi in cui le parti di opere sono utilizzate; c) a condizione che, per i materiali educativi, non siano disponibili sul mercato licenze volontarie che autorizzano tali usi.

Zanichelli offre al mercato due tipi di licenze di durata limitata all'anno accademico in cui le licenze sono concesse:

A) licenze gratuite per la riproduzione, citazione o riassunto di una parte di opera non superiore al 5%. Non è consentito superare tale limite del 5% attraverso una pluralità di licenze gratuite.

B) licenze a pagamento per la riproduzione, citazione, riassunto parziale ma superiore al 5% e comunque inferiore al 40% dell'opera. Per usufruire di tali licenze occorre seguire le istruzioni su

[www.zanichelli.it/licenzeeducative](http://www.zanichelli.it/licenzeeducative)

L'autorizzazione è strettamente riservata all'istituto educativo licenziatario e non è trasferibile in alcun modo e a qualsiasi titolo.

#### Garanzie relative alle risorse digitali

Le risorse digitali di questo volume sono riservate a chi acquista un volume nuovo: vedi anche al sito [www.zanichelli.it/contatti/acquisti-e-recesso](http://www.zanichelli.it/contatti/acquisti-e-recesso) le voci *Informazioni generali su risorse collegate a libri cartacei e Risorse digitali e libri non nuovi*.

Zanichelli garantisce direttamente all'acquirente la piena funzionalità di tali risorse.

In caso di malfunzionamento rivolgersi a [assistenza@zanichelli.it](mailto:assistenza@zanichelli.it)

La garanzia di aggiornamento è limitata alla correzione degli errori e all'eliminazione di malfunzionamenti presenti al momento della creazione dell'opera. Zanichelli garantisce inoltre che le risorse digitali di questo volume sotto il suo controllo saranno accessibili, a partire dall'acquisto, per tutta la durata della normale utilizzazione didattica dell'opera. Passato questo periodo, alcune o tutte le risorse potrebbero non essere più accessibili o disponibili: per maggiori informazioni, leggi [my.zanichelli.it/fuoricatalogo](http://my.zanichelli.it/fuoricatalogo)

#### Soluzioni degli esercizi e altri svolgimenti di compiti assegnati

Le soluzioni degli esercizi, compresi i passaggi che portano ai risultati e gli altri svolgimenti di compiti assegnati, sono tutelate dalla legge sul diritto d'autore in quanto elaborazioni di esercizi a loro volta considerati opere creative tutelate, e pertanto non possono essere diffuse, comunicate a terzi e/o utilizzate economicamente, se non a fini esclusivi di attività didattica.

#### Diritto di TDM

L'estrazione di dati da questa opera o da parti di essa e le attività connesse non sono consentite, salvi i casi di utilizzazioni libere ammessi dalla legge. L'editore può concedere una licenza. La richiesta va indirizzata a [tdm@zanichelli.it](mailto:tdm@zanichelli.it)

Realizzazione editoriale e indice analitico: Epitesto, Milano

Copertina:

– Progetto grafico: Falcinelli & Co., Roma

– Immagine di copertina: © mrstam/iStockphoto

Prima edizione italiana: settembre 2014

Seconda edizione italiana: dicembre 2018

Terza edizione italiana: gennaio 2025

Ristampa: **prima tiratura**

5    4    3    2    1                                    2025    2026    2027    2028    2029

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli:

sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra essi.

L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro

privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro scrivere al seguente indirizzo:

Zanichelli editore S.p.A.  
Via Irnerio 34  
40126 Bologna  
fax 051293322  
e-mail: [linea\\_universitaria@zanichelli.it](mailto:linea_universitaria@zanichelli.it)  
sito web: [www.zanichelli.it](http://www.zanichelli.it)

Prima di effettuare una segnalazione è possibile verificare se questa sia già stata inviata in precedenza, identificando il libro interessato all'interno del nostro catalogo online per l'Università.

Per comunicazioni di tipo commerciale: [universita@zanichelli.it](mailto:universita@zanichelli.it)

Stampa:

per conto di Zanichelli editore S.p.A.  
Via Irnerio 34, 40126 Bologna

# Indice generale

<b>Prefazione</b>	<b>XI</b>		
<b>FOCUS 1 Gli atomi</b>	<b>1</b>		
<b>CAPITOLO 1A</b>			
<b>L'osservazione degli atomi</b>	<b>2</b>		
<b>1A.1</b> Il modello nucleare dell'atomo	2		
<b>1A.2</b> La radiazione elettromagnetica	4		
<b>1A.3</b> Gli spettri atomici	6		
Esercizi	10		
<b>CAPITOLO 1B</b>			
<b>La teoria quantistica</b>	<b>12</b>		
<b>1B.1</b> Radiazione, quanti e fotoni	12		
<b>1B.2</b> Il dualismo onda-particella	18		
<b>1B.3</b> Il principio di indeterminazione	19		
Esercizi	22		
<b>CAPITOLO 1C</b>			
<b>Funzioni d'onda e livelli energetici</b>	<b>24</b>		
<b>1C.1</b> La funzione d'onda e la sua interpretazione	24		
<b>1C.2</b> La quantizzazione dell'energia	26		
SCHEDA 1C.1 I nanocristalli	28		
Esercizi	30		
<b>CAPITOLO 1D</b>			
<b>L'atomo di idrogeno</b>	<b>32</b>		
<b>1D.1</b> I livelli energetici	32		
<b>1D.2</b> Gli orbitali atomici	34		
<b>1D.3</b> Numeri quantici, gusci e sottogusci	36		
<b>1D.4</b> La forma degli orbitali	37		
<b>1D.5</b> Lo spin elettronico	41		
SCHEDA 1D.1 Come facciamo a sapere... che l'elettrone possiede uno spin?	41		
<b>1D.6</b> La struttura elettronica dell'idrogeno: un riepilogo	42		
Esercizi	43		
<b>CAPITOLO 1E</b>			
<b>Gli atomi multielettronici</b>	<b>45</b>		
<b>1E.1</b> L'energia degli orbitali	45		
<b>1E.2</b> Il principio di Aufbau	47		
IN PRATICA... 1E.1 Come prevedere la configurazione elettronica dello stato fondamentale degli atomi	51		
Esercizi	53		
<b>CAPITOLO 1F</b>			
<b>La periodicità</b>	<b>55</b>		
SCHEDA 1F.1 Come è stata sviluppata la tavola periodica?	56		
<b>1F.1</b> Il raggio atomico	57		
<b>1F.2</b> Il raggio ionico	58		
<b>1F.3</b> L'energia di ionizzazione	60		
<b>1F.4</b> L'affinità elettronica	62		
<b>1F.5</b> L'elettronegatività	64		
<b>1F.6</b> Le proprietà generali degli elementi	65		
Esercizi	68		
<b>FOCUS 2 I legami tra gli atomi</b>	<b>73</b>		
<b>CAPITOLO 2A</b>			
<b>I legami ionici</b>	<b>74</b>		
<b>2A.1</b> Gli ioni formati dagli elementi	74		
<b>2A.2</b> I simboli di Lewis	76		
<b>2A.3</b> Aspetti energetici della formazione dei legami ionici	77		
<b>2A.4</b> Le interazioni tra ioni	79		
Esercizi	82		
<b>CAPITOLO 2B</b>			
<b>I legami covalenti</b>	<b>84</b>		
<b>2B.1</b> Le strutture di Lewis	84		
IN PRATICA... 2B.1 Come scrivere la struttura di Lewis delle specie poliatomiche	86		
<b>2B.2</b> La risonanza	89		
<b>2B.3</b> La carica formale	92		
IN PRATICA... 2B.2 Come utilizzare la carica formale per stabilire qual è la struttura di Lewis più probabile	94		
Esercizi	95		
<b>CAPITOLO 2C</b>			
<b>Le eccezioni alla regola dell'ottetto</b>	<b>96</b>		
<b>2C.1</b> Radicali e biradicali	96		
SCHEDA 2C.1 Che cosa ha a che fare questo con... la sopravvivenza?	97		
<b>2C.2</b> I gusci di valenza espansi	98		
<b>2C.3</b> Ottetti incompleti	101		
Esercizi	102		
<b>CAPITOLO 2D</b>			
<b>Le proprietà dei legami</b>	<b>104</b>		
<b>2D.1</b> Correggiamo il modello covalente: l'elettronegatività	104		
<b>2D.2</b> Correggiamo il modello ionico: la polarizzabilità	107		
<b>2D.3</b> La forza dei legami	108		
<b>2D.4</b> La lunghezza dei legami	110		
Esercizi	112		
<b>CAPITOLO 2E</b>			
<b>Il modello VSEPR</b>	<b>113</b>		
<b>2E.1</b> Il modello VSEPR elementare	113		
SCHEDA 2E.1 Le frontiere della chimica: i farmaci scoperti e i farmaci progettati	114		
<b>2E.2</b> Molecole che presentano coppie solitarie sull'atomo centrale	118		
IN PRATICA... 2E.1 Come applicare il modello VSEPR	121		
<b>2E.3</b> Le molecole polari	122		
Esercizi	125		

<b>CAPITOLO 2F</b>			
<b>La teoria del legame di valenza</b>	127		
<b>2F.1</b> I legami sigma e pi greco	127		
<b>2F.2</b> La promozione elettronica e l'ibridizzazione degli orbitali	129		
<b>2F.3</b> La teoria del legame di valenza e i composti ipervalenti	133		
<b>2F.4</b> Le caratteristiche dei legami multipli	134		
Esercizi	138		
<b>CAPITOLO 2G</b>			
<b>La teoria degli orbitali molecolari</b>	140		
<b>2G.1</b> Gli orbitali molecolari	140		
<b>2G.2</b> La configurazione elettronica delle molecole biatomiche	143		
SCHEDA 2G.1 Come facciamo a sapere... qual è l'energia degli orbitali molecolari?	145		
IN PRATICA... 2G.1 Come determinare la configurazione elettronica e l'ordine di legame di una specie biatomica omonucleare	146		
SCHEDA 2G.2 Come facciamo a sapere... che gli elettroni non sono appaiati?	148		
<b>2G.3</b> Il legame nelle molecole biatomiche eteronucleari	149		
<b>2G.4</b> Gli orbitali nelle molecole poliatomiche	150		
<b>2G.5</b> Un confronto tra i modelli di legame	152		
Esercizi	154		
<b>FOCUS 3 Gli stati della materia</b>	<b>163</b>		
<b>CAPITOLO 3A</b>			
<b>La natura dei gas</b>	165		
<b>3A.1</b> I gas e la pressione	165		
<b>3A.2</b> Le unità di misura alternative della pressione	168		
<b>3A.3</b> Le osservazioni sperimentali	170		
<b>3A.4</b> I miscugli gassosi	174		
Esercizi	178		
<b>CAPITOLO 3B</b>			
<b>Le leggi dei gas in azione</b>	181		
<b>3B.1</b> La legge combinata dei gas	181		
<b>3B.2</b> Il volume molare e la densità dei gas	183		
<b>3B.3</b> La stechiometria delle reazioni tra gas	185		
Esercizi	188		
<b>CAPITOLO 3C</b>			
<b>Il moto molecolare nei gas</b>	190		
<b>3C.1</b> Il modello cinetico dei gas	190		
<b>3C.2</b> La distribuzione di Maxwell delle velocità	194		
SCHEDA 3C.1 Come facciamo a sapere... qual è la distribuzione delle velocità molecolari?	195		
<b>3C.3</b> Diffusione ed effusione	196		
Esercizi	198		
<b>CAPITOLO 3D</b>			
<b>Le forze intermolecolari</b>	200		
<b>3D.1</b> Le origini delle forze intermolecolari	200		
<b>3D.2</b> Le forze ione-dipolo	201		
<b>3D.3</b> Le forze dipolo-dipolo	202		
<b>3D.4</b> Le forze di London	204		
<b>3D.5</b> Il legame idrogeno	207		
<b>3D.6</b> Le repulsioni	208		
Esercizi	210		
<b>CAPITOLO 3E</b>			
<b>I gas reali</b>	212		
<b>3E.1</b> Le deviazioni dal comportamento ideale	212		
<b>3E.2</b> Le equazioni di stato dei gas reali	213		
<b>3E.3</b> La liquefazione dei gas	215		
Esercizi	216		
<b>CAPITOLO 3F</b>			
<b>I liquidi</b>	218		
<b>3F.1</b> L'ordine nei liquidi	218		
<b>3F.2</b> Viscosità e tensione superficiale	218		
<b>3F.3</b> I cristalli liquidi	220		
<b>3F.4</b> I liquidi ionici	222		
Esercizi	223		
<b>CAPITOLO 3G</b>			
<b>I solidi</b>	224		
<b>3G.1</b> La classificazione dei solidi	224		
SCHEDA 3G.1 Come facciamo a sapere... qual è l'aspetto di una superficie?	225		
<b>3G.2</b> I solidi molecolari	226		
<b>3G.3</b> I solidi reticolari	227		
<b>3G.4</b> I solidi metallici	229		
<b>3G.5</b> I sistemi cristallini e le celle elementari	232		
<b>3G.6</b> I solidi ionici	235		
Esercizi	239		
<b>FOCUS 4 La termodinamica</b>	<b>249</b>		
<b>CAPITOLO 4A</b>			
<b>L'energia interna</b>	251		
<b>4A.1</b> I sistemi e l'ambiente	251		
<b>4A.2</b> Il lavoro, l'energia e il moto delle molecole	252		
<b>4A.3</b> Il calore	255		
<b>4A.4</b> La prima legge	256		
<b>4A.5</b> Le funzioni di stato	257		
Esercizi	258		
<b>CAPITOLO 4B</b>			
<b>Lavoro e calore</b>	260		
<b>4B.1</b> Il lavoro di espansione	260		
<b>4B.2</b> La misura del calore	266		
<b>4B.3</b> La misura delle variazioni di energia interna	270		
Esercizi	273		
<b>CAPITOLO 4C</b>			
<b>L'entalpia</b>	275		
<b>4C.1</b> Il trasferimento del calore a pressione costante	275		
<b>4C.2</b> La capacità termica a volume o a pressione costante	276		
<b>4C.3</b> L'origine molecolare della capacità termica dei gas	278		
<b>4C.4</b> L'entalpia dei cambiamenti fisici	280		
<b>4C.5</b> Le curve di riscaldamento	282		
SCHEDA 4C.1 Come facciamo a conoscere... la forma della curva di riscaldamento?	283		
Esercizi	285		
<b>CAPITOLO 4D</b>			
<b>La termochimica</b>	286		
<b>4D.1</b> L'entalpia di reazione	286		
<b>4D.2</b> La relazione tra $\Delta H$ e $\Delta U$	288		
<b>4D.3</b> L'entalpia standard di reazione	289		
SCHEDA 4D.1 Che cosa ha a che fare questo con... i combustibili rinnovabili	291		
<b>4D.4</b> La combinazione delle entalpie di reazione: la legge di Hess	294		
IN PRATICA... 4D.1 Come utilizzare la legge di Hess	295		

<b>4D.5</b>	L'entalpia standard di formazione	296			
<b>4D.6</b>	La variazione dell'entalpia di reazione con la temperatura	300			
	Esercizi	302			
<b>CAPITOLO 4E</b>					
<b>I diversi contributi all'entalpia</b>					
<b>4E.1</b>	La formazione degli ioni	305			
<b>4E.2</b>	Il ciclo di Born-Haber	306			
<b>4E.3</b>	L'entalpia di legame	308			
	Esercizi	310			
<b>CAPITOLO 4F</b>					
<b>L'entropia</b>					
<b>4F.1</b>	Le trasformazioni spontanee	312			
<b>4F.2</b>	Entropia e disordine	313			
<b>4F.3</b>	Entropia e volume	315			
<b>4F.4</b>	Entropia e temperatura	316			
<b>4F.5</b>	Entropia e stato fisico	320			
	Esercizi	323			
<b>CAPITOLO 4G</b>					
<b>L'interpretazione molecolare dell'entropia</b>					
<b>4G.1</b>	La formula di Boltzmann	325			
<b>4G.2</b>	L'equivalenza tra entropia statistica ed entropia termodinamica	328			
	Esercizi	331			
<b>CAPITOLO 4H</b>					
<b>Le entropie assolute</b>					
<b>4H.1</b>	L'entropia standard molare	332			
	SCHEDA 4H.1 Le frontiere della chimica: la ricerca dello zero assoluto	333			
<b>4H.2</b>	L'entropia standard di reazione	336			
	Esercizi	337			
<b>CAPITOLO 4I</b>					
<b>I cambiamenti di entropia globali</b>					
<b>4I.1</b>	L'ambiente	339			
<b>4I.2</b>	La variazione complessiva dell'entropia	341			
<b>4I.3</b>	L'equilibrio	345			
	Esercizi	346			
<b>CAPITOLO 4J</b>					
<b>L'energia libera di Gibbs</b>					
<b>4J.1</b>	Concentriamoci sul sistema	348			
<b>4J.2</b>	L'energia libera di Gibbs di reazione	351			
<b>4J.3</b>	L'energia libera di Gibbs e il lavoro non espansivo	355			
	SCHEDA 4J.1 Energia libera e vita	357			
<b>4J.4</b>	L'effetto della temperatura	358			
<b>4J.5</b>	La dipendenza dalla pressione dell'energia libera di Gibbs	360			
	Esercizi	361			
<b>FOCUS 5 L'equilibrio</b>		<b>369</b>			
<b>CAPITOLO 5A</b>					
<b>La pressione di vapore</b>					
<b>5A.1</b>	L'origine della pressione di vapore	370			
<b>5A.2</b>	Volatilità e forze intermolecolari	371			
<b>5A.3</b>	La variazione della pressione di vapore con la temperatura	372			
<b>5A.4</b>	L'ebollizione	375			
	Esercizi	376			
<b>CAPITOLO 5B</b>					
<b>Gli equilibri di fase nei sistemi a un solo componente</b>					
<b>5B.1</b>	Le transizioni di fase	378			
<b>5B.2</b>	I diagrammi di stato a un solo componente	379			
<b>5B.3</b>	Le proprietà critiche	383			
	Esercizi	385			
<b>CAPITOLO 5C</b>					
<b>Gli equilibri di fase nei sistemi a due componenti</b>					
<b>5C.1</b>	La pressione di vapore dei miscugli	387			
<b>5C.2</b>	I miscugli liquidi binari	389			
<b>5C.3</b>	La distillazione	392			
<b>5C.4</b>	Gli azeotropi	393			
	Esercizi	395			
<b>CAPITOLO 5D</b>					
<b>La solubilità</b>					
<b>5D.1</b>	I limiti della solubilità	397			
<b>5D.2</b>	La regola del "simile scioglie simile"	398			
<b>5D.3</b>	Pressione e solubilità dei gas	400			
<b>5D.4</b>	La temperatura e la solubilità	401			
<b>5D.5</b>	L'entalpia di dissoluzione	402			
<b>5D.6</b>	La termodinamica della dissoluzione	404			
<b>5D.7</b>	I colloidali	405			
	Esercizi	407			
<b>CAPITOLO 5E</b>					
<b>Le proprietà colligative</b>					
<b>5E.1</b>	La molalità	409			
<b>5E.2</b>	Innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico	412			
<b>5E.3</b>	L'osmosi	415			
	SCHEDA 5E.1 Le frontiere della chimica: la somministrazione guidata dei farmaci	416			
	IN PRATICA... 5E.1 Come impiegare le proprietà colligative per la determinazione della massa molare	418			
	Esercizi	421			
<b>CAPITOLO 5F</b>					
<b>L'equilibrio chimico</b>					
<b>5F.1</b>	La reversibilità delle reazioni	423			
<b>5F.2</b>	L'equilibrio e la legge dell'azione di massa	425			
<b>5F.3</b>	L'origine delle costanti di equilibrio	429			
<b>5F.4</b>	La descrizione termodinamica dell'equilibrio	429			
	Esercizi	434			
<b>CAPITOLO 5G</b>					
<b>Forme alternative della costante di equilibrio</b>					
<b>5G.1</b>	Multipli dell'equazione chimica	436			
<b>5G.2</b>	Equazioni composite	437			
<b>5G.3</b>	La concentrazione molare dei gas	437			
	Esercizi	440			
<b>CAPITOLO 5H</b>					
<b>Calcoli relativi agli equilibri</b>					
<b>5H.1</b>	Il grado di avanzamento della reazione	441			
<b>5H.2</b>	Il verso di svolgimento della reazione	443			
<b>5H.3</b>	Calcoli con le costanti di equilibrio	444			
	IN PRATICA... 5H.1 Come costruire e utilizzare una tabella di equilibrio	445			
	Esercizi	449			

**CAPITOLO 5I****La risposta dei sistemi all'equilibrio alla variazione delle condizioni** 452

- 5I.1** L'aggiunta e la sottrazione di reagenti 452  
 IN PRATICA... 5I.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'omeostasi? 456
- 5I.2** La compressione della miscela di reazione 456
- 5I.3** La temperatura e l'equilibrio 458  
 Esercizi 462

**FOCUS 6 Le reazioni** 471**CAPITOLO 6A****La natura degli acidi e delle basi** 473

- 6A.1** Gli acidi e le basi di Brønsted-Lowry 473
- 6A.2** Gli acidi e le basi di Lewis 477
- 6A.3** Ossidi acidi, basici e anfoteri 479  
 Esercizi 481

**CAPITOLO 6B****Autoprotolisi e pH** 482

- 6B.1** Lo scambio di protoni tra molecole di acqua 482
- 6B.2** La definizione e l'interpretazione del pH 484
- 6B.3** Il pOH delle soluzioni 487  
 Esercizi 488

**CAPITOLO 6C****Gli acidi e le basi deboli** 490

- 6C.1** Le costanti di acidità e di basicità 491
- 6C.2** L'altalena coniugata 493
- 6C.3** La struttura molecolare e la forza acida 495
- 6C.4** La forza degli ossiacidi e degli acidi carbossilici 497  
 Esercizi 500

**CAPITOLO 6D****Il pH delle soluzioni acquose** 502

- 6D.1** Le soluzioni di acidi deboli 502  
 IN PRATICA...6D.1 Come calcolare il pH della soluzione di un acido debole 503
- 6D.2** Le soluzioni di basi deboli 505  
 IN PRATICA...6D.2 Come calcolare il pH della soluzione di una base debole 505
- 6D.3** Il pH di soluzioni saline 507  
 Esercizi 512

**CAPITOLO 6E****Gli acidi e le basi poliprotici** 513

- 6E.1** Il pH di una soluzione di acido poliprotico 513
- 6E.2** Le soluzioni di sali degli acidi poliprotici 514
- 6E.3** La concentrazione delle specie solute 516  
 IN PRATICA...6E.1 Come calcolare la concentrazione di tutte le specie nella soluzione di un acido poliprotico 517  
 SCHEDA 6E.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente? 520
- 6E.4** La composizione e il pH 520  
 Esercizi 523

**CAPITOLO 6F****Il pH delle soluzioni molto diluite** 525

- 6F.1** Le soluzioni molto diluite di acidi e di basi forti 525
- 6F.2** Le soluzioni molto diluite di acidi deboli 527  
 Esercizi 530

**CAPITOLO 6G****I tamponi** 531

- 6G.1** L'azione tampone 531
- 6G.2** La costruzione di un tampone 533
- 6G.3** La capacità tamponante 539  
 SCHEDA 6G.1 Che cosa ha a che fare questo con... la sopravvivenza? 540  
 Esercizi 542

**CAPITOLO 6H****Le titolazioni acido-base** 544

- 6H.1** Le titolazioni acido forte-base forte 544  
 IN PRATICA...6H.1 Come calcolare il pH durante la titolazione acido forte-base forte 545
- 6H.2** Le titolazioni acido forte-base debole e acido debole-base forte 547  
 IN PRATICA...6H.2 Come calcolare il pH durante la titolazione di un acido debole o di una base debole 550
- 6H.3** Gli indicatori acido-base 552
- 6H.4** Le titolazioni degli acidi poliprotici 554  
 Esercizi 557

**CAPITOLO 6I****Gli equilibri di solubilità** 560

- 6I.1** Il prodotto di solubilità 560
- 6I.2** L'effetto dello ione in comune 563
- 6I.3** La formazione di ioni complessi 565  
 Esercizi 567

**CAPITOLO 6J****La precipitazione** 569

- 6J.1** Prevedere la precipitazione 569
- 6J.2** La precipitazione selettiva 570
- 6J.3** La dissoluzione dei precipitati 572
- 6J.4** L'analisi qualitativa 573  
 Esercizi 576

**CAPITOLO 6K****La rappresentazione delle reazioni redox** 577

- 6K.1** Le semireazioni 577  
 IN PRATICA...6K.1 Come bilanciare le equazioni redox complicate 578
- 6K.2** Il bilanciamento delle equazioni redox 578  
 Esercizi 583

**CAPITOLO 6L****Le celle galvaniche** 585

- 6L.1** La struttura delle celle galvaniche 585
- 6L.2** Il potenziale di cella e l'energia libera di reazione 587
- 6L.3** La notazione delle celle 590  
 IN PRATICA... 6L.1 Come formulare la reazione di cella corrispondente a un certo diagramma di cella 593  
 Esercizi 594

**CAPITOLO 6M****I potenziali standard** 596

- 6M.1** La definizione di potenziale standard 596
- 6M.2** La serie elettrochimica 603  
 Esercizi 604

**CAPITOLO 6N****Le applicazioni dei potenziali di elettrodo** 606

- IN PRATICA...6N.1 Come calcolare le costanti di equilibrio dai dati elettrochimici 606

<b>6N.1</b>	I potenziali standard e le costanti di equilibrio	606			
<b>6N.2</b>	L'equazione di Nernst	608			
<b>6N.3</b>	Gli elettrodi ione-selettivi	611			
<b>6N.4</b>	La corrosione	612			
<b>6N.5</b>	Le celle di impiego pratico	615			
	Esercizi	619			
<b>CAPITOLO 60</b>					
	<b>L'elettrolisi</b>	621			
<b>60.1</b>	Le celle elettrolitiche	621			
<b>60.2</b>	I prodotti dell'elettrolisi	623			
	IN PRATICA...60.1 Come prevedere il risultato dell'elettrolisi	624			
<b>60.3</b>	Le applicazioni dell'elettrolisi	626			
	Esercizi	627			
<b>FOCUS 7 La cinetica 635</b>					
<b>CAPITOLO 7A</b>					
	<b>La velocità di reazione</b>	636			
<b>7A.1</b>	La concentrazione e la velocità di reazione	636			
	SCHEDA 7A.1 Come facciamo a sapere... che cosa accade agli atomi durante la reazione?	639			
<b>7A.2</b>	La velocità istantanea di reazione	640			
<b>7A.3</b>	Le leggi cinetiche e l'ordine di reazione	641			
	Esercizi	647			
<b>CAPITOLO 7B</b>					
	<b>Le leggi cinetiche integrate</b>	650			
<b>7B.1</b>	Le leggi cinetiche integrate del primo ordine	650			
<b>7B.2</b>	Il tempo di dimezzamento delle reazioni del primo ordine	654			
<b>7B.3</b>	Le leggi cinetiche integrate del secondo ordine	656			
	Esercizi	659			
<b>CAPITOLO 7C</b>					
	<b>I meccanismi di reazione</b>	661			
<b>7C.1</b>	Le reazioni elementari	661			
<b>7C.2</b>	Le leggi cinetiche delle reazioni elementari	662			
<b>7C.3</b>	Combinare le leggi cinetiche elementari	664			
	Scheda 7C.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'aria che respiriamo?	665			
<b>7C.4</b>	Velocità ed equilibrio	670			
<b>7C.5</b>	Le reazioni a catena	671			
	Esercizi	673			
<b>CAPITOLO 7D</b>					
	<b>I modelli di reazione</b>	675			
<b>7D.1</b>	L'effetto della temperatura	675			
<b>7D.2</b>	La teoria degli urti	679			
	SCHEDA 7D.1 Come facciamo a sapere... che cosa succede durante l'urto tra le molecole?	682			
<b>7D.3</b>	La teoria dello stato di transizione	683			
	Esercizi	685			
<b>CAPITOLO 7E</b>					
	<b>La catalisi</b>	686			
<b>7E.1</b>	Come funzionano i catalizzatori	686			
	SCHEDA 7E.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente	687			
<b>7E.2</b>	I catalizzatori industriali	690			
<b>7E.3</b>	I catalizzatori viventi: gli enzimi	691			
	Esercizi	693			
<b>FOCUS 8 I materiali 699</b>					
<b>CAPITOLO 8A</b>					
	<b>Le proprietà periodiche</b>	700			
<b>8A.1</b>	L'andamento delle proprietà atomiche	701			
<b>8A.2</b>	L'andamento del tipo di legame	703			
<b>8A.3</b>	L'andamento delle proprietà chimiche	704			
<b>8A.4</b>	L'andamento delle proprietà elettriche dei solidi	706			
	Scheda 8A.1 Che cosa ha a che fare questo con... i dispositivi elettronici?	709			
	Esercizi	711			
<b>CAPITOLO 8B</b>					
	<b>L'idrogeno</b>	713			
<b>8B.1</b>	L'elemento	713			
	SCHEDA 8B.1 Che cosa ha a che fare questo con... l'ambiente	714			
<b>8B.2</b>	I composti dell'idrogeno	716			
	Esercizi	717			
<b>CAPITOLO 8C</b>					
	<b>Il gruppo 1: i metalli alcalini</b>	718			
<b>8C.1</b>	Gli elementi del gruppo 1	718			
<b>8C.2</b>	I composti di litio, sodio e potassio	720			
	Esercizi	722			
<b>CAPITOLO 8D</b>					
	<b>Il gruppo 2: i metalli alcalino-terrosi</b>	723			
<b>8D.1</b>	Gli elementi del gruppo 2	723			
<b>8D.2</b>	I composti di berillio, magnesio e calcio	725			
<b>8D.3</b>	Applicazioni: calcare, cemento e calcestruzzo	727			
	Esercizi	729			
<b>CAPITOLO 8E</b>					
	<b>Il gruppo 13: la famiglia del boro</b>	730			
<b>8E.1</b>	Gli elementi del gruppo 13	730			
<b>8E.2</b>	Ossidi, alogenuri e nitruri del gruppo 13	732			
<b>8E.3</b>	Borani, boroidruri e boruri	735			
<b>8E.4</b>	Applicazioni: materiali strutturali, vetro e semiconduttori	736			
	Esercizi	736			
<b>CAPITOLO 8F</b>					
	<b>Il gruppo 14: la famiglia del carbonio</b>	738			
<b>8F.1</b>	Gli elementi del gruppo 14	738			
<b>8F.2</b>	Ossidi del carbonio e del silicio	741			
<b>8F.3</b>	I silicati	742			
<b>8F.4</b>	Altri importanti composti del gruppo 14	745			
<b>8F.5</b>	Applicazioni: i nanomateriali	746			
	SCHEDA 8F.1 Le frontiere della chimica: i materiali autoassemblanti	747			
	Esercizi	748			
<b>CAPITOLO 8G</b>					
	<b>Il gruppo 15: la famiglia dell'azoto</b>	749			
<b>8G.1</b>	Gli elementi del gruppo 15	749			
<b>8G.2</b>	Composti con l'idrogeno e gli alogeni	751			
<b>8G.3</b>	Ossidi e ossiacidi dell'azoto	754			
<b>8G.4</b>	Ossidi e ossiacidi del fosforo	756			
<b>8G.5</b>	Applicazioni: i materiali luminescenti	757			
	Esercizi	758			
<b>CAPITOLO 8H</b>					
	<b>Il gruppo 16: la famiglia dell'ossigeno</b>	759			
<b>8H.1</b>	Gli elementi del gruppo 16	759			
<b>8H.2</b>	I composti con l'idrogeno	762			

<b>8H.3</b> Ossidi e ossiacidi dello zolfo	765
<b>8H.4</b> Applicazioni: ceramiche e vetri	767
Esercizi	769
<b>CAPITOLO 8I</b>	
<b>Il gruppo 17: gli alogeni</b>	771
<b>8I.1</b> Gli elementi del gruppo 17	771
<b>8I.2</b> I composti degli alogeni e le loro applicazioni	773
Esercizi	776
<b>CAPITOLO 8J</b>	
<b>Il gruppo 18: i gas nobili</b>	778
<b>8J.1</b> Gli elementi del gruppo 18	778
<b>8J.2</b> I composti dei gas nobili e le loro applicazioni	779
Esercizi	781
<b>CAPITOLO 8K</b>	
<b>Alcuni elementi del blocco d in rassegna</b>	782
<b>8K.1</b> Dallo scandio al nichel	782
<b>8K.2</b> I gruppi 11 e 12	788
<b>8K.3</b> Applicazioni: le leghe e i materiali magnetici	791
Esercizi	794
<b>CAPITOLO 8L</b>	
<b>I composti di coordinazione</b>	796
<b>8L.1</b> I complessi di coordinazione	797
IN PRATICA... 8L.1 La nomenclatura dei complessi dei metalli del blocco d e dei composti di coordinazione	799
SCHEDA 8L.1 Che cosa ha a che fare questo con... la sopravvivenza?	796
<b>8L.2</b> La forma dei complessi	801
<b>8L.3</b> Gli isomeri	803
SCHEDA 8L.2 Come facciamo a sapere... se una sostanza è otticamente attiva?	805
Esercizi	807
<b>CAPITOLO 8M</b>	
<b>La struttura elettronica dei complessi dei metalli del blocco d</b>	809
<b>8M.1</b> La teoria del campo cristallino	809

<b>8M.2</b> La serie spettrochimica	811
<b>8M.3</b> Il colore dei complessi	813
<b>8M.4</b> Le proprietà magnetiche dei complessi	816
<b>8M.5</b> La teoria del campo dei ligandi	817
<b>8M.6</b> Applicazioni: le celle solari sensibilizzate ai coloranti	819
Esercizi	821
<b>Indice analitico</b>	<b>829</b>
<b>Tavole di riferimento</b>	<b>846</b>
<b>Tavola periodica</b>	<b>848</b>

### Le risorse digitali

A questo indirizzo sono disponibili le risorse digitali di complemento al libro:

**[universita.zanichelli.it/atkins-fondamenti3e](http://universita.zanichelli.it/atkins-fondamenti3e)**

Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su **my.zanichelli.it** e inserire il codice di attivazione personale che si trova sul bollino argentato nella prima pagina del libro.

Dal sito del libro è possibile accedere a numerose risorse di supporto allo studio, tra cui:

- i **test interattivi** di autovalutazione;
- i **grafici interattivi**;
- i **video** con la spiegazione di alcuni concetti, esperimenti di laboratorio e risoluzione guidata di esercizi;
- le **soluzioni** degli esercizi dispari, degli Autoesami B e degli esempi integrati (in inglese);
- le **Appendici**;
- il **Glossario**;
- l'approfondimento **Tecniche principali**;
- la **Tavola periodica interattiva**;
- il link per ascoltare **podcast** di approfondimento;
- le istruzioni e il link diretto per accedere alla versione **Ebook**, contenente in più rispetto al libro stampato, la sezione **Fondamenti**.

Le risorse digitali protette sono disponibili per chi acquista il libro nuovo. L'accesso all'Ebook e alle risorse digitali protette è personale, non condivisibile e non cedibile, né autonomamente né con la cessione del libro cartaceo.

# Prefazione

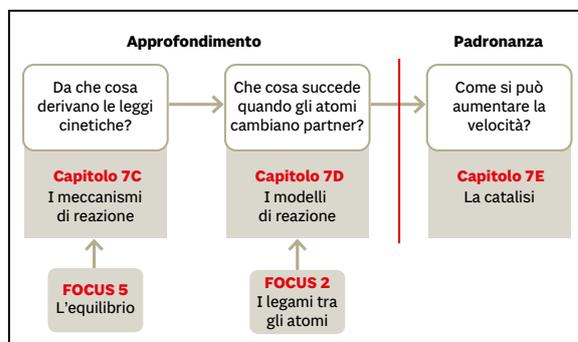
## Il benvenuto da autrici e autori

Ogni nuova edizione di un libro di testo offre l'opportunità di esaminare il contenuto e il modo con cui è esposto con occhi nuovi. Ciò è particolarmente vero quando il team autorale si espande: gli autori delle edizioni precedenti sono lieti di dare il benvenuto a due nuovi membri, James Patterson e Kelly Young. I nuovi autori portano con sé nuove prospettive, esperienze diverse e occhi freschi. In particolare, dato che insegnano utilizzando questo libro da diversi anni, hanno contribuito con una profonda revisione del testo sulla base dell'interazione quotidiana con i loro studenti e le loro studentesse: ci hanno aiutato a individuare quelli che consideravamo concetti semplici, ma che in realtà costituiscono importanti barriere alla comprensione.

Il nostro obiettivo in questa nuova edizione è stato rendere il testo più facile da studiare, mantenendo al contempo la flessibilità e il rigore scientifico delle edizioni precedenti. Abbiamo mantenuto l'organizzazione in Focus/Capitoli perché garantisce questa flessibilità. Il linguaggio tecnico utilizzato non presuppone che debba essere seguita una sequenza specifica nell'affrontare i vari capitoli (anche se alcune sequenze possono essere difficili da modificare!). Crediamo che l'approccio basato su capitoli indipendenti catturi lo spirito con cui le nuove generazioni cercano e acquisiscono la conoscenza. Rimarchiamo che un Focus non deve essere considerato come un percorso unico: è un insieme di Capitoli collegati, suddivisi in componenti didattiche compatte e auto-consistenti. Per rendere evidente l'unitarietà culturale della materia, abbiamo inserito una sorta di *mapa stradale della chimica* all'inizio di ogni Focus, per sottolineare che la chimica è una rete interconnessa di concetti e competenze. In breve, *nessun concetto è un'isola*.

Abbiamo cercato di concentrarci sugli aspetti molecolari della chimica. Il testo ha sempre adottato un approccio basato sugli atomi, e in questa edizione abbiamo trovato ulteriori opportunità per introdurre gli argomenti da una prospettiva molecolare. D'altra parte, riconosciamo anche che alcuni docenti preferiscono approcci differenti per alcune aree della materia. Un esempio è il trattamento degli equilibri: alcuni preferiscono un approccio termodinamico, altri uno cinetico. Per soddisfare entrambi, forniamo percorsi paralleli per la derivazione delle equazioni chiave.

Siamo inoltre consapevoli che i docenti adottano modalità e strategie diverse quando affrontano la chimica descrittiva. Per facilitare la personalizzazio-



ne dei percorsi didattici, in questa edizione abbiamo riunito tutta la chimica descrittiva in un unico focus dedicato ai materiali (Focus 8), suddiviso in capitoli brevi, che possono essere selezionati in modo indipendente in base allo specifico percorso di studio. Per sottolineare che la chimica rappresenta l'infrastruttura del mondo moderno, è dato ampio spazio alle tecnologie e ai materiali contemporanei.

L'integrazione della matematica nella chimica generale è sempre stata un punto critico per chi studia questa materia. Abbiamo cercato di fornire un maggior supporto nello sviluppo delle equazioni chiave, prestando particolare attenzione al loro significato fisico e alle approssimazioni utilizzate nella loro elaborazione. Vogliamo incoraggiare studenti e studentesse a utilizzare la matematica anziché temerla. Le schede **Come si fa?** sono progettate per dimostrare che la matematica gioca un ruolo essenziale nello sviluppo dei concetti e che il suo utilizzo apre la strada a ulteriori progressi in chimica. Nei numerosi esempi svolti, presentiamo le soluzioni in modo sia visivo sia matematico, utilizzando piccole illustrazioni per aiutare chi studia a concettualizzare ogni passaggio. Infine, in questa nuova edizione, abbiamo avuto l'opportunità di rispondere alla richiesta di un maggiore equilibrio in termini di genere ed etnia nella presentazione della chimica. Per ragioni radicate profondamente nelle attitudini sociali del passato, poche donne e pochi membri delle comunità storicamente più emarginate hanno avuto l'opportunità di contribuire direttamente alla definizione dei principi della chimica. Riteniamo che tutti debbano vedere che il mondo della scienza, e della chimica in particolare, è ampiamente aperto affinché ciascuno possa lasciare il proprio segno. Un libro di testo non può cambiare la storia, ma può contribuire a cambiare il futuro.

Peter Atkins, Loretta Jones, Leroy Laverman,  
James Patterson e Kelley Young

## Introduzione al libro

L'obiettivo centrale di questo testo è indurre studenti e studentesse a pensare e porre domande, fornendo al contempo una solida base per quanto riguarda i principi della chimica. Qualsiasi sia il livello di partenza, tutte le persone traggono beneficio dall'imparare strategie per ragionare, formulare domande e affrontare i problemi. Mostriamo pertanto come costruire modelli, per poi perfezionarli in modo sistematico alla luce dei dati sperimentali e, infine, a esprimerli in termini quantitativi. Per raggiungere questo obiettivo, forniamo vari strumenti concettuali per sviluppare la comprensione della disciplina e offrire a chi studia un'ampia gamma di supporti pedagogici.

### La chimica in aula

In questa edizione abbiamo perfezionato la struttura basata sull'atomo, caratteristica culturale di questo progetto, basandoci sulla nostra esperienza in aula e sui feedback ricevuti da chi ha studiato sul libro. Per esempio, abbiamo rielaborato l'introduzione sui gas nel Focus 3 per enfatizzarne la natura molecolare dinamica. Abbiamo anche rivisto l'introduzione e l'interpretazione della prima e della seconda legge della termodinamica nel Focus 4, adottando un approccio più sistematico e molecolare.

Abbiamo affrontato numerose altre questioni relative a concetti chimici fondamentali. Per esempio, abbiamo anticipato la spiegazione sull'elettronegatività, una proprietà molecolare, inserendola nella spiegazione degli atomi (Focus 1). Questa introduzione anticipata permette di affrontare più approfonditamente gli andamenti periodici degli elementi e consente un utilizzo precoce del linguaggio naturale della chimica. Nel Focus 2, dedicato ai legami, abbiamo rielaborato l'approccio del legame di valenza per trattare l'ipervalenza, accogliendo le recenti interpretazioni, secondo cui l'espansione dell'ottetto e il coinvolgimento degli orbitali *d* sono concetti inappropriati. Oltre a illustrare la visione tradiziona-

le, abbiamo aggiunto nuovo materiale per mostrare come la scienza avanzi sviluppando nuovi modelli.

Chi ha studiato su edizioni precedenti, conosce già il nostro approccio a doppio binario per l'equilibrio (Focus 5, schede **Come si spiega...**), che soddisfa sia chi preferisce un approccio cinetico sia chi opta per uno termodinamico. Abbiamo però capito che erano necessarie ulteriori informazioni sulla dipendenza della variazione di energia libera di Gibbs dalla pressione, e le abbiamo aggiunte. Anche la spiegazione sulle proprietà colligative è stata ristrutturata, introducendo la molalità secondo un filo più logico.

Una delle sfide più grandi nell'insegnamento della chimica è spiegare l'argomento al cuore della materia: *le proprietà dei singoli elementi*. In questa edizione abbiamo cercato di combinare una comprensione approfondita delle proprietà chimiche con le loro applicazioni pratiche. I Focus 8 e 9 della precedente edizione, incentrati rispettivamente sui gruppi principali e sul blocco *d*, sono stati unificati in un unico focus (**Focus 8**) che tratta gli elementi come infrastruttura materiale del mondo moderno, con applicazioni rilevanti inserite in ogni capitolo. Questo nuovo Focus, fortemente attualizzato, incorpora contenuti precedentemente trattati nei Capitoli 3I e 3J (materiali inorganici e materiali per le nuove tecnologie) e altri contenuti che erano distribuiti in varie schede di "intermezzo" poste tra i Focus.

Una piccola modifica ricorrente – oltre ad aver riesaminato praticamente ogni parola del libro – è stata quella di promuovere le note a piè di pagina, spesso trascurate ma utili, in più evidenti riquadri

**È interessante notare che...** Abbiamo anche dedi-

#### ► È interessante notare che...

Insieme alla decriptazione, alla meteorologia e alla biologia molecolare, la chimica è attualmente l'ambito in cui si impiegano maggiormente i computer, che vengono sfruttati per calcolare le strutture elettroniche dettagliate di atomi e molecole.

#### COME SI SPIEGA...

##### ... usando la cinetica?

La presenza di molecole di un soluto non volatile blocca la fuoriuscita delle molecole di un solvente volatile dalla superficie della soluzione, per cui la loro velocità di fuga è ridotta. Le molecole di solvente che si trovano già in fase di vapore ritornano sulla superficie a una velocità che dipende dalla pressione del vapore, e possono aderire alla superficie in qualsiasi posizione impattino su di essa, su una molecola di soluto o su una di solvente (poiché tutte le interazioni intermolecolari sono identiche in una soluzione ideale). Si raggiunge l'equilibrio quando la velocità a cui le molecole tornano in fase liquida corrisponde a quella, ora minore, alla quale ne sfuggono; ciò determina una pressione di vapore minore di quella del solvente puro.

##### ... usando la termodinamica?

All'equilibrio, e in assenza di un qualsiasi soluto, l'energia libera molare del vapore è uguale a quella del solvente puro allo stato liquido (Capitolo 5A). Un soluto aumenta il disordine e quindi l'entropia della fase liquida. Dato che l'entropia della fase liquida viene aumentata dalla presenza di un soluto, complessivamente si ha una diminuzione dell'energia libera molare del solvente. Poiché l'energia libera del solvente è stata ridotta, affinché le due fasi rimangano in equilibrio è necessario che anche l'energia libera del vapore diminuisca. Dato che l'energia libera di un gas dipende dalla sua pressione, ne deriva che anche la pressione di vapore dovrà diminuire.

cato particolare attenzione alle esigenze attuali di accessibilità e diversità: la prima attraverso una revisione delle illustrazioni, adattandole ove necessario agli standard moderni della comunicazione grafica, e la seconda evidenziando i contributi di una vasta gamma di scienziati e scienziate, sia storici sia contemporanei, che rappresentano la ricchezza della chimica.

### La chimica nel mondo

Sebbene le applicazioni siano ora integrate più strettamente nel testo, riteniamo che ci sia ancora spazio per schede che consentano l'approfondimento di una selezione di applicazioni, mostrando come i concetti chimici vengono utilizzati nel mondo reale. Abbiamo aggiunto quattro nuove schede alla collezione:

- **Scheda 1F.1:** descrive le fondamenta storiche della tavola periodica;
- **Scheda 2C.1:** spiega il ruolo fisiologico del monossido di azoto (NO) nel corpo umano;
- **Scheda 7C.1:** esplora l'impatto ambientale dell'inquinamento atmosferico e come questo sia stato influenzato durante la pandemia di COVID-19;
- **Scheda 8A.1:** descrive il componente fondamentale del mondo digitale, la giunzione *p-n*.

### Un ripasso delle basi della chimica

La sezione *Fondamenti* (disponibile in digitale) fornisce una panoramica sintetica e organizzata dei concetti base della chimica. Questo materiale può essere utilizzato come ripasso utile e conciso dei contenuti più elementari, a cui le studentesse e gli studenti possono fare riferimento per ottenere ulteriore supporto durante il corso, o come introduzione rapida prima di affrontare il cuore della disciplina.

Per supportare l'uso della sezione *Fondamenti*, continuiamo a offrire ai docenti l'*Elemento diagnostico dei fondamenti*, creato da Cynthia LaBrake della University of Texas, Austin (Stati Uniti). Questo test consente di valutare la comprensione dei contenuti e di identificare le aree in cui chi studia necessita di maggiore supporto. In base all'esito del test, i docenti possono assegnare gli esercizi della sezione *Fondamenti* più adeguati per esercitarsi sui contenuti di base propedeutici sui cui studenti e studentesse sono meno ferrati. Il test include da 5 a 10 problemi per ciascun capitolo dei *Fondamenti*.

### Approcci innovativi alla matematica

- Nelle schede **Come si fa?** il testo è progettato affinché le derivazioni matematiche siano separate dal corpo principale del testo, rendendo più semplice decidere se approfondirle o saltarle. Questa caratteristica è stata progettata per incoraggiare chi studia ad apprezzare la potenza della matematica, mostrando che i progressi più importanti dipendono da essa. Praticamente tutto il calcolo differenziale nel testo è confinato a questa sezione, per cui può essere evitato, se lo si desidera. Per i docenti che ritengono che i loro studenti possano affrontare

questo materiale e vogliono che comprendano la forza che la matematica offre, queste derivazioni forniscono un valido strumento che ne incoraggia l'uso. Alla fine di ogni Focus è disponibile una selezione di esercizi che utilizzano il calcolo differenziale, contrassegnati con l'icona: .

- Gli inserti **Che cosa ti dice questa equazione?** aiutano a interpretare un'equazione in termini fisici e chimici. Il nostro obiettivo è duplice: mostrare che la matematica è un linguaggio che rivela aspetti della realtà e incoraggiare chi studia a tradurre quel linguaggio in concetti e processi fisici.
- Le **equazioni annotate** guidano nell'interpretazione di un'equazione, evidenziando la connessione tra i simboli e i valori numerici. Consideriamo l'uso corretto delle unità di misura una parte fondamentale del vocabolario di chi studia, non solo perché costituisce una parte del linguaggio inter-

$$\underbrace{\frac{1}{2} m_e v^2}_{\text{energia cinetica dell'elettrone espulso}} = \underbrace{h\nu}_{\text{energia apportata dal fotone}} - \underbrace{\Phi}_{\text{energia necessaria a liberare l'elettrone}} \quad (3)$$

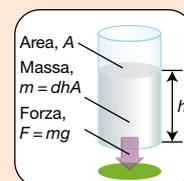
**Che cosa ci dice questa equazione?** Poiché l'energia cinetica degli elettroni espulsi varia linearmente con la frequenza, il grafico dell'energia cinetica in funzione della frequenza della radiazione fornita dovrebbe avere un aspetto simile a quello di **Figura 1B.5**, una retta con pendenza *h*, uguale per qualsiasi metallo, e intercetta estrapolata con l'asse verticale a  $-\Phi$ , diversa da metallo a metallo.

#### COME SI FA?

Desideriamo stabilire la relazione che sussiste tra l'altezza, *h*, della colonna di liquido in un barometro e la pressione atmosferica, *P*. Supponiamo che l'area della sezione trasversale della colonna cilindrica misuri *A*. Il volume del liquido nella colonna sarà dato dal prodotto tra tale area e l'altezza del cilindro,  $V = hA$ . La massa, *m*, di tale volume di liquido è data dal prodotto della densità del liquido, *d*, per il volume, per cui  $m = dV = dhA$ . Tale massa di liquido è spinta verso il basso dalla forza di gravità, e la forza totale che essa esercita alla propria base coincide con il prodotto della massa stessa per l'accelerazione di gravità,  $F = mg$ . La pressione alla base della colonna di liquido è il rapporto tra forza e area.

Da  $P = F/A$ ,  $F = mg$ , e  $m = dhA$ :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\overbrace{mg}^F}{A} = \frac{\overbrace{dhA}^m}{A} g = dhg$$



nazionale della chimica, ma anche perché promuove un approccio sistematico ai calcoli. In contesti più complessi o meno familiari, utilizziamo le annotazioni anche per spiegare la manipolazione delle unità, per sviluppare una comprensione più solida e metodica.

### Enfasi sulla risoluzione dei problemi

- Le rubriche **È utile sapere che...** incoraggiano l'adozione del linguaggio e delle procedure standard stabilite dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). Contengono informazioni che aiutano a evitare errori comuni, spiegando chiaramente come prevenirli.
- Nelle schede **Esempio**, la strategia di risoluzione dei problemi basata sull'approccio in più fasi, cioè **Previsione/Strategia/Risoluzione/Conclusione**, incoraggia chi studia ad anticipare o prevedere qualitativamente quale dovrebbe essere la risposta a un problema e a pianificare la soluzione prima

#### ► È utile sapere che...

Si dice che una proprietà  $y$  "varia linearmente con  $x$ " se la relazione tra  $y$  e  $x$  può essere scritta come  $y = b + mx$ , con  $b$  e  $m$  costanti. Quando  $y = mx$  (vale a dire,  $b = 0$ ), si dice che la proprietà  $y$  "è proporzionale a  $x$ ".

- di affrontarlo quantitativamente. Dopo aver risolto il problema, l'anticipazione iniziale viene valutata. Una domanda frequente riguarda quali assunzioni si dovrebbero fare nella risoluzione matematica di un problema; molti esempi svolti ora includono una dichiarazione esplicita relativa a questo aspetto. Poiché ogni persona rielabora le informazioni in modi diversi, molti passaggi negli esempi svolti sono suddivisi in tre componenti: una descrizione qualitativa di ciò che si sta facendo, una spiegazione quantitativa con i calcoli matematici svolti e una rappresentazione visiva per aiutare a interpretare ogni passaggio.
- Gli esercizi chiamati **Autoesame** sono strumenti per verificare il livello di comprensione e la capacità di applicare i concetti trattati. Per ogni argomento ne sono forniti due: uno immediatamente risolvibile (con la risposta fornita subito) e un secondo di difficoltà simile. Questa struttura aiuta a consolidare i concetti e a monitorare il progresso, favorendo una revisione attiva e mirata.
- Le rubriche intitolate **Pausa di riflessione** sono progettate per stimolare il pensiero critico e promuovere la capacità di applicare le conoscenze a contesti nuovi.
- Le schede **In pratica...** costituiscono una guida metodologica chiara su come affrontare i proble-

#### ESEMPIO 1B.1 Determinare la temperatura dalla radiazione del corpo nero

In astronomia si è spesso molto interessati a conoscere le temperature delle stelle (compreso il Sole), perché questo dato fornisce un'indicazione sulle loro dimensioni, composizione ed età. L'intensità massima della radiazione solare si colloca a 490 nm. Qual è la temperatura superficiale del Sole?

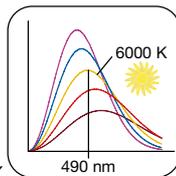
**Previsione** Dovete essere consapevoli del fatto che gli oggetti incandescenti bianchi hanno temperature di migliaia di gradi.

**Strategia** Si applica la legge di Wien nella forma  $T = \text{costante} / \lambda_{\text{max}}$ .

#### Risoluzione

Da  $T = \text{costante} / \lambda_{\text{max}}$

$$T = \frac{2,9 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}}{4,90 \times 10^{-7} \text{ m}} = \frac{2,9 \times 10^{-3}}{4,90 \times 10^{-7}} \text{ K} = 5,9 \times 10^3 \text{ K}$$



**Conclusione** La temperatura della superficie del Sole è di circa 5900 K, in accordo con il valore atteso.

**Autoesame 1B.1A** Nel 1965 si è scoperto che l'universo è pervaso da una radiazione elettromagnetica che presenta il suo massimo a 1,05 mm (nella regione delle microonde). Qual è la temperatura dello spazio "vuoto"?

[Risposta: 2,76 K]

**Autoesame 1B.1B** Una "gigante rossa" costituisce uno stadio tardivo dell'evoluzione di una stella. Il massimo della lunghezza d'onda, situato mediamente a 700 nm, mostra che una gigante rossa si raffredda mentre sta morendo. Qual è la temperatura superficiale di una gigante rossa?

**Esercizi correlati** 1B.11–1B.14

#### ► Pausa di riflessione

Lo stato di una particella in una scatola è definito da un unico numero quantico. Quanti numeri quantici ritenete siano necessari per specificare la funzione d'onda di un elettrone nell'atomo di idrogeno?

#### IN PRATICA... 2E.1 Come applicare il modello VSEPR

##### Il fondamento concettuale

Le regioni a elevata concentrazione elettronica, siano esse costituite da legami o da coppie solitarie legate all'atomo centrale, si dispongono in maniera tale da rendere minima la repulsione reciproca.

##### Il procedimento

Il procedimento generale per prevedere la forma delle molecole segue le quattro regole della teoria VSEPR.

**Fase 1** Rappresentando la struttura di Lewis della molecola, si stabilisce quanti atomi e quante coppie solitarie sono presenti intorno all'atomo centrale.

**Fase 2** Si identifica l'assetto elettronico, considerando sia gli atomi sia le coppie solitarie e trattando ogni legame multiplo come uno semplice (Figura 2E.2).

Il procedimento è illustrato nell'Esempio 2E.3.

mi chimici. Ogni scheda fornisce una panoramica concettuale delle fasi che costituiscono il procedimento di risoluzione, assicurando non solo che venga acquisita la competenza tecnica per risolvere i problemi, ma che si comprenda anche il *perché* dietro ciascuna fase. Queste schede sono seguite da esempi che applicano la strategia di risoluzione proposta, permettendo di osservare come viene concretamente utilizzata.

- Alla fine di ogni capitolo, **Che cosa avete imparato in questo capitolo?** è un elenco di concetti chiave che si dovrebbe essere in grado di comprendere e applicare una volta completato lo studio, si tratta di un'opportunità per verificare il proprio livello di preparazione e per consolidare la conoscenza. A seguire, **Quali abilità avete acquisito?** è una checklist di nuove competenze pratiche che si assume siano state imparate al termine del capitolo.
- Le rubriche al lato testo intitolate **È interessante notare che...**, come già anticipato, sono nuove aggiunte che offrono approfondimenti storici, culturali o spiegazioni che aiutano a chiarire concetti complessi. Queste note sono pensate per ar-

#### Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Avete imparato a quantificare la velocità di una reazione e a definire la velocità di reazione per la formazione dei prodotti o la scomparsa dei reagenti. Avete visto come si definisce la velocità unica di una reazione. Avete anche imparato a determinare la velocità di reazione a partire dai dati sperimentali e a usare tale velocità per scrivere la legge cinetica di reazione.

#### Quali abilità avete acquisito?

- Scrivere la velocità unica di reazione per una reazione chimica (Paragrafo 7A.1).
- Calcolare la velocità media di reazione a partire dai dati sperimentali (Esempio 7A.1).
- Usare i dati sperimentali per determinare l'ordine di reazione e scrivere la legge cinetica di reazione (Esempio 7A.2).

ricchire la comprensione e per offrire un contesto più ampio, andando oltre la semplice teoria della chimica.

- Al termine dei Capitoli e dei Focus sono presenti **numerosi esercizi** che offrono l'opportunità di mettere in pratica le strategie per la risoluzione di problemi che riguardano un singolo argomento (questi compaiono alla fine di ogni capitolo), mentre gli esercizi che includono e combinano concetti dell'intero Focus si trovano alla fine di ogni Focus.
- Ogni Focus termina con un **Esempio integrato**, ed **Esercizi integrati** che stimolano a mettere insieme concetti provenienti da diversi capitoli.

#### **Novità!** Chimica contemporanea per tutti i percorsi di studio

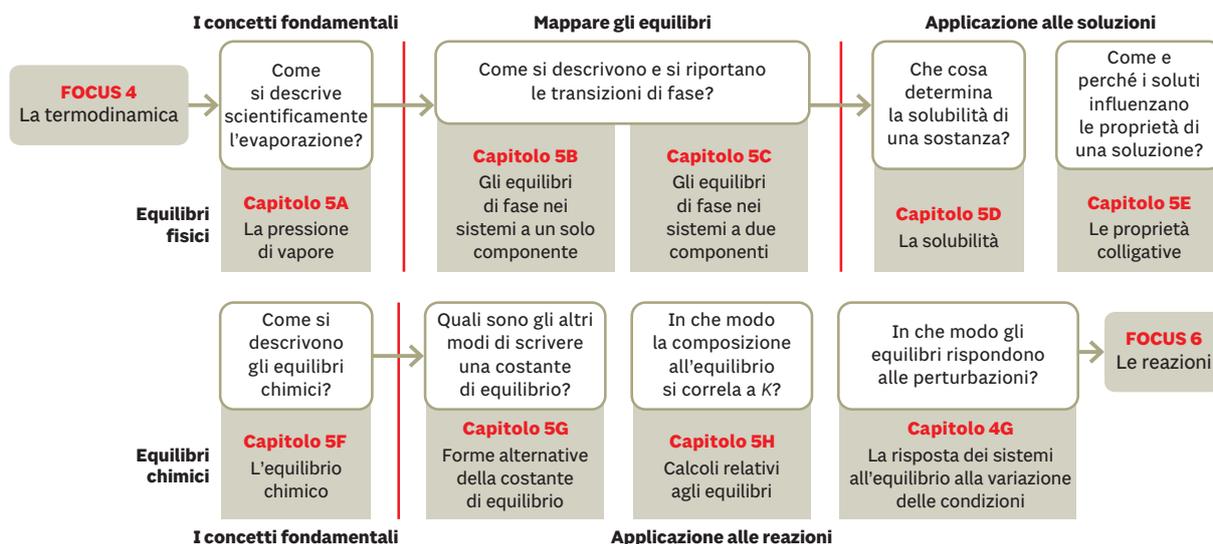
La chimica ha un'incredibile varietà di applicazioni, e abbiamo cercato di essere inclusivi e ampi nella spiegazione e nell'uso degli esempi. Le brevi osservazioni contestuali presenti negli esercizi risolti sono un esempio dell'ampia gamma di modalità di spiegazioni offerte. Lo stesso vale per alcuni degli esercizi alla fine dei Focus e per le schede che illustrano le applicazioni moderne inserite lungo il testo. Abbiamo introdotto delle **icone specifiche per le applicazioni** per evidenziare le sezioni del testo o gli esempi risolti particolarmente rilevanti per altre discipline scientifiche. Un aspetto importante della chimica è, infatti, la capacità di sviluppare abilità che possono essere utilizzate in una vasta gamma di carriere, da quelle in biologia e medicina a quelle in ingegneria, scienza dei materiali e in altri ambiti, oltre che nella chimica.

**Tabella 1**  
Icane utilizzate nel testo per indicare i campi di applicazione della chimica

Icona	Campo di applicazione
	chimica analitica, scienze forensi
	astronomia
	biologia, medicina
	ingegneria
	chimica verde, chimica ambientale
	tecnologia
	chimica computazionale

## FOCUS 5

# L'equilibrio



Uno degli aspetti più importanti della chimica è la tendenza delle reazioni a raggiungere l'equilibrio. Gli equilibri che si incontrano in chimica sono equilibri dinamici, il che significa che i processi diretto e inverso continuano ad avvenire, ma alla stessa velocità, per cui non vi è alcun cambiamento netto. Gli equilibri rappresentano quindi delle condizioni "vive", in grado di reagire, e non stati "morti" ed esauriti.

Gli equilibri discussi in questo Focus sono sia di tipo fisico (come quelli tra stati fisici diversi) sia di tipo chimico (come quelli nelle reazioni chimiche). Il **Capitolo 5A** introduce un tipo molto semplice di equilibrio fisico, quello tra un liquido e il suo vapore. Il **Capitolo 5B** generalizza la trattazione, introducendo i diagrammi di fase, che riassumono le condizioni in cui ciascuna fase di una sostanza rappresenta la forma più stabile, e le condizioni alle quali due o più fasi sono presenti in equilibrio. Dato che le condizioni di equilibrio possono essere spiegate in modi diversi, presentiamo in parallelo sia il punto di vista cinetico, sia quello termodinamico. Il **Capitolo 5C** prende in considerazione gli equilibri fisici nei miscugli di due componenti, e introduce la legge di Raoult e alcuni aspetti pratici relativi alla distillazione. Gli aspetti termodinamici degli equilibri di solubilità sono trattati nel **Capitolo 5D**.

Il **Capitolo 5E** definisce la "molalità" e la sua relazione con la molarità. Questo capitolo tratta anche le "proprietà colligative", proprietà di una soluzione che dipendono dalla quantità di soluto ma non dalla sua identità.

Il **Capitolo 5F** sposta l'attenzione sugli equilibri chimici, introduce il concetto di "costante di equilibrio" e mostra da dove essa scaturisca, alternando le interpretazioni cinetica e termodinamica. La costante di equilibrio può essere espressa in diversi modi, come illustrato nel **Capitolo 5G**; il **Capitolo 5H** dimostra poi la sua importanza cruciale, ai fini di descrivere la composizione di una miscela di reazione all'equilibrio.

Il **Capitolo 5I** descrive la dipendenza della costante di equilibrio dalle condizioni di reazione e mostra in che modo tale costante sia la chiave per controllare le reazioni e massimizzarne la resa. Infine, il capitolo esplora la dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio, nuovamente sia dal punto di vista cinetico sia termodinamico.

## CAPITOLO 5A

# La pressione di vapore

### Perché è utile che sappiate queste cose?

Il processo di evaporazione fornisce informazioni sulle forze intermolecolari e viene sfruttato per separare le sostanze.

### Che cosa dovete già conoscere?

In questo capitolo le spiegazioni seguono due tipi di approccio: si può adottare quello che meglio si adatta alla sequenza degli argomenti del vostro corso di chimica. Per l'interpretazione cinetica, deve essere chiaro il concetto di processo attivato (Capitolo 7D); per quella termodinamica, è necessario sapere come si impiega l'energia libera di Gibbs per descrivere un equilibrio (Capitolo 4J). Inoltre, bisogna conoscere le forze intermolecolari (Capitolo 3D).

### 5A.1 L'origine della pressione di vapore

### 5A.2 Volatilità e forze intermolecolari

### 5A.3 La variazione della pressione di vapore con la temperatura

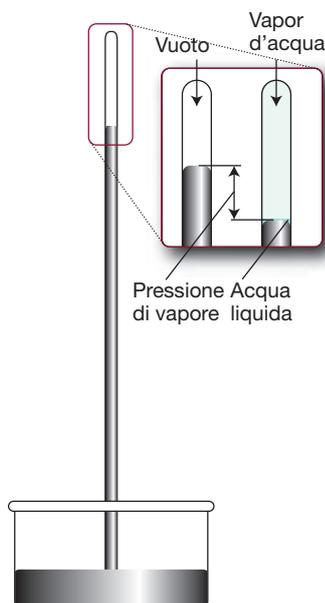
### 5A.4 L'ebollizione

<sup>1</sup>Propriamente, però, i due termini non si equivalgono; infatti, il concetto di fase è più restrittivo di quello di stato fisico o di aggregazione, perché implica, oltre che l'uniformità, anche la superficie delimitante [N.d.T.].

Una stessa sostanza può presentarsi in diversi stati di aggregazione o forme fisiche e quindi esistere in più *fasi*. Le fasi di una sostanza comprendono le sue forme solida, liquida e gassosa; possono anche includere diverse forme solide differenti dal punto di vista strutturale e chiamate **polimorfi**, come le diverse forme allotropiche del carbonio, che comprendono grafite e diamante. In un caso, quello dell'elio, sono note due fasi liquide della medesima sostanza. La trasformazione di una sostanza da uno stato di aggregazione a un altro, come la fusione del ghiaccio, la vaporizzazione dell'acqua o la trasformazione della grafite in diamante, è detta **transizione di stato** (o **transizione di fase**)<sup>1</sup>.

## 5A.1 L'origine della pressione di vapore

Basta un semplice esperimento a mostrare che, in un recipiente chiuso, le fasi liquida e di vapore di una sostanza raggiungono un equilibrio l'una con l'altra, per cui non c'è più la tendenza a ulteriori variazioni. Il mercurio in un barometro si dispone a un'altezza proporzionale alla pressione atmosferica esterna, circa 76 cm a livello del mare. Lo spazio sovrastante il mercurio è pressoché vuoto (la traccia di vapore di mercurio è talmente minuscola da potersi ignorare). Supponiamo, ora, di iniettare una gocciolina d'acqua nello spazio sovrastante il mercurio. Essa evapora immediatamente, e il vapore riempie lo spazio. Le molecole presenti in questo vapore spingono la superficie del mercurio facendola abbassare di qualche millimetro. La pressione esercitata dal vapore, misurata dalla variazione di altezza della colonna di mercurio, dipende dalla quantità di acqua aggiunta. Tuttavia, supponiamo di introdurre sufficiente acqua da far sì che sulla superficie del mercurio rimanga un po' di acqua liquida. In questo caso la pressione del vapore raggiunge un certo valore e rimane costante, indipendentemente dalla quantità di acqua liquida presente (**Figura 5A.1**). Se ne conclude che *a una determinata temperatura, fintantoché rimane presente il liquido, il vapore esercita una pressione caratteristica, a prescindere dalla quantità di acqua liquida presente*. Per esempio, a 20 °C, il mercurio si abbassa di 18 mm, perciò la pressione esercitata dal vapor d'acqua vale 18 Torr. La pressione del vapor d'acqua è la stessa, che sia presente 0,1 mL di acqua liquida oppure 1 mL, perché il liquido e il vapore sono in equilibrio. Questa pressione caratteristica è la **pressione di vapore** del liquido alla temperatura sperimentale.



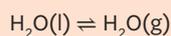
**Figura 5A.1** L'apparecchiatura raffigurata è un barometro a mercurio. Nell'inserto la colonna di sinistra mostra il vuoto che sovrasta il mercurio. In quella di destra si vede l'effetto che ha l'aggiunta di una piccola quantità di acqua. All'equilibrio parte dell'acqua è evaporata e la pressione di vapore dell'acqua esercitata sul mercurio ha fatto abbassare il livello della colonnina di mercurio. La pressione di vapore rimane la stessa, quale che sia la quantità di acqua presente sulla colonna.

Tutti gli equilibri, compreso l'equilibrio tra le fasi condensata e di vapore di una sostanza, possono essere descritti in due modi, dal punto di vista cinetico oppure dalla prospettiva della termodinamica.

### COME SI SPIEGA...

#### ... utilizzando la cinetica?

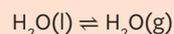
L'interpretazione cinetica dell'equilibrio è basata su un confronto tra due velocità in competizione tra loro: in questo caso, tra le velocità di evaporazione e di condensazione. Quando le molecole lasciano la superficie del liquido per mezzo dell'evaporazione, si forma il vapore. Tuttavia, a mano a mano che il numero delle molecole di vapore aumenta, un maggior numero di esse è disponibile per condensare, e cioè colpire la superficie del liquido, aderire a essa e diventare nuovamente parte del liquido. Alla fine, il tasso di molecole che ritornano nel liquido è uguale al tasso di molecole che ne sfuggono (Figura 5A.2). Il vapore ora sta condensando alla stessa velocità a cui il liquido sta evaporando e quindi l'equilibrio è *dinamico*, nel senso che avvengono entrambi i processi, diretto e inverso, e ora le loro velocità sono uguali. L'**equilibrio dinamico** tra acqua liquida e vapor d'acqua si denota



Ogni qual volta vedremo il simbolo  $\rightleftharpoons$  sapremo che le specie rappresentate ai due membri si trovano in equilibrio dinamico tra loro. Con questo quadro in mente possiamo ora definire la **pressione di vapore** di un liquido (o di un solido) come la pressione esercitata dal suo vapore quando vapore e liquido (o solido) si trovano in equilibrio dinamico reciproco.

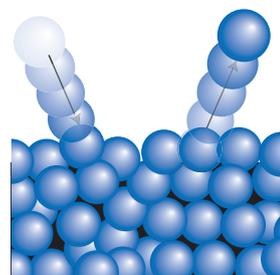
#### ... utilizzando la termodinamica?

Nell'interpretazione termodinamica dell'equilibrio, le fasi condensate e il vapore sono in equilibrio, denotato



quando è nulla la variazione di energia libera di Gibbs associata al processo di transizione di stato, cioè  $\Delta G = 0$ . In breve, all'equilibrio non è spontaneo né il processo diretto, né quello inverso. La **pressione di vapore** di un liquido (o di un solido) è la pressione esercitata dal suo vapore quando il vapore e il liquido (o il solido) sono in equilibrio l'uno con l'altro. Come nella descrizione cinetica, l'equilibrio è dinamico e i processi sottostanti continuano ad avvenire, seppure senza una variazione netta. È proprio perché gli equilibri chimici sono dinamici che reagiscono alle variazioni delle condizioni.

La pressione di vapore di una sostanza è la pressione esercitata dal suo vapore quando si trova in equilibrio dinamico con la fase condensata. All'equilibrio, la velocità di evaporazione è uguale alla velocità di condensazione e non è spontanea né l'evaporazione né la condensazione.



**Figura 5A.2** Quando un liquido e il suo vapore si trovano in equilibrio dinamico dentro un recipiente, la velocità di condensazione è uguale a quella di evaporazione.

## 5A.2 Volatilità e forze intermolecolari

I liquidi che a temperatura ordinaria presentano pressione di vapore elevata sono detti **volatili**. È volatile il metanolo (pressione di vapore 122,7 Torr, 16,36 kPa, a 25 °C), non lo è il mercurio (pressione di vapore 1,7 mTorr, 0,23 Pa).

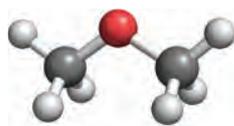
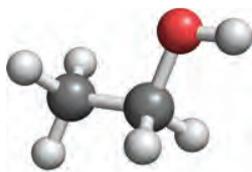
Anche i solidi esercitano una pressione di vapore, ma i valori sono solitamente molto inferiori a quelli tipici dei liquidi perché le molecole sono trattenute molto più saldamente in un solido che in un liquido. Per esempio, persino a 1000 K la pressione di vapore del ferro è solo di  $7 \times 10^{-17}$  Torr (9 fPa), che è troppo poco per ridurre l'altezza anche solo di una colonna di mercurio del diametro di un atomo. Ciononostante, alcuni solidi dall'odore pungente, come il mentolo e lo iodio, sublimano (passano direttamente allo stato di vapore), e possono essere individuati dal loro odore. La pressione di vapore dello iodio, per esempio, è di 0,305 Torr (40,7 Pa) a 25 °C. La **Tabella 5A.1** elenca le pressioni di vapore di alcuni liquidi comuni.

Possiamo attenderci che la pressione di vapore sia elevata quando le molecole del liquido sono trattenute da forze intermolecolari deboli e, viceversa, sia bassa quando avviene il contrario. È perciò da prevedere che i composti capaci di legami idrogeno (che sono più forti delle altre interazioni intermolecolari) siano meno volatili dei composti molecolari

**Tabella 5A.1**  
Valori della pressione di vapore a 25 °C

Sostanza	Pressione di vapore, P/Torr
Acqua*	23,8
Benzene	94,6
Etanolo	58,9
Mercurio	0,0017
Metanolo	122,7
Toluene	29,1

\* Per i valori a temperature differenti vedi Tabella 5A.2.

1 Dimetil etere,  $C_2H_6O$ 2 Etanolo,  $C_2H_6O$ 

### ► Pausa di riflessione

Per quale ragione la pressione di vapore del mercurio è così bassa a temperatura ambiente?

**Tabella 5A.2**  
La pressione di vapore dell'acqua

Temperatura/ °C	Pressione di vapore, P/Torr
0	4,58
10	9,21
20	17,54
21	18,65
22	19,83
23	21,07
24	22,38
25	23,76
30	31,83
37*	47,08
40	55,34
60	149,44
80	355,26
100	760,00

\* Temperatura corporea.

**Figura 5A.3** Come illustrato per il dietil etere (in rosso), per l'etanolo (in blu), per il benzene (in verde) e per l'acqua (in arancione), la pressione di vapore aumenta rapidamente con la temperatura. Il punto di ebollizione normale è la temperatura alla quale la pressione di vapore è 1 atm (101,325 kPa). Si noti come la curva dell'etanolo, al quale spetta un'entalpia di vaporizzazione superiore a quella del benzene, si elevi più ripidamente di quella del benzene, come vuole l'equazione di Clausius-Clapeyron (Equazione 1). Il diagramma sulla destra illustra in maggior dettaglio la pressione di vapore dell'acqua in prossimità del punto normale di ebollizione.

aventi massa molare simile ma che non sono in grado di formare legami idrogeno.

Si può osservare con chiarezza l'effetto dei legami idrogeno confrontando il dimetil etere (1) e l'etanolo (2), entrambi aventi formula molecolare  $C_2H_6O$ . Avendo i due composti lo stesso numero di elettroni, si può pensare che manifestino interazioni di London simili e, perciò, pressione di vapore comparabile. Tuttavia, la molecola dell'etanolo ha un gruppo  $-OH$  e può instaurare un legame idrogeno con un'altra, mentre le molecole dell'etere non possono costituire tra loro legami idrogeno in quanto gli atomi di idrogeno sono tutti legati ad atomi di carbonio e il legame  $C-H$  non è molto polare. La pressione di vapore dell'etanolo a 295 K è 6,6 kPa, mentre quella del dimetil etere è 538 kPa. Come risultato di questa differenza, a temperatura e pressione ambiente l'etanolo è liquido, mentre il dimetil etere è un gas.

**Autoesame 5A.1A** Vi aspettate che abbia pressione di vapore più alta a temperatura ambiente il tetrabromometano,  $CBr_4$ , o il tetraclorometano,  $CCl_4$ ? Spiegate la ragione.

[Risposta:  $CCl_4$ ; forze di London più deboli]

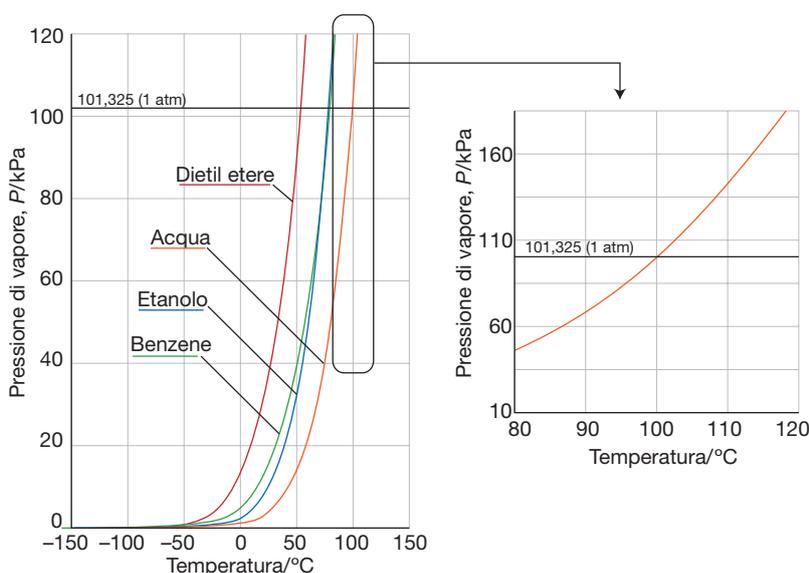
**Autoesame 5A.1B** Vi aspettate che a 25 °C abbia pressione di vapore più alta  $CH_3CHO$  o  $CH_3CH_2CH_3$ ?

La pressione di vapore di un liquido a una data temperatura sarà verosimilmente bassa se le forze agenti tra le sue molecole sono considerevoli.

## 5A.3 La variazione della pressione di vapore con la temperatura

La pressione di vapore di un liquido dipende dalla maggiore o minore facilità con la quale le molecole nel liquido riescono a eludere le forze che le trattengono unite. A temperature più elevate è disponibile maggiore energia per vincere queste attrazioni, e ciò autorizza a ritenere che con l'aumento della temperatura la pressione di vapore del liquido debba aumentare. La **Tabella 5A.2** mostra la dipendenza della pressione di vapore dell'acqua dalla temperatura, e la **Figura 5A.3** come aumentano le pressioni di vapore di alcuni altri liquidi con l'aumentare della temperatura.

Per formulare l'espressione della dipendenza della pressione di vapore dalla temperatura è possibile impiegare le relazioni cinetiche che verranno trattate nel Focus 7 oppure quelle termodinamiche viste nel Focus 4.



**COME SI FA...**
**... utilizzando la cinetica?**

La fuga di una molecola dal liquido è un processo attivato, nel significato descritto nel Capitolo 7D in relazione alla dipendenza delle velocità di reazione dalla temperatura. Come quella dipendenza, anche la velocità di fuga dipende dalla temperatura assoluta secondo l'equazione di Arrhenius:

$$\text{velocità di fuga} = Ae^{-E_a/RT}$$

dove  $E_a$  è l'energia (molare) necessaria per rimuovere le molecole dal liquido con passaggio a vapore e  $A$  è una costante indipendente dalla temperatura. Ponendo  $E_a = \Delta H_{\text{vap}}^\circ$ , l'entalpia standard di vaporizzazione, si introduce solo un piccolo errore.

La velocità con cui le molecole ritornano nel liquido è proporzionale alla velocità con cui ne colpiscono la superficie, che a sua volta è proporzionale alla pressione,  $P$ , del vapore:

$$\text{velocità di ritorno} = BP$$

dove  $B$  è un'altra costante indipendente dalla temperatura. All'equilibrio, le velocità di fuga e di ritorno sono uguali e  $P$  è la pressione di vapore. Pertanto,

$$BP = Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT}$$

Se  $P_1$  è la pressione di vapore alla temperatura  $T_1$  e  $P_2$  è il suo valore a  $T_2$ , ne segue che:

$$\frac{BP_2}{BP_1} = \frac{Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_2}}{Ae^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_1}}$$

Dopo aver eliminato le  $B$  nel membro di sinistra e le  $A$  nel membro di destra, si ha:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_2}}{e^{-\Delta H_{\text{vap}}^\circ/RT_1}} \stackrel{\text{applicando } e^x/e^y = e^{x-y}}{=} e^{-(\Delta H_{\text{vap}}^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)}$$

da cui, passando ai logaritmi e sfruttando la relazione  $\ln e^x = x$ , si ottiene:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**... utilizzando la termodinamica?**

Il punto di partenza è l'Equazione 12 del Capitolo 4J per la dipendenza dell'energia libera di Gibbs di vaporizzazione dalla pressione:

$$\Delta G_{\text{vap}}(P) = \Delta G_{\text{vap}}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

All'equilibrio,  $P$  è la pressione di vapore e  $\Delta G_{\text{vap}} = 0$ , da cui

$$0 = \Delta G_{\text{vap}}^\circ + RT \ln(P/P^\circ)$$

Ne deriva che

$$\ln(P/P^\circ) = -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT}$$

Ora scriviamo  $\Delta G_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ - T\Delta S_{\text{vap}}^\circ$ , che ci dà

$$\begin{aligned} \ln(P/P^\circ) &= -\frac{\Delta G_{\text{vap}}^\circ}{RT} = -\left( \frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ - T\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{RT} \right) \\ &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{R} \end{aligned}$$

Ne segue che le pressioni di vapore  $P_1$  e  $P_2$  alle due temperature  $T_1$  e  $T_2$  sono correlate da

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{P_2}{P^\circ} \right) - \ln \left( \frac{P_1}{P^\circ} \right) &= \left( \frac{\ln(P_2/P^\circ)}{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{R}} \right) \\ &\quad - \left( \frac{\ln(P_1/P^\circ)}{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}^\circ}{R}} \right) \end{aligned}$$

I termini dell'entropia e  $P^\circ$  si elidono e l'espressione finale è

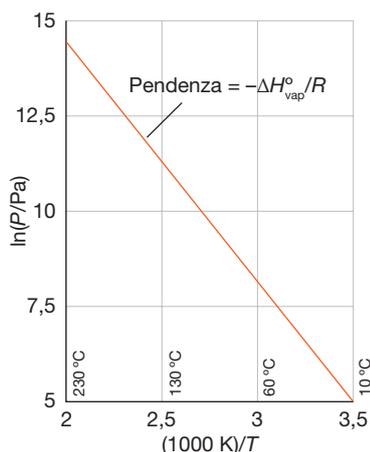
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Il risultato di questi calcoli, eseguiti con l'uno o con l'altro approccio, è l'**equazione di Clausius-Clapeyron**, che esprime la pressione di vapore di un liquido a due diverse temperature:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1)$$

**Che cosa ci dice questa equazione?** Quando  $T_2 > T_1$ , il termine tra parentesi è negativo. Allora, dato che sulla destra compare un segno meno e che l'entalpia di vaporizzazione è positiva, il membro a destra dell'equazione è positivo. Di conseguenza, anche  $\ln(P_2/P_1)$  deve essere positivo, per cui si può concludere che  $P_2$  è maggiore di  $P_1$ . In altre parole, l'equazione dice che la pressione di vapore aumenta con l'aumentare della temperatura. Poiché  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$  compare al numeratore, l'aumento è maggiore per le sostanze che hanno entalpia di vaporizzazione elevata (forti interazioni molecolari), come si può osservare nella Figura 5A.3.

Una formulazione più semplice dell'Equazione 1, che viene comunemente impiegata per mostrare la dipendenza della pressione di va-



**Figura 5A.4** Il grafico del logaritmo della pressione di vapore ( $\ln P$ ) in funzione del reciproco della temperatura ( $1/T$ ) è una retta con pendenza negativa proporzionale all'entalpia di evaporazione della fase liquida.

pore dalla temperatura, può essere ricavata scrivendo innanzitutto  $\ln(P_2/P_1) = \ln P_2 - \ln P_1$ , e poi eliminando il pedice 2; l'equazione assume allora la forma:

$$\ln P = \ln P_1 + \frac{A}{RT_1} - \frac{B/T}{RT}$$

Questa espressione ha la forma generale:

$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti che dipendono dalla natura della sostanza. Ne consegue che, per una data sostanza, il grafico di  $\ln P$  in funzione di  $1/T$  dovrebbe essere una retta di pendenza  $-B = -\Delta H_{\text{vap}}^\circ / R$  (**Figura 5A.4**).

#### ESEMPIO 5A.1 Stimare la pressione di vapore di un liquido, dato il suo valore a una temperatura differente

Il tetraclorometano,  $\text{CCl}_4$ , una sostanza oggi riconosciuta come cancerogena, era un tempo impiegato come solvente per i lavaggi a secco, ed è un liquido volatile ancora utilizzato nella produzione di fluidi refrigeranti. L'entalpia standard di vaporizzazione di  $\text{CCl}_4$  è  $33,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e la sua pressione di vapore a  $57,8^\circ\text{C}$  è 405 Torr. Qual è la pressione di vapore del tetraclorometano a  $25,0^\circ\text{C}$ ?

**Previsione** Dato che la pressione di vapore aumenta con la temperatura, possiamo prevedere che la pressione di  $\text{CCl}_4$  sia più bassa a  $25,0^\circ\text{C}$  rispetto a  $57,8^\circ\text{C}$  e quindi sia minore di 405 Torr.

**Strategia** Si sostituiscono le temperature (in kelvin) e l'entalpia standard di vaporizzazione (in joule per mole) nell'equazione di Clausius-Clapeyron per trovare il rapporto tra le pressioni di vapore. Quindi si sostituisce la pressione di vapore nota e si risolve per quella desiderata. La pressione di vapore  $P_1$  è associata alla temperatura  $T_1$ .

**Quali ipotesi dovete fare?** Occorre assumere che  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$  e  $\Delta S_{\text{vap}}^\circ$  siano costanti nell'intervallo di temperature di interesse e che il vapore si comporti come un gas ideale (in modo da poter applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron).

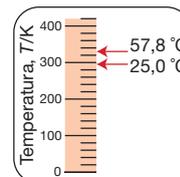
#### Risoluzione

Si noti che  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ = 33,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  corrisponde a  $3,305 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Si convertono le temperature in kelvin,

$$T_1 = 57,8 + 273,15 \text{ K} = 331,0 \text{ K}$$

$$T_2 = 25,0 + 273,15 \text{ K} = 298,2 \text{ K}$$

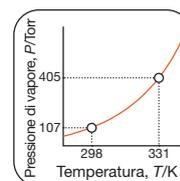


Si utilizza l'Equazione 1 in questa forma per eliminare il segno negativo dal membro destro:  $\ln(P_2/P_1) = (\Delta H_{\text{vap}}^\circ / R)(1/T_1 - 1/T_2)$ ,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_2}{P_1} &= \frac{3,305 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{331,0 \text{ K}} - \frac{1}{298,2 \text{ K}} \right) \\ &= \frac{3,305 \times 10^4}{8,3145} \left( \frac{1}{331,0} - \frac{1}{298,2} \right) = -1,33 \dots \end{aligned}$$

Si risolve per  $P_2$  (la pressione corrispondente alla temperatura  $T_2$ ) passando all'esponenziale ( $e^x$ ) di entrambi i lati e ponendo  $P_1 = 405 \text{ Torr}$ .

$$\begin{aligned} P_2 &= (405 \text{ Torr}) \times e^{-1,33 \dots} \\ &= 107 \text{ Torr} \end{aligned}$$



**Conclusione** Come previsto, a  $25,0^\circ\text{C}$  la pressione di vapore, 107 Torr, è minore rispetto a  $57,8^\circ\text{C}$  (405 Torr).

#### ► È utile sapere che...

Le funzioni esponenziali sono molto sensibili agli errori di arrotondamento, perciò è importante svolgere i calcoli numerici tutti insieme. Un errore comune è quello di dimenticarsi di esprimere l'entalpia di vaporizzazione in joule (e non in kilojoule) per mole; tenendo traccia delle unità di misura riuscirete a evitare questo errore.

**Autoesame 5A.2A** La pressione di vapore dell'acqua a 25 °C è 23,76 Torr e la sua entalpia standard di vaporizzazione a quella temperatura è 44,0 kJ · mol<sup>-1</sup>. Stimare la pressione di vapore dell'acqua a 35 °C.

[Risposta: 42 Torr]

**Autoesame 5A.2B** La pressione di vapore del benzene a 25 °C è 94,6 Torr e la sua entalpia standard di vaporizzazione è 30,8 kJ · mol<sup>-1</sup>. Stimare la pressione di vapore del benzene a 35 °C.

**Esercizi correlati** 5A.5, 5A.6

La pressione di vapore di un liquido aumenta con l'aumentare della temperatura. L'equazione di Clausius-Clapeyron esprime la dipendenza quantitativa della pressione di vapore dalla temperatura.

## 5A.4 L'ebollizione

Consideriamo ora quello che avviene quando si riscalda il liquido in un recipiente aperto all'atmosfera, per esempio l'acqua in una pentola. Quando la temperatura arriva al punto in cui la pressione di vapore uguaglia la pressione atmosferica (per esempio, a 100 °C nel caso dell'acqua, con una pressione esterna di 1 atm), anziché limitarsi alla superficie, la vaporizzazione coinvolge l'intera massa del liquido, e il liquido bolle. Alla temperatura di ebollizione il vapore formato può spingere indietro l'atmosfera per farsi spazio e nel liquido si formano bolle che risalgono rapidamente alla superficie. Il **punto di ebollizione normale**,  $T_b$ , di un liquido è la temperatura alla quale il liquido bolle quando la pressione atmosferica è di 1 atm. Per trovare il punto di ebollizione dei composti della Figura 5A.3 si traccia una retta orizzontale in  $P = 1$  atm (101,325 kPa) e si notano le temperature alle quali essa interseca le curve.

Quando la pressione esterna è maggiore di 1 atm l'ebollizione ha luogo a temperatura maggiore del punto di ebollizione normale, cosa che avviene nella pentola a pressione. In questo caso, per elevare la pressione di vapore del liquido al valore della pressione esterna occorrerà una temperatura più alta. Per contro, l'ebollizione ha luogo a temperatura più bassa se la pressione è minore di 1 atm, perché ora la pressione di vapore uguaglia la pressione esterna a temperatura inferiore. In cima al Monte Everest, dove la pressione è di circa 253 Torr, l'acqua bolle ad appena 70 °C.

Quanto più la pressione di vapore è bassa, tanto più elevato è il punto di ebollizione, quindi un punto di ebollizione normale elevato è indizio di intense forze intermolecolari.

### ► Pausa di riflessione

Un liquido può bollire in un contenitore rigido sigillato?

### ESEMPIO 5A.2 Il calcolo del punto di ebollizione di un liquido

L'etanolo impiegato come carburante viene prodotto a partire dal granturco e dagli scarti dell'agricoltura. Gli addetti agli stabilimenti di produzione dell'etanolo devono sapere a quale temperatura esso bolle a diverse pressioni. La pressione di vapore dell'etanolo a 34,9 °C è di 13,3 kPa. Sulla base dei dati della Tabella 4C.1 calcolate il punto di ebollizione dell'etanolo a 2,00 atm.

**Previsione** La Tabella 4C.1 mostra che il punto di ebollizione normale dell'etanolo è 351,5 K (78,4 °C). Se la pressione è maggiore, le molecole di etanolo devono raggiungere una temperatura più elevata per potersi svincolare e bollire, per cui ci si deve attendere una temperatura di ebollizione maggiore di 351,5 K.

**Strategia** Si applica l'equazione di Clausius-Clapeyron per trovare la temperatura alla quale la pressione di vapore ha raggiunto 2,00 atm (203 kPa).

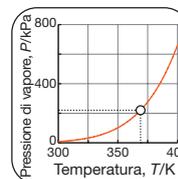
**Quali ipotesi dovete fare?** Si assume che  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$  e  $\Delta S_{\text{vap}}^\circ$  siano costanti nell'intervallo di temperature di interesse, che il punto di ebollizione a 1 bar sia approssimativamente lo stesso che a 1 atm, e che il vapore si comporti come un gas ideale (in modo da poter applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron).

**Risoluzione** Dalla Tabella 4C.1,  $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ} = 43,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 4,35 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Si converte la temperatura in kelvin e la si pone uguale a  $T_2$ .

$$T_2 = 34,9 + 273,15 \text{ K} = 308,0 \text{ K}$$

Si trasforma l'equazione di Clausius-Clapeyron in  $1/T_1 = 1/T_2 + (R/\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}) \ln(P_2/P_1)$  e si sostituiscono i dati con  $P_1 = 203 \text{ kPa}$  e  $P_2 = 13,3 \text{ kPa}$ .

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{1}{308,0 \text{ K}} + \frac{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{4,35 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \ln \frac{13,3 \text{ kPa}}{203 \text{ kPa}} \\ &= \frac{1}{308,0 \text{ K}} + \frac{8,3145}{4,35 \times 10^4 \text{ K}} \ln \frac{13,3}{203} \\ &= \frac{1}{308,0 \text{ K}} - \frac{1}{1919,62 \dots \text{K}} = \frac{1}{367 \text{ K}} \end{aligned}$$



Si calcola il reciproco del risultato per ottenere  $T_1$ .

$$T_1 = 367 \text{ K}$$

**Conclusione** Il punto di ebollizione calcolato corrisponde a  $94 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (maggiore del punto di ebollizione normale di  $78,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , come previsto).

**Autoesame 5A.3A** La pressione di vapore dell'acetone,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , a  $7,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$  è  $13,3 \text{ kPa}$ ; la sua entalpia di vaporizzazione è  $29,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calcolate il punto di ebollizione normale dell'acetone.

[Risposta:  $62,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (effettivo:  $56,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )]

**Autoesame 5A.3B** La pressione di vapore del metanolo,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , a  $49,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  è  $400 \text{ Torr}$ , la sua entalpia di vaporizzazione  $35,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calcolate il punto di ebollizione normale del metanolo.

**Esercizi correlati** 5A.7, 5A.8

L'ebollizione ha luogo quando la pressione di vapore del liquido uguaglia la pressione esterna (atmosferica). Forze intermolecolari intense si traducono di solito in punti di ebollizione normali elevati.

### Che cosa avete imparato in questo capitolo?

Vi è stato presentato il concetto di pressione di vapore e avete imparato che quanto più sono intense le forze intermolecolari in una sostanza, tanto minore è la sua pressione di vapore. Avete visto come prevedere l'effetto della temperatura sulla pressione di vapore e come interpretare i punti di ebollizione dai dati termodinamici.

### Quali abilità avete acquisito?

- Spiegare il significato di equilibrio dinamico (Paragrafo 5A.1).
- Applicare l'equazione di Clausius-Clapeyron al calcolo della pressione di vapore di un liquido (Esempio 5A.1).
- Stimare il punto di ebollizione di un liquido dai dati di pressione di vapore (Esempio 5A.2).

## CAPITOLO 5A Esercizi

**5A.1** Quale sostanza vi attendete che abbia la pressione di vapore maggiore a temperatura ambiente: l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) o la fosfina ( $\text{PH}_3$ )? Perché?

**5A.2** Quale sostanza vi attendete che abbia la pressione di vapore maggiore a temperatura ambiente: l'ottano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ) o il butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )? Perché?

**5A.3** Sulla base della curva della pressione di vapore nella Figura 5A.3 individuate il punto di ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica di (a)  $60 \text{ kPa}$ ; (b)  $160 \text{ kPa}$ .

**5A.4** Sulla base della curva della pressione di vapore nella Figura 5A.3 individuate il punto di ebollizione del benzene alla pressione atmosferica di (a)  $50 \text{ kPa}$ ; (b)  $80 \text{ kPa}$ .

## CAPITOLO 5I

# La risposta dei sistemi all'equilibrio alla variazione delle condizioni

### Perché è utile che sappiate queste cose?

Per progettare un processo efficiente, industriale o di laboratorio, dovete conoscere in che modo il variare delle condizioni influenza la composizione di equilibrio di una miscela di reazione.

### Che cosa dovete già conoscere?

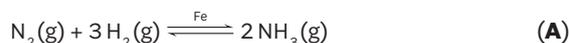
Questo capitolo utilizza i calcoli relativi agli equilibri descritti nel Capitolo 5H. Per applicare l'interpretazione cinetica, è necessario conoscere l'equazione di Arrhenius trattata nel Capitolo 7D; per usare l'approccio termodinamico, bisogna padroneggiare la relazione tra costanti di equilibrio ed energie libere standard di reazione, descritta nel Capitolo 5F.

**5I.1** L'aggiunta e la sottrazione di reagenti

**5I.2** La compressione della miscela di reazione

**5I.3** La temperatura e l'equilibrio

All'inizio del XX secolo la prospettiva incombente della Prima guerra mondiale creò un bisogno disperato di composti azotati. Alla fine, il chimico tedesco Fritz Haber, in collaborazione con l'ingegnere chimico tedesco Carl Bosch, scoprì una tecnica economica per sfruttare l'azoto contenuto nell'aria. Haber riscaldò azoto e idrogeno sotto pressione in presenza di ferro:



Il metallo agisce da catalizzatore, una sostanza che contribuisce a rendere la reazione più veloce (Capitolo 7E). Oggi la maggior parte dell'ammoniaca prodotta nel mondo viene applicata direttamente alle colture come fonte di azoto per le piante (**Figura 5I.1**).

La reazione procede fino al raggiungimento dell'equilibrio, al quale è presente, tipicamente, solo una bassa concentrazione di ammoniaca. Haber cercò il modo di aumentare la quantità di prodotto formato sfruttando il fatto che, essendo gli equilibri chimici di tipo dinamico, essi rispondono al cambiamento delle condizioni nelle quali si svolge la reazione.

### 5I.1 L'aggiunta e la sottrazione di reagenti

Per prevedere come tenda a cambiare la composizione di equilibrio di una miscela di reazione quando si alterano le condizioni si può applicare un principio identificato dal chimico francese Henri Le Châtelier.

**Principio di Le Châtelier:** se si impone una sollecitazione a un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tenderà a modificarsi nel senso che rende minimo l'effetto della sollecitazione applicata.

Tale principio empirico (cioè basato sull'osservazione) non è che un criterio pratico, in quanto non spiega le ragioni e non permette previsioni di ordine quantitativo. Tuttavia, nell'elaborarlo, ci renderemo conto delle sue giustificazioni termodinamica e cinetica e delle straordinarie conclusioni di ordine *quantitativo* che consente di trarre.

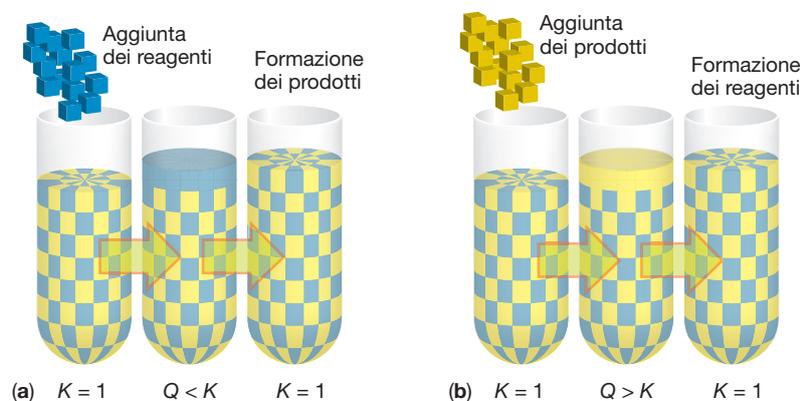


**Figura 5I.1** Applicazione dell'ammoniaca come fertilizzante in un campo prima della piantagione [Rick Dalton - Ag/Alamy.]

Supponiamo che la reazione A, di sintesi dell'ammoniaca, sia giunta all'equilibrio, e di pompare dentro il reattore altro idrogeno. Secondo il principio di Le Châtelier l'aumento della concentrazione delle molecole di idrogeno tenderà a essere compensato dalla loro reazione con l'azoto; di conseguenza, dovrà aumentare la formazione di ammoniaca. Se, anziché l'idrogeno, aggiungessimo ammoniaca, la reazione tenderebbe invece a fornire i reagenti a spese dell'ammoniaca aggiunta (Figura 51.2).

La risposta di un sistema all'equilibrio all'aggiunta o alla sottrazione di una sostanza trova una spiegazione considerando le dimensioni relative di  $Q$  e di  $K$ . Aggiungendo reagenti o prodotti, solo il quoziente di reazione  $Q$  si modifica in risposta a tali variazioni, mentre  $K$ , essendo una caratteristica della reazione, rimane costante. All'equilibrio  $Q = K$  e quindi, se il valore di  $Q$  viene perturbato, tenderà sempre a riportarsi uguale a  $K$  perché quella direzione della reazione corrisponde a una diminuzione dell'energia libera (Figura 51.3).

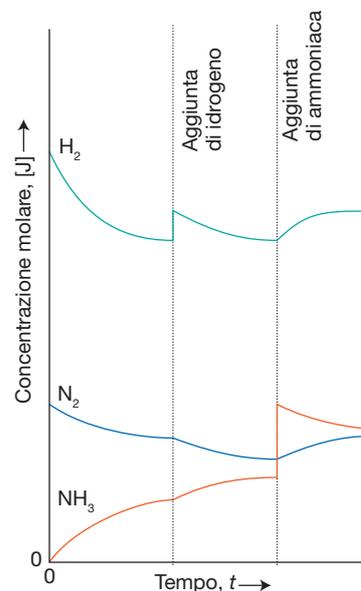
- Quando a una miscela all'equilibrio si aggiungono reagenti, aumentano le concentrazioni dei reagenti al denominatore di  $Q$ . Temporaneamente, quindi,  $Q$  diminuisce rispetto a  $K$ . Poiché  $Q < K$ , la miscela di reazione risponde formando i prodotti e consumando i reagenti fino a che  $Q$  si riporta al valore di  $K$ . Vale a dire che, quando si aggiungono reagenti a un sistema all'equilibrio, esso risponde convertendoli in prodotti.
- Quando a una miscela all'equilibrio si aggiungono i prodotti,  $Q$  aumenta temporaneamente rispetto a  $K$ , dato che i prodotti compaiono al numeratore. In questo caso, essendo  $Q > K$ , la miscela di reazione risponderà formando i reagenti a spese dei prodotti, fintantoché non sia nuovamente  $Q = K$ . In altre parole, quando si aggiungono prodotti a un sistema all'equilibrio, esso risponde riconvertendoli in reagenti.



**Figura 51.3** (a) Quando alla miscela in equilibrio si aggiunge un reagente (in blu),  $Q < K$ , e tendono a formarsi i prodotti. (b) Quando invece si aggiunge un prodotto,  $Q > K$  e tendono a formarsi i reagenti. Per questa reazione si è applicato  $K = 1$  per l'equilibrio blu  $\rightleftharpoons$  giallo.

### ► Pausa di riflessione

Supponiamo che uno dei prodotti della reazione all'equilibrio sia un solido puro. Come reagirebbe l'equilibrio se parte del solido fosse rimossa dall'ambiente di reazione? Come reagirebbe se il solido fosse del tutto eliminato?



**Figura 51.2** I grafici mostrano la variazione della composizione prevedibile quando si aggiunge prima idrogeno, poi ammoniaca a una miscela di equilibrio di azoto, idrogeno e ammoniaca. Si vede che l'aggiunta dell'idrogeno determina la formazione di altra ammoniaca, mentre l'aggiunta di questa causa la decomposizione di una parte del prodotto aggiunto, con formazione dei reagenti. In entrambi i casi la miscela si stabilizza su una composizione coerente con la costante di equilibrio della reazione.

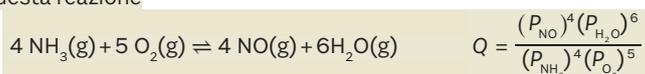
### ESEMPIO 51.1 Prevedere l'effetto dell'aggiunta o della sottrazione di reagenti e prodotti

L'ossido nitrico,  $NO$ , è un intermedio nella produzione di acido nitrico che viene prodotto industrialmente mediante ossidazione controllata dell'ammoniaca. State analizzando il modo per aumentare la quantità di  $NO$  prodotta giornalmente nell'equilibrio  $4 NH_3(g) + 5 O_2(g) \rightleftharpoons 4 NO(g) + 6 H_2O(g)$ . Prevedete l'effetto che avrebbe su ciascuna delle concentrazioni di equilibrio (a) la rimozione di  $NO$ ; (b) l'aggiunta di  $NH_3$ ; (c) l'aggiunta di  $H_2O$ .

**Previsione** Esaminiamo l'effetto che ciascun cambiamento esercita sul valore di  $Q$  e la variazione che deve aver luogo per ripristinare l'equilibrio.

**Risoluzione**

Per questa reazione



(a) La rimozione di NO (un prodotto) dalla miscela di equilibrio fa sì che  $Q$  diventi inferiore a  $K$ , e quindi l'equilibrio si ripristina formando più prodotti a spese dei reagenti.

(b) Quando si aggiunge  $\text{NH}_3$  al sistema in equilibrio,  $Q$  diviene inferiore a  $K$ ; quindi, ancora una volta, l'equilibrio si ripristina formando più prodotti a spese dei reagenti.

(c) L'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  fa sì che  $Q$  diventi maggiore di  $K$ , quindi si formano i reagenti a spese dei prodotti.

**Autoesame 5I.1A** Considerate l'equilibrio  $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ . Prevedete l'effetto sull'equilibrio (a) dell'aggiunta di NO; (b) dell'aggiunta di  $\text{NO}_2$ ; (c) della sottrazione di  $\text{SO}_2$ .

[Risposta: L'equilibrio tenderà a spostarsi verso (a) i prodotti; (b) i reagenti; (c) i prodotti]

**Autoesame 5I.1B** Considerate l'equilibrio  $\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  e prevedete l'effetto che avrebbe su di esso (a) l'aggiunta di  $\text{H}_2$ ; (b) la sottrazione di  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (c) la sottrazione di CO.

**Esercizi correlati** 5I.1–5I.4

Il principio di Le Châtelier indica un buon modo per far sì che la reazione continui a generare la sostanza desiderata: basterà sottrarre i prodotti a mano a mano che si formano. Nell'incessante ricerca dell'equilibrio, la reazione genera più prodotti e proprio per tale motivo raramente si permette ai processi industriali di arrivare all'equilibrio. Nella sintesi industriale dell'ammoniaca, per esempio, si sottrae continuamente l'ammoniaca formata facendo circolare la miscela di equilibrio attraverso un refrigerante nel quale soltanto essa condensa. L'idrogeno e l'azoto, quindi, continuano a reagire formando altro prodotto.



**ESEMPIO 5I.2** Il calcolo della composizione di equilibrio dopo avere aggiunto un reagente

State progettando uno stabilimento chimico che produce derivati del fosforo impiegati in altre produzioni industriali e dovete studiare le proprietà dell'equilibrio relativo alla reazione  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ . La reazione ha raggiunto l'equilibrio a  $250^\circ\text{C}$ ; a tale temperatura le pressioni parziali di equilibrio dei componenti sono:  $P_{\text{PCl}_5} = 0,02 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{PCl}_3} = 1,28 \text{ bar}$ ,  $P_{\text{Cl}_2} = 1,28 \text{ bar}$ , e  $K = 78,3$ . Supponete di aggiungere  $0,0100 \text{ mol Cl}_2(\text{g})$  alla miscela di equilibrio nel recipiente (del volume di  $500 \text{ mL}$ ), lasciando poi che il sistema si riporti in equilibrio. Sulla base di queste informazioni, calcolate la nuova composizione di equilibrio della miscela di reazione.

**Previsione** Poiché è stato aggiunto un prodotto, ci si aspetta che la reazione risponda producendo più reagenti.

**Strategia** Il procedimento generale è quello delineato nell'insero In pratica... 5H.1, anche se in questo caso la direzione di svolgimento della reazione potrebbe non essere verso i prodotti. Si scrive l'espressione della costante di equilibrio e si predispongono la tabella di equilibrio introducendovi come pressioni parziali iniziali quelle che sussistono immediatamente dopo avere aggiunto il reagente, ma prima che la reazione abbia risposto.

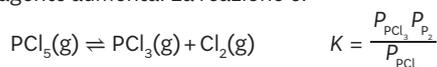
**Risoluzione** L'aggiunta di  $0,0100 \text{ mol Cl}_2(\text{g})$  corrisponde all'aumento della pressione parziale del cloro.

Da  $P_j = n_j RT/V$ ,

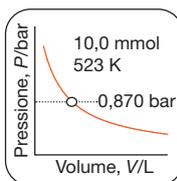
$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(0,0100 \text{ mol}) \times (8,3145 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (523 \text{ K})}{0,500 \text{ L}}$$

$$= 0,870 \text{ bar}$$

La pressione parziale totale del cloro immediatamente dopo l'aggiunta di cloro gassoso sarà pertanto  $1,28 \text{ bar} + 0,87 \text{ bar} = 2,15 \text{ bar}$ . Si costruisce la tabella seguente, con tutte le pressioni parziali in bar. Si noti che le pressioni parziali dei prodotti diminuiscono mentre quella del reagente aumenta. La reazione è:



	$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$	+	$\text{Cl}_2$
<b>Fase 1</b> pressione parziale iniziale	0,02		1,28		2,15
<b>Fase 2</b> variazione della pressione parziale	+x		-x		-x
<b>Fase 3</b> pressione parziale di equilibrio	$0,02 + x$		$1,28 - x$		$2,15 - x$



A questo punto, dall'espressione di  $K$ :

$$K = \frac{(1,28 - x) \times (2,15 - x)}{0,02 + x}$$

$$= \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x}$$

Si inserisce nell'equazione  $K = 78,3$ :

$$78,3 = \frac{2,75 - 3,43x + x^2}{0,02 + x}$$

$$78,3 \times (0,02 + x) = 2,75 - 3,43x + x^2$$

$$1,57 + 78,3x = 2,75 - 3,43x + x^2$$

$$x^2 - 81,7x + 1,18 = 0$$

Si trovano i valori di  $x$ .

Risolviendo l'equazione quadratica (o utilizzando un software di calcolo), si trova:

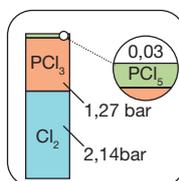
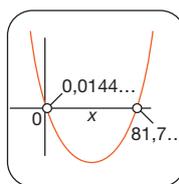
$$x = 81,7... \text{ e } 0,0144...$$

Scegliamo  $x = 0,0144$ , perché le pressioni parziali devono avere valore positivo. Ne segue che all'equilibrio:

$$\text{da } P_{\text{PCl}_5} = 0,02 \text{ bar} + x \text{ bar}, \quad P_{\text{PCl}_5} = 0,02 \text{ bar} + 0,01 \text{ bar} = 0,03 \text{ bar}$$

$$\text{da } P_{\text{PCl}_3} = 1,28 \text{ bar} - x \text{ bar}, \quad P_{\text{PCl}_3} = 1,28 \text{ bar} - 0,01 \text{ bar} = 1,27 \text{ bar}$$

$$\text{da } P_{\text{Cl}_2} = 2,15 \text{ bar} - x \text{ bar}, \quad P_{\text{Cl}_2} = 2,15 \text{ bar} - 0,01 \text{ bar} = 2,14 \text{ bar}$$



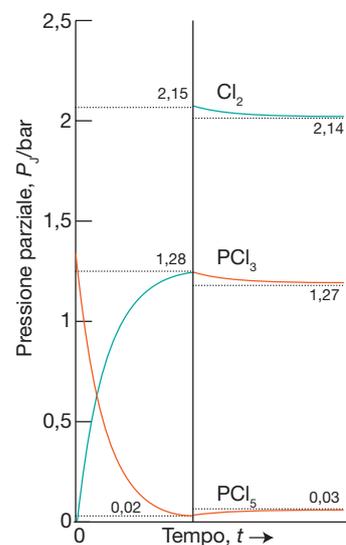
**Conclusione** Come previsto, la pressione parziale del reagente è aumentata, mentre quella dei prodotti è diminuita rispetto ai loro valori iniziali (**Figura 51.4**).

**Autoesame 51.2A** Supponete che la miscela di equilibrio dell'Esempio 5H.3 sia perturbata dall'aggiunta di  $3,00 \text{ mol N}_2(\text{g})$  e che al sistema sia consentito di pervenire al nuovo equilibrio. Sapendo questo e utilizzando i dati dell'Esempio 5H.3, calcolate la nuova composizione di equilibrio della miscela.

[Risposta:  $23,2 \text{ bar N}_2$ ;  $6,21 \text{ bar O}_2$ ;  $1,0 \times 10^{-12} \text{ bar N}_2\text{O}$ ]

**Autoesame 51.2B** Azoto, idrogeno e ammoniaca gassosi hanno conseguito l'equilibrio in un recipiente del volume di  $1,00 \text{ L}$  a  $298 \text{ K}$ . Le pressioni parziali di equilibrio sono  $0,080 \text{ atm N}_2$ ,  $0,050 \text{ atm H}_2$  e  $2,60 \text{ atm NH}_3$ . Per la reazione,  $K = 6,8 \times 10^5$ . Calcolate le nuove pressioni parziali di equilibrio supponendo che sia stata sottratta dal recipiente la metà di  $\text{NH}_3$  presente e che si sia ripristinato l'equilibrio.

**Esercizi correlati** 51.7, 51.8



**Figura 51.4** La risposta all'aggiunta di cloro della miscela di reazione illustrata nella Figura 5H.4. Le curve di  $\text{Cl}_2$  e di  $\text{PCl}_3$  coincidono prima dell'aggiunta di  $\text{Cl}_2$ .

Il principio di Le Châtelier rappresenta una guida qualitativa alla risposta dei sistemi chimici all'equilibrio alla variazione delle condizioni ed è applicabile ai processi biologici coinvolti nell'omeostasi, come spiegato nell'inserto **In pratica... 51.1**. I paragrafi seguenti esplorano queste idee in modo più quantitativo.

**IN PRATICA... 5I.1** Che cosa ha a che fare questo con... l'omeostasi?

Poiché un essere vivente non è un sistema chiuso, il vero equilibrio nei sistemi viventi può essere raggiunto solo per reazioni molto veloci come quelle tra acidi e basi. In generale, tuttavia, il corpo umano mantiene pressoché costanti valori di proprietà come la temperatura corporea e i livelli di alcune sostanze chimiche presenti nel sangue. Il corpo mantiene un ambiente vantaggioso attraverso il processo di **omeostasi**, vale a dire il mantenimento di condizioni interne costanti. L'omeostasi non è un vero e proprio equilibrio, perché vi sono in genere leggere variazioni sopra e sotto il valore desiderato. In ogni caso gli organismi viventi rispondono alle alterazioni delle condizioni in modo molto simile a quanto fa un sistema in equilibrio chimico e si conformano al principio di Le Châtelier.

Un importante processo biologico omeostatico che coinvolge gli equilibri chimici è il trasporto di ossigeno. La maggior parte dell'ossigeno presente nel sangue è trasportato dall'emoglobina (Hb). Quando il sangue scorre attraverso il tessuto polmonare, circa il 98% delle molecole di emoglobina raccoglie le molecole di ossigeno, mentre una piccola quantità di ossigeno si scioglie semplicemente nel plasma (la soluzione nella quale sono sospese le cellule del sangue). Quando il sangue entra nei vasi sanguigni più piccoli, chiamati capillari, nel tessuto muscolare lontano dai polmoni, le molecole di emoglobina sono circondate da tessuti poveri di ossigeno, per cui il livello di ossigeno nel plasma scende. L'equilibrio  $\text{Hb(aq)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  è spostato verso i reagenti, in quanto alcune delle molecole di emoglobina rilasciano le molecole di ossigeno che trasportano per ristabilire le composizioni di equilibrio.

Nei muscoli, l'ossigeno è legato alla proteina mioglobina (Mb) responsabile dell'accumulo di ossigeno, che è così facilmente disponibile quando è necessario. Il grafico (**Figura 1**) mostra come l'acquisizione di ossigeno da parte di emoglobina e mioglobina varia con la pressione parziale dell'ossigeno. La forma della curva di saturazione di Hb indica che l'emoglobina può trasportare  $\text{O}_2$  quasi completamente nei polmoni come la mioglobina e che può scaricarlo in modo più completo rispetto a Mb in diverse regioni dell'organismo. Nei polmoni, dove  $P_{\text{O}_2} \approx 105$  Torr, il 98% delle molecole di Hb hanno acquisito  $\text{O}_2$ , con il risultato di una saturazione quasi completa. Nel tessuto muscolare a riposo, la concentrazione di ossigeno corrisponde a una pressione parziale di circa 40 Torr, con il 75% di molecole di Hb saturate con ossigeno. In queste condizioni, se dovesse aver luogo un improvviso picco di attività, sarebbe ancora disponibile una quantità sufficiente di ossigeno. Se la pressione parziale locale di  $\text{O}_2$  scende a 20 Torr, la frazione di

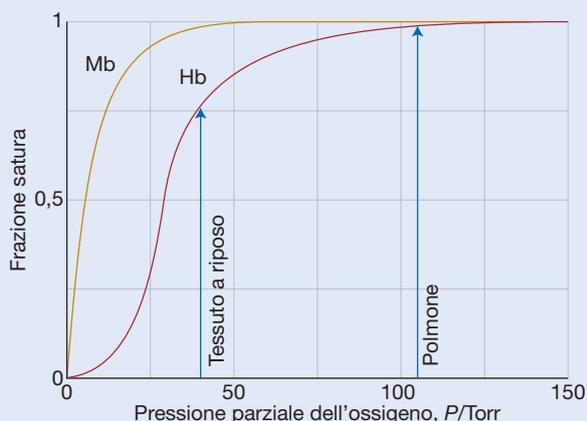
molecole di Hb saturate scende al 10%. Si noti che la parte più ripida della curva si trova nell'intervallo della pressione parziale tipica dell'ossigeno nei tessuti. La mioglobina, d'altra parte, inizia a rilasciare  $\text{O}_2$  solo quando  $P_{\text{O}_2}$  scende sotto i 20 Torr, e quindi funge come riserva da cui attingere quando l'ossigeno dell'emoglobina è stato utilizzato.

Un sovraccarico dei meccanismi di reazione dell'organismo può portare all'incapacità di mantenere l'omeostasi, con il risultato di malattie improvvise e anche letali. Gli alpinisti affrontano condizioni di bassa concentrazione di ossigeno alle altitudini più elevate e se si arrampicano in modo troppo vigoroso, i polmoni possono non essere in grado di fornire ossigeno sufficiente a mantenere l'omeostasi. Per questo motivo gli alpinisti trascorrono un po' di tempo nei campi base ad altitudini elevate prima di arrampicare: i loro organismi possono regolarsi producendo più molecole di emoglobina. Per lo stesso motivo, alcuni atleti preferiscono allenarsi "in quota", così che la loro capacità di trasportare ossigeno aumenta quando gareggiano ad altitudini inferiori.

**Esercizi correlati:** 5.57, 5.58

**Ulteriori letture**

H. Modell, W. Cliff, J. Michael, J. McFarland, M. P. Wenderoth, and A. Wright, "A Physiologist's View of Homeostasis," *Advances in Physiology Education*, vol. 39, n. 4, 2015, pp. 259–266. [journals.physiology.org/doi/full/10.1152/advan.00107.2015](https://doi.org/10.1152/advan.00107.2015)



**Figura 1** La variazione del grado di saturazione della mioglobina (Mb) e dell'emoglobina (Hb) con la pressione parziale dell'ossigeno. La diversa forma delle curve spiega la diversa funzione biologica delle due proteine.

Quando la composizione di equilibrio è perturbata dall'aggiunta o dalla sottrazione di un reagente o di un prodotto, la reazione tende a verificarsi nella direzione che riporta il valore di  $Q$  uguale a quello di  $K$ .

**5I.2** La compressione della miscela di reazione

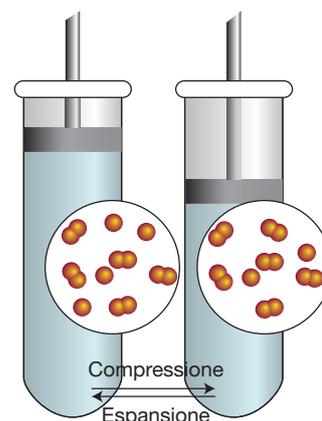
Un equilibrio in fase gassosa è in grado di rispondere alla compressione, cioè alla diminuzione di volume del recipiente di reazione. Secondo il principio di Le Châtelier la composizione tenderà a mutare nel senso che renderà minimo il conseguente rialzo della pressione. Per esempio, nella dissociazione di  $\text{I}_2$  gassoso a  $\text{I}$  atomico,  $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$ , 1 mole di reagente gassoso dà origine a 2 moli di prodotti gassosi. La reazione diretta aumenta il numero delle particelle presenti nel contenitore e quindi la pres-

sione totale del sistema, mentre la reazione inversa fa diminuire la pressione. La conseguenza è che, comprimendo la miscela, la composizione di equilibrio tende a spostarsi in favore del reagente,  $I_2$ , perché tale risposta rende minimo l'aumento della pressione (Figura 51.5). L'espansione provoca il mutamento contrario, cioè  $I_2$  tende a dissociarsi nei propri atomi.

Nella formazione dell'ammoniaca, reazione A, si formano 2 moli di molecole di gas a partire da 4, per cui Haber si rese conto che, per aumentare la resa in ammoniaca, occorre effettuare la sintesi su gas fortemente compressi. Il processo industriale effettivo sfrutta pressioni dell'ordine di 250 atm e oltre (Figura 51.6).



**Figura 51.6** Uno dei reattori ad alta pressione utilizzati per la sintesi catalitica dell'ammoniaca. Il reattore deve essere in grado di sopportare pressioni interne maggiori di 250 atm. [ZD GONG/EPA/Newscom.]



**Figura 51.5** Il principio di Le Châtelier prevede che, se si comprime una reazione all'equilibrio, il numero delle molecole in fase gas tende a diminuire. Il disegno illustra l'effetto della compressione e dell'espansione sull'equilibrio di dissociazione di una molecola biatomica. Si noti l'aumento della concentrazione relativa delle molecole biatomiche quando il sistema si comprime e la loro diminuzione quando il sistema si espande.

### ESEMPIO 51.3 Prevedere l'effetto della compressione su un equilibrio

Il tetrossido d'azoto,  $N_2O_4$ , è un propellente per razzi che esiste in equilibrio con il diossido d'azoto,  $NO_2$ . Per produrre  $N_2O_4$ , è importante sapere la composizione della miscela contenuta nei serbatoi nei quali è stoccato. Si preveda l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio di due miscele di reazione nelle quali siano stati stabiliti gli equilibri: (a)  $2 NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$  e (b)  $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2 NO(g)$ .

**Strategia** Avrà luogo la reazione nel verso che riduce l'aumento della pressione e una diminuzione del numero di molecole comporta appunto una diminuzione della pressione. Quindi si confronta il numero delle molecole gassose dei reagenti con il numero delle molecole gassose dei prodotti.

**Risoluzione** (a) Nella reazione diretta due molecole di  $NO_2$  si combinano per formare una sola molecola di  $N_2O_4$ . Quindi la compressione favorisce la formazione di  $N_2O_4$ . (b) Nessuno dei due versi corrisponde a una variazione del numero di molecole allo stato gassoso, quindi la compressione della miscela non ha alcun effetto sulla composizione della miscela di equilibrio. (In pratica si determinerà un piccolo effetto dovuto alla natura non ideale dei gas.)

**Autoesame 51.3A** Prevedete l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio della reazione  $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3 H_2(g)$ .

[Risposta: Sono favoriti i reagenti]

**Autoesame 51.3B** Prevedete l'effetto della compressione sulla composizione di equilibrio della reazione  $CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$ .

**Esercizi correlati** 51.9, 51.10

Si può giustificare l'effetto della compressione su una miscela in equilibrio dimostrando che la compressione del sistema altera ciascuna pressione parziale che figura nell'espressione di  $K$ , lasciando  $K$  di per sé inalterata.

#### COME SI FA?

Supponiamo di voler stabilire l'effetto della compressione sull'equilibrio  $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ . Scriviamo la costante di equilibrio nella forma completa (per fare attenzione alle unità di misura):

$$K = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P^\circ}{(P_{\text{NO}_2}/P^\circ)^2}$$

Poi, dato che dobbiamo focalizzare l'attenzione sul volume del sistema, per considerare l'effetto della compressione esprimiamo  $K$  riferita al volume scrivendo  $P_j = n_j RT/V$  per ciascuna sostanza:

$$K = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4} RT/VP^\circ}{(n_{\text{NO}_2} RT/VP^\circ)^2} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{(n_{\text{NO}_2})^2} \times \frac{P^\circ}{RT} \times V$$

Ora, dato che  $P^\circ/RT$  è una costante a temperatura costante, affinché  $K$  rimanga costante quando si fa diminuire il volume  $V$  del sistema, il rapporto  $n_{\text{N}_2\text{O}_4}/(n_{\text{NO}_2})^2$  deve aumentare, vale a dire che deve diminuire la quantità di  $\text{NO}_2$  e deve crescere quella di  $\text{N}_2\text{O}_4$ . In definitiva, come si è visto prima, al diminuire del volume l'equilibrio si sposta verso la condizione che vede un minor numero di molecole allo stato gassoso. Al contrario, se il sistema si espande, viene prodotta una quantità maggiore di  $\text{NO}_2$  e l'equilibrio si sposta nella direzione in cui vi è un maggior numero di molecole allo stato gassoso.

Supponiamo di fare aumentare la pressione totale all'interno di un recipiente di reazione pompandovi dentro argon o qualche altro gas inerte a volume costante. I gas reagenti continueranno a occupare il volume di prima, per cui, nonostante la presenza del gas inerte, le loro concentrazioni molari e pressioni parziali individuali rimarranno invariate. In questo caso, posto che il comportamento dei gas si possa considerare ideale, la composizione di equilibrio non subirà effetti, anche se la pressione totale è stata fatta aumentare.

La compressione di una miscela di reazione in equilibrio tende a spostare la reazione nel senso che riduce il numero delle molecole allo stato gassoso; se i gas si comportano in modo ideale, l'aumento della pressione dovuto all'immissione di un gas inerte non ha effetto sulla composizione di equilibrio.

### 51.3 La temperatura e l'equilibrio

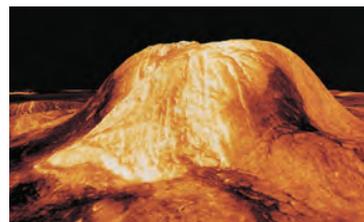
La costante di equilibrio di una reazione dipende dalla temperatura. Due osservazioni sperimentali riassumono questa dipendenza. Per le reazioni esotermiche (che liberano calore) si constata che un aumento della temperatura provoca uno spostamento della composizione della miscela di equilibrio a favore dei reagenti ( $K$  diminuisce), mentre vale il contrario (cioè,  $K$  aumenta) per le reazioni endotermiche (che assorbono calore).

Il principio di Le Châtelier si accorda con queste osservazioni. Supponiamo che venga aumentata la temperatura di una reazione all'equilibrio in un recipiente isolato termicamente. Se la reazione è endotermica, un aumento di temperatura ha come risultato uno spostamento della composizione verso i prodotti, proprio come se l'aumento di temperatura fosse un'aggiunta di reagenti. Se invece la reazione è esotermica, un aumento di temperatura comporta uno spostamento della reazione verso i reagenti, come se l'aumento di temperatura fosse un'aggiunta di prodotti.

Un esempio è rappresentato dalla decomposizione dei carbonati e l'equilibrio  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . La reazione  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow$

→  $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  è fortemente endotermica e pertanto è favorita dalla temperatura elevata. Per esempio, a  $800\text{ °C}$  la pressione parziale di equilibrio è  $0,22\text{ atm}$ .

Se nella decomposizione di un carbonato sia effettivamente raggiunto l'equilibrio dipende da come viene effettuata la reazione. Se la decomposizione ha luogo in un contenitore aperto all'atmosfera, la pressione parziale di equilibrio non si ottiene mai, perché è impossibile raggiungere l'equilibrio. Il gas si allontana e il carbonato di calcio si decompone totalmente, lasciando un residuo solido di  $\text{CaO}$ . Se, però, l'ambiente è talmente ricco di diossido di carbonio da superare la pressione parziale di  $0,22\text{ atm}$ , allora non si registra praticamente alcuna decomposizione: per ogni molecola di  $\text{CO}_2$  formata, un'altra reagisce con  $\text{CaO}$  e si ritrasforma in carbonato. Questo processo dinamico è probabilmente quel che avviene sulla superficie calda di Venere (Figura 51.7), dove la pressione parziale del diossido di carbonio è di circa  $87\text{ atm}$ . Tale elevata pressione parziale ha indotto a ipotizzare che la superficie del pianeta sia ricca di carbonati nonostante la temperatura elevata ( $500\text{ °C}$  circa).



**Figura 51.7** Immagine radar della superficie di Venere. Benché le rocce siano caldissime, la pressione parziale del diossido di carbonio atmosferico è talmente elevata che i carbonati possono abbondare. [NASA/JPL.]

#### ESEMPIO 51.4 Prevedere l'effetto della temperatura sull'equilibrio

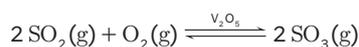
Uno stadio della fabbricazione dell'acido solforico è costituito dalla formazione del triossido di zolfo per reazione di combustione di  $\text{SO}_2$  con  $\text{O}_2$  in presenza di ossido di vanadio(V) come catalizzatore. Si sta ricercando un modo per aumentare la quantità di triossido di zolfo nella composizione di equilibrio. Indicate come tenderà a mutare la composizione di equilibrio di questa sintesi con l'innalzamento della temperatura.

**Previsione** Le reazioni di combustione sono tutte esotermiche, pertanto ci si deve aspettare che l'equilibrio di questa reazione si sposti a favore dei reagenti all'aumentare della temperatura.

**Strategia** Dobbiamo verificare che la reazione sia davvero esotermica. Per trovare l'entalpia standard di reazione utilizziamo le entalpie standard di formazione fornite nell'Appendice 2A (in digitale).

#### Risoluzione

L'equazione chimica è



L'entalpia standard di reazione della reazione diretta è

$$\Delta H^\circ = (2\text{ mol}) \times \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3, \text{g}) - (2\text{ mol}) \times \Delta H_f^\circ(\text{SO}_2, \text{g}) + (1\text{ mol}) \times \overbrace{\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g})}^{\Delta H_f^\circ = 0}$$

$$= 2(-395,75\text{ kJ}) - 2(-296,83\text{ kJ}) = -197,78\text{ kJ}$$

**Conclusione** Dato che la formazione di  $\text{SO}_3$  è esotermica, un aumento della temperatura della miscela di equilibrio favorirà la decomposizione di  $\text{SO}_3$  in  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$ ; di conseguenza, come anticipato, le pressioni di  $\text{SO}_2$  e  $\text{O}_2$  aumenteranno mentre quella di  $\text{SO}_3$  diminuirà.

**Autoesame 51.4A** Prevedete l'effetto di un innalzamento della temperatura sulla composizione di equilibrio della reazione  $\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_2\text{(g)}$ . Per i dati consultate l'Appendice 2A.

[Risposta: La pressione di  $\text{NO}_2$  aumenterà]

**Autoesame 51.4B** Prevedete l'effetto di una diminuzione della temperatura sulla composizione di equilibrio della reazione  $2\text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2\text{(g)}$ . Per i dati consultate l'Appendice 2A.

**Esercizi correlati** 5I.11, 5I.12

L'effetto della temperatura sulla composizione di equilibrio ha origine nella dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio. Come per altri aspetti dell'equilibrio, si può comprendere questa dipendenza seguendo un approccio cinetico oppure uno termodinamico.

## COME SI SPIEGA...

## ... usando la cinetica?

Le costanti cinetiche per le reazioni diretta e inversa nell'Equazione 3 del Capitolo 7C ( $K = k_{\text{d}}/k_{\text{r}}$ ) dipendono dalla temperatura come descritto dall'equazione di Arrhenius. Da  $K = k_{\text{d}}/k_{\text{r}}$  e dalle equazioni di Arrhenius per le due costanti cinetiche si ha:

$$K = \frac{Ae^{-E_{\text{d}}/RT}}{A'e^{-E_{\text{r}}/RT}} \stackrel{e^x/e^y = e^{x-y}}{\cong} \frac{A}{A'} e^{-(E_{\text{d}} - E_{\text{r}})/RT}$$

La differenza tra le energie di attivazione della reazione diretta e di quella inversa corrisponde all'entalpia di reazione (Figura 51.8), perciò:

$$K = \text{costante} \times e^{-\Delta H_{\text{r}}/RT}$$

da cui

$$\ln K \stackrel{\ln e^x = \ln x + \ln y}{\cong} \ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{RT}$$

Alle due temperature  $T_1$  e  $T_2$ , quando le costanti di equilibrio sono  $K_1$  e  $K_2$  e qualsiasi dipendenza dalla temperatura dell'entalpia di reazione viene ignorata, ne consegue che

$$\begin{aligned} \ln K_1 - \ln K_2 &= \left\{ \ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{RT_1} \right\} \\ &\quad - \left\{ \ln(\text{costante}) - \frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{RT_2} \right\} \\ \ln K_1 - \ln K_2 &= -\frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\} \end{aligned}$$

## ... usando la termodinamica?

Le relazioni tra le costanti di equilibrio  $K_1$  e  $K_2$  e le energie libere standard di reazione alle due temperature  $T_1$  e  $T_2$  sono

$$\Delta G_{\text{r},1}^{\circ} = -RT_1 \ln K_1 \quad \Delta G_{\text{r},2}^{\circ} = -RT_2 \ln K_2$$

Le due espressioni si riordinano in

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_{\text{r},1}^{\circ}}{RT_1} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta G_{\text{r},2}^{\circ}}{RT_2}$$

Sottraendo la seconda dalla prima si ottiene

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{1}{R} \left\{ \frac{\Delta G_{\text{r},1}^{\circ}}{T_1} - \frac{\Delta G_{\text{r},2}^{\circ}}{T_2} \right\}$$

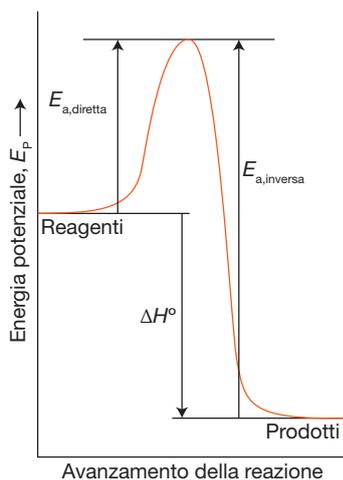
A questo punto si introduce la definizione di  $\Delta G_{\text{r}}^{\circ}$  in funzione di  $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$  e di  $\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$ :

$$\Delta G_{\text{r},1}^{\circ} = \Delta H_{\text{r},1}^{\circ} - T_1 \Delta S_{\text{r},1}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{r},2}^{\circ} = \Delta H_{\text{r},2}^{\circ} - T_2 \Delta S_{\text{r},2}^{\circ}$$

Solitamente è logico presumere che  $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$  e  $\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$  siano approssimativamente indipendenti dalla temperatura entro il campo in esame, e così facendo le entropie di reazione si elidono; rimane perciò:

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -\frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$



**Figura 51.8** La differenza tra le energie di attivazione delle reazioni diretta e inversa è la differenza tra le energie (molari) dei prodotti e dei reagenti; in buona approssimazione, tale differenza è uguale all'entalpia di reazione standard.

L'espressione appena dedotta con entrambi gli approcci costituisce la versione quantitativa del principio di Le Châtelier per quanto riguarda l'effetto della temperatura. Normalmente la si riordina (moltiplicando per  $-1$  e poi applicando  $\ln a - \ln b = \ln(a/b)$ ) nell'**equazione di van't Hoff**:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_{\text{r}}^{\circ}}{R} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\} \quad (1)$$

Qui  $K_1$  è la costante di equilibrio corrispondente alla temperatura  $T_1$ ,  $K_2$  quella relativa alla temperatura  $T_2$ . L'equazione è spesso chiamata *isocora di van't Hoff* per distinguerla dall'equazione di van't Hoff relativa alla pressione osmotica discussa nel Capitolo 5E. Un'*isocora* rappresenta il grafico della variazione di una proprietà a volume costante.

**Che cosa ci dice questa equazione?** Se la reazione è endotermica, allora  $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$  è positiva. Se  $T_2 > T_1$ , allora  $1/T_2 < 1/T_1$ , e il termine che figura tra parentesi nell'equazione di van't Hoff sarà anch'esso positivo. Ne consegue che è positivo  $\ln(K_2/K_1)$ , il che implica che  $K_2/K_1 > 1$  e, pertanto,  $K_2 > K_1$ . In altre parole, se la reazione è endotermica, l'aumento della temperatura favorisce la formazione dei prodotti. L'effetto opposto si deve prevedere ove la reazione sia esotermica, perché in tal caso  $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$  sarà negativa. Pertanto, l'equazione di van't Hoff giustifica il principio di Le Châtelier per quanto concerne l'effetto della temperatura sull'equilibrio.


**ESEMPIO 5I.5** Il calcolo del valore della costante di equilibrio a una temperatura diversa

Molte reazioni procedono più velocemente ad alte temperature e per questo molti processi industriali sono realizzati a temperature elevate. Tuttavia, per le reazioni esotermiche un aumento della temperatura riduce la costante di equilibrio e quindi diminuisce la resa della reazione. State studiando in che modo aumentare la resa della reazione di sintesi dell'ammoniaca e decidete di indagare l'effetto di un aumento di temperatura. La costante di equilibrio  $K$  relativa alla sintesi dell'ammoniaca (reazione A di inizio capitolo) è  $6,8 \times 10^5$  a 298 K. Si calcoli il suo valore a 400 K.

**Previsione** La sintesi dell'ammoniaca è esotermica, il che lascia prevedere che a temperatura superiore la costante debba diminuire.

**Strategia** L'applicazione dell'equazione di van't Hoff esige la conoscenza dell'entalpia standard di reazione, che si può ricavare dalle entalpie standard di formazione presenti nell'Appendice 2A. L'Equazione 1 richiede il ricorso alla convenzione "molare".

**Quali ipotesi dovete fare?** Dobbiamo assumere che i gas abbiano comportamento ideale e che l'entalpia di reazione sia costante nell'intervallo termico di interesse.

**Risoluzione** L'entalpia standard di reazione della reazione diretta (A) è

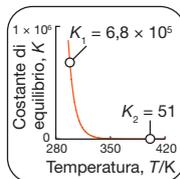
$$\begin{aligned}\Delta H_r^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = 2(-46,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -92,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -9,22 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Da  $\ln(K_2/K_1) = (\Delta H_r^\circ/R)\{(1/T_1) - (1/T_2)\}$ ,

$$\begin{aligned}\ln \frac{K_2}{K_1} &= \frac{-9,222 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{400 \text{ K}} \right) \\ &= -9,49 \dots\end{aligned}$$

Passando all'esponenziale ( $e^x$ ),

$$K_2 = K_1 e^{-9,49 \dots} = (6,8 \times 10^5) \times e^{-9,49 \dots} = 51$$



**Conclusione** La costante di equilibrio a 400 K è più piccola, come previsto, ed è vicina al valore sperimentale di 41 riportato nella Tabella 5F.2. Il valore non è esattamente lo stesso perché  $\Delta H_r^\circ$  può variare lievemente nell'intervallo di temperatura in esame. Questa conclusione mostra il motivo per cui Haber dovette utilizzare un catalizzatore per accelerare la reazione, anziché aumentare la temperatura: un aumento della temperatura avrebbe fornito una quantità minore di ammoniaca all'equilibrio.

**Autoesame 5I.5A** La costante di equilibrio  $K$  per  $2 \text{ SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  vale  $2,5 \times 10^{-25}$  a 298 K. Calcolatene il valore a 500 K.

[Risposta:  $2,5 \times 10^{-11}$ ]

**Autoesame 5I.5B** La costante di equilibrio  $K$  per  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  è 78,3 a 523 K. Calcolatene il valore a 800 K.

**Esercizi correlati** 5I.15, 5I.16

L'innalzamento della temperatura di una reazione esotermica diminuisce il valore di  $K$ ; l'innalzamento della temperatura di una reazione endotermica aumenta il valore di  $K$ . L'equazione di van't Hoff esprime tale effetto in termini quantitativi.

**► È utile sapere che...**

Quando si applica l'equazione di van't Hoff alle reazioni cui partecipano gas, le costanti di equilibrio devono essere le  $K$  e non le  $K_c$ . Se, per una reazione in fase gassosa, desideriamo il nuovo valore di  $K_c$ , dobbiamo convertire  $K_c$  in  $K$  alla temperatura iniziale (applicando l'Equazione 4b del Capitolo 5G,  $K = (RT)^{\Delta n} K_c$ ), poi utilizzare l'equazione di van't Hoff per calcolare il valore di  $K$  alla nuova temperatura e infine passare nuovamente da  $K$  a  $K_c$  per la nuova temperatura.

**Che cosa avete imparato in questo capitolo?**

Avete imparato che le reazioni all'equilibrio, essendo dinamiche, rispondono al cambiamento delle condizioni come l'aggiunta di reagenti o prodotti e le variazioni di temperatura. Ora sapete usare il principio di Le Châtelier per prevedere l'effetto di una variazione delle condizioni

e sapere fare previsioni quantitative relative all'effetto della temperatura applicando l'equazione di van't Hoff.

### Quali abilità avete acquisito?

- Usare il principio di Le Châtelier per prevedere come influiscono sulla composizione di equilibrio di una miscela di reazione l'aggiunta o la sottrazione di reagenti (Esempi 5I.1 e 5I.2), la compressione o l'espansione della miscela (Esempio 5I.3), il cambiamento della temperatura (Esempio 5I.4).
- Prevedere il valore di  $K$  a una certa temperatura partendo dal suo valore a una temperatura differente (Esempio 5I.5).

## CAPITOLO 5I Esercizi

**5I.1** Consideriamo l'equilibrio  $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ . (a) Se si aumenta la pressione parziale di  $\text{CO}_2$ , che cosa succede a quella di  $\text{H}_2$ ? (b) Se si diminuisce la pressione parziale di  $\text{CO}$ , che cosa avviene a quella di  $\text{CO}_2$ ? (c) Se si aumenta la concentrazione di  $\text{CO}$ , che cosa avviene alla concentrazione di  $\text{H}_2$ ? (d) Se si diminuisce la concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$ , che cosa succede alla costante di equilibrio della reazione?

**5I.2** Consideriamo l'equilibrio  $\text{CH}_4\text{(g)} + 4 \text{I}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{CI}_4\text{(g)} + 4 \text{HI(g)}$ . (a) Che cosa avviene alla pressione parziale di  $\text{CI}_4$  se si aumenta la pressione parziale di  $\text{CH}_4$ ? (b) Che cosa avviene alla quantità di  $\text{I}_2$  se si diminuisce la pressione parziale di  $\text{CI}_4$ ? (c) Che cosa avviene alla costante di equilibrio della reazione aumentando la concentrazione di  $\text{HI}$ ? (d) Aumentando la quantità di  $\text{I}_2$ , che cosa avviene alla concentrazione di  $\text{CI}_4$ ?

**5I.3** In un pallone si mescolano i quattro gas  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e si lascia che raggiungano l'equilibrio relativo alla reazione  $4 \text{NH}_3\text{(g)} + 5 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO(g)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)}$ . A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su  $K$ , se specificato). Temperatura e volume sono costanti.

### Cambiamento

- (a) aggiunta di  $\text{NO}$
- (b) aggiunta di  $\text{NO}$
- (c) sottrazione di  $\text{H}_2\text{O}$
- (d) sottrazione di  $\text{O}_2$
- (e) aggiunta di  $\text{NH}_3$
- (f) sottrazione di  $\text{NO}$
- (g) aggiunta di  $\text{NH}_3$

### Quantità

- quantità di  $\text{H}_2\text{O}$
- quantità di  $\text{O}_2$
- quantità di  $\text{NO}$
- quantità di  $\text{NH}_3$
- $K$
- quantità di  $\text{NH}_3$
- quantità di  $\text{O}_2$

**5I.4** Le quattro sostanze  $\text{HCl}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$  e  $\text{Cl}_2$  sono state mescolate in un pallone e si lascia che raggiungano l'equilibrio nella reazione  $2 \text{HCl(g)} + \text{I}_2\text{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$ . A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su  $K$ , se specificato). Temperatura e volume sono costanti.

### Cambiamento

- (a) aggiunta di  $\text{HCl}$
- (b) aggiunta di  $\text{I}_2$
- (c) sottrazione di  $\text{HI}$
- (d) sottrazione di  $\text{Cl}_2$
- (e) aggiunta di  $\text{HCl}$
- (f) sottrazione di  $\text{HCl}$
- (g) aggiunta di  $\text{I}_2$

### Quantità

- quantità di  $\text{HI}$
- quantità di  $\text{Cl}_2$
- quantità di  $\text{Cl}_2$
- quantità di  $\text{HCl}$
- $K$
- quantità di  $\text{I}_2$
- $K$

**5I.5** Dite se i reagenti o i prodotti saranno favoriti dall'aumento della pressione totale (da compressione) su ognuno degli equilibri seguenti. Se non si verifica alcun cambiamento, dite perché.

- (a)  $2 \text{O}_3\text{(g)} \rightleftharpoons 3 \text{O}_2\text{(g)}$
- (b)  $\text{H}_2\text{O(g)} + \text{C(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{CO(g)}$
- (c)  $4 \text{NH}_3\text{(g)} + 5 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO(g)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)}$
- (d)  $2 \text{HD(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{D}_2\text{(g)}$
- (e)  $\text{Cl}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Cl(g)}$

**5I.6** Dite che cosa succede alla concentrazione della sostanza indicata quando si aumenta, per compressione, la pressione totale su ognuno degli equilibri seguenti:

- (a)  $\text{NO}_2\text{(g)}$  in  $2 \text{Pb(NO}_3)_2\text{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{PbO(s)} + 4 \text{NO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$
- (b)  $\text{NO(g)}$  in  $3 \text{NO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons 2 \text{HNO}_3\text{(aq)} + \text{NO(g)}$
- (c)  $\text{HI(g)}$  in  $2 \text{HCl(g)} + \text{I}_2\text{(s)} \rightleftharpoons 2 \text{HI(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$
- (d)  $\text{SO}_2\text{(g)}$  in  $2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3\text{(g)}$
- (e)  $\text{NO}_2\text{(g)}$  in  $2 \text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2\text{(g)}$

**5I.7** In un reattore per la produzione di ammoniaca secondo il processo Haber, la miscela di reazione si trova all'equilibrio con  $P_{\text{N}_2} = 3,11$  bar,  $P_{\text{H}_2} = 1,64$  bar e  $P_{\text{NH}_3} = 23,72$  bar. Se la pressione parziale di  $\text{N}_2$  viene aumentata di 1,57 bar, quali sono le pressioni parziali dei singoli gas una volta ripristinato l'equilibrio?

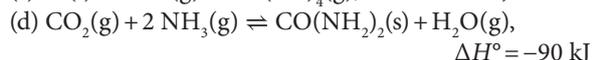
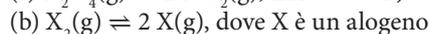
**5I.8** In uno studio di laboratorio per l'estrazione del ferro dal minerale grezzo, si è eseguita la reazione  $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  in un reattore del volume di 10,0 L alla temperatura di 1270 K. All'equilibrio la pressione parziale di  $\text{CO}$  è risultata di 4,24 bar e quella di  $\text{CO}_2$  1,71 bar. La pressione di  $\text{CO}_2$  è stata ridotta a 0,43 bar per reazione con un po' di  $\text{NaOH}$  e si è lasciato che il sistema raggiungesse nuovamente l'equilibrio. Quali erano le pressioni parziali dei singoli gas una volta ripristinato l'equilibrio?

**5I.9** Considerate l'equilibrio  $4 \text{NH}_3\text{(g)} + 5 \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 4 \text{NO(g)} + 6 \text{H}_2\text{O(g)}$ . (a) Che cosa succede alla pressione parziale di  $\text{NH}_3$  aumentando la pressione parziale

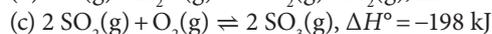
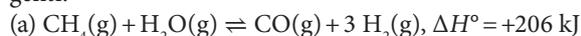
di NO? (b) La pressione parziale di O<sub>2</sub> diminuisce se si fa diminuire la pressione parziale di NH<sub>3</sub>?

**5I.10** Considerate l'equilibrio  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ . (a) Che cosa succede alla pressione parziale di SO<sub>3</sub> diminuendo quella di SO<sub>2</sub>? (b) Che cosa succede alla pressione parziale di O<sub>2</sub> aumentando quella di SO<sub>2</sub>?

**5I.11** Dite se, innalzando la temperatura, i seguenti equilibri si sposterebbero verso i prodotti o verso i reagenti.



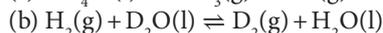
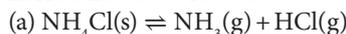
**5I.12** Dite se, innalzando la temperatura, i seguenti equilibri si sposterebbero verso i prodotti o verso i reagenti.



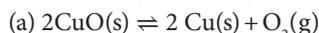
**5I.13** Una miscela gassosa costituita da 2,23 mmol N<sub>2</sub> e 6,69 mmol H<sub>2</sub> è stata riscaldata a 600 K in un recipiente da 500 mL, lasciando poi che pervenisse all'equilibrio. Si formerebbe più ammoniaca se si riscaldasse la miscela di equilibrio a 700 K? Per la reazione  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ ,  $K = 1,7 \times 10^{-3}$  a 600 K, mentre a 700 K,  $K = 7,8 \times 10^{-5}$ .

**5I.14** Una miscela gassosa costituita da 2,2 mmol O<sub>2</sub> e 1,1 mmol SO<sub>2</sub> è stata riscaldata a 500 K in un recipiente da 250 mL, lasciando poi che pervenisse all'equilibrio. Si formerebbe più triossido di zolfo se si raffreddasse la miscela di equilibrio a 298 K? Per la reazione  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ ,  $K = 2,5 \times 10^{10}$  a 500 K e  $K = 4,0 \times 10^{24}$  a 298 K.

**5I.15** Per ognuna delle reazioni seguenti, avvalendovi dei dati dell'Appendice 2A, calcolate la costante di equilibrio a 25 °C e a 150 °C:



**5I.16** Per ognuna delle reazioni seguenti, avvalendovi dei dati dell'Appendice 2A, calcolate la costante di equilibrio a 25 °C e a 100 °C:



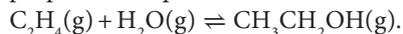
**5I.17** Combinando con l'equazione di van't Hoff la relazione per  $K_c$  in funzione di  $K$ , trovate l'analogo dell'equazione di van't Hoff per  $K_c$ .

**5I.18** La vaporizzazione di un liquido si può trattare come un caso speciale di equilibrio. Come varia con la temperatura la pressione di vapore di un liquido? *Suggerimento:* elaborate una versione dell'equazione di van't Hoff che si applichi alla pressione di vapore scrivendo per prima cosa la costante di equilibrio  $K$  per la vaporizzazione.

## Gli esercizi che seguono sono relativi ai contenuti di tutto il Focus 5.

### FOCUS 5 Esempio integrato online

L'etanolo (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) viene aggiunto alla benzina per migliorarne la combustione e ridurre l'inquinamento atmosferico. Esso viene prodotto industrialmente per idratazione dell'etene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ad alte temperature e pressioni. Supponete di essere un ingegnere chimico incaricato di studiare la termodinamica e le proprietà di equilibrio della reazione



(a) Dai dati riportati in Appendice 2A, scrivete l'equazione termochimica per la sintesi industriale dell'etanolo.

(b) Dai dati riportati in Appendice 2A, (i) determinate  $\Delta G^\circ$  per questo sistema a 25 °C e (ii) calcolate la costante di equilibrio a 300 °C. (iii) Un aumento della temperatura favorirà i reagenti o i prodotti?

(c) Un reattore viene caricato con 60 bar di C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(g) e 40 bar di H<sub>2</sub>O(g). Determinate le pressioni di equilibrio di C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(g), H<sub>2</sub>O(g) e CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(g) a 300 °C.

(d) La miscela di equilibrio del punto (c) viene raffreddata, e acqua ed etanolo condensano. L'eccesso di etene viene rimosso. (i) Qual è la pressione di vapore della miscela liquida risultante a 25 °C? (ii) Qual è la frazione molare dell'etanolo nel vapore in equilibrio con la miscela condensata a 25 °C?

Le soluzioni all'Esempio integrato online si trovano nel sito del libro.

### FOCUS 5 Esercizi

**5.1** Quando il cloruro di sodio si discioglie in acqua, le molecole del solvente si dispongono secondo la stessa orientazione attorno agli anioni e ai cationi? Spiegate le vostre conclusioni.

**5.2** Quando il cloruro di sodio si discioglie in acqua, la rimozione di uno ione cloruro dal reticolo richiede una sola o più molecole d'acqua? Spiegate le vostre conclusioni.

**5.3** Completate i seguenti enunciati a proposito dell'effetto delle forze intermolecolari sulle proprietà fisiche

di una sostanza. (a) Quanto più alto è il punto di ebollizione di un liquido, tanto più (intense, deboli) sono le sue forze intermolecolari. (b) Le sostanze caratterizzate da forze intermolecolari intense presentano pressione di vapore (elevata, bassa). (c) Le sostanze caratterizzate da forze intermolecolari intense presentano tipicamente tensione superficiale (elevata, bassa). (d) Quanto più elevata è la pressione di vapore di un liquido a una data temperatura, tanto più (intense, deboli) sono le sue forze intermolecolari. (e) Caratterizzandosi per (l'intensità, la debolezza) delle forze intermolecolari, l'azoto presenta temperatura critica (elevata, bassa).

(f) Le sostanze a pressione di vapore elevata hanno corrispondentemente punto di ebollizione (elevato, basso).  
 (g) Dato che presenta punto di ebollizione alto, l'acqua deve avere forze intermolecolari (robuste, deboli) e, corrispondentemente, entalpia di vaporizzazione (alta, bassa).

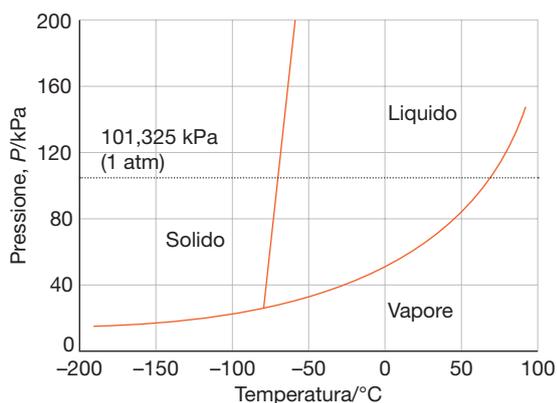
**5.4** Il perossido di idrogeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , è un liquido a consistenza sciropposa, con pressione di vapore inferiore a quella dell'acqua e punto di ebollizione di  $152\text{ }^\circ\text{C}$ . Giustificate le differenze tra queste proprietà e quelle dell'acqua.

**5.5** Spiegate gli effetti che ha l'innalzamento della temperatura su ognuna delle proprietà seguenti: (a) viscosità, (b) tensione superficiale, (c) pressione di vapore, (d) velocità di evaporazione.

**5.6** Spiegate in che modo ognuno dei seguenti cambiamenti di condizioni influisca sulla pressione di vapore di un liquido in un contenitore chiuso ermeticamente: (a) aumento della temperatura; (b) aumento dell'area superficiale del liquido; (c) aumento del volume sovrastante il liquido; (d) aggiunta di aria nel volume sovrastante il liquido.

**5.7** Avete a disposizione due becher: uno pieno di tetraclorometano e l'altro di acqua. Avete anche due composti: butano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) e cloruro di calcio. (a) In quale liquido disciogliereste il butano? Descrivete sinteticamente l'ambiente locale del soluto in soluzione. (b) In quale liquido disciogliereste il cloruro di calcio? Descrivete sinteticamente l'ambiente locale del soluto in soluzione.

**5.8** Utilizzate il diagramma di fase del composto X per rispondere alle seguenti domande. (a) A temperatura e pressione ambiente X è solido, liquido o gassoso? (b) Qual è il punto di fusione normale di X? (c) Qual è la pressione di vapore di X liquido a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ? (d) Qual è la pressione di vapore del solido X a  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ ?



**5.9** Quando si ricava la massa molare con il metodo dell'abbassamento crioscopico è possibile incorrere in uno degli errori seguenti (tra gli altri). Dite, caso per caso, se l'errore esagererebbe o ridurrebbe la massa molare riportata rispetto a quella effettiva. (a) Sulla bilancia c'era polvere, che faceva apparire la massa del soluto maggiore. (b) L'acqua è stata misurata come volume assumendo densità  $1,00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mentre essa era più calda

e meno densa di quanto si supponesse. (c) Il termometro non era calibrato accuratamente, e il punto di congelamento era in realtà di  $0,5\text{ }^\circ\text{C}$  superiore a quello registrato. (d) La soluzione non era stata agitata abbastanza, causando la dissoluzione solo parziale del soluto.

**5.10** Il punto di congelamento del benzene è  $5,53\text{ }^\circ\text{C}$ . Supponiamo di sciogliere in  $80,0\text{ g}$  di benzene  $10,0\text{ g}$  di un composto organico che figura tra i costituenti di un tarmicida. Il punto di congelamento della soluzione risulta  $1,20\text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Qual è la massa molare approssimata del composto? (b) L'analisi elementare della sostanza ha permesso di dedurre che la formula empirica è  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}$ . Quale sarà la formula molecolare? (c) Basandovi sulle masse atomiche della tavola periodica, calcolate la massa molare del composto in maniera più accurata.

**5.11** L'altezza di una colonna liquida sostenibile da una determinata pressione è inversamente proporzionale alla sua densità. Nell'apparecchiatura illustrata nella Figura 5E.3, una soluzione acquosa di  $0,010\text{ g}$  di una proteina in  $10\text{ mL}$  di acqua a  $20\text{ }^\circ\text{C}$  fa registrare un innalzamento del livello di  $5,22\text{ cm}$ . Supponete che la densità della soluzione sia  $0,998\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mentre quella del mercurio è di  $13,6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . (a) Qual è la massa molare della proteina? (b) Qual è il punto di congelamento della soluzione? (c) Quale delle proprietà colligative è più conveniente ai fini della misurazione della massa molare di queste grandi molecole? Giustificate la risposta.

**5.12** A  $25\text{ }^\circ\text{C}$  una membrana semipermeabile separa una soluzione di glucosio,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{aq})$ ,  $0,060\text{ M}$  da una soluzione di urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{aq})$ ,  $0,040\text{ M}$ . Per entrambi i composti  $i=1$ . (a) A quale soluzione spetta la maggiore pressione osmotica? (b) Quale soluzione si diluisce per il passaggio delle molecole di acqua attraverso la membrana? (c) A quale soluzione bisognerebbe applicare una pressione esterna per mantenere un flusso di equilibrio dell'acqua attraverso la membrana? (d) Quale pressione esterna (in atm) bisognerebbe applicare nella parte (c)?

**5.13** (a) Dai dati dell'Appendice 2A ricavate la forma numerica dell'equazione di Clausius-Clapeyron per il metanolo. (b) In base a tale equazione riportate in grafico le quantità idonee a fornire una relazione lineare tra pressione di vapore e temperatura. (c) Calcolate la pressione di vapore del metanolo a  $0,0\text{ }^\circ\text{C}$ . (d) Calcolate il punto di ebollizione normale del metanolo.

**5.14** (a) In base ai dati dell'Appendice 2A e della Tabella 4C.1 ricavate la forma numerica dell'equazione di Clausius-Clapeyron per il benzene. (b) In base a tale equazione riportate in grafico le quantità idonee a fornire una relazione lineare tra pressione di vapore e temperatura. (c) Calcolate il punto di ebollizione del benzene quando la pressione esterna sia di  $0,655\text{ atm}$ .

**5.15** Le proprietà colligative possono far variare non solo le proprietà delle soluzioni, ma anche quelle del soluto. Per esempio, l'acido acetico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , si comporta in modo diverso a seconda del solvente. (a) Il punto di congelamento di una soluzione acquosa di acido acetico al  $5,00\%$  in massa è  $-1,72\text{ }^\circ\text{C}$ . Qual è la massa molare del soluto? Spiegate l'eventuale discrepanza tra la massa molare sperimentale e quella prevista. (b) L'abbassamento

crioscopico associato al 5,00% in massa di acido acetico di una soluzione in benzene è 2,32 °C. Quale massa molare presenta il soluto in benzene? Che cosa se ne deduce circa la natura dell'acido acetico in benzene?

**5.16** In laboratorio è pratica comune quella di distillare le sostanze a punto di ebollizione elevato sotto pressione ridotta. L'acido tricloroacetico ha un'entalpia standard di vaporizzazione di 57,8 kJ·mol<sup>-1</sup> e un'entropia standard di vaporizzazione di 124 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>. Con questi dati determinate la pressione che sarebbe necessaria per distillare l'acido tricloroacetico a 100 °C.

**5.17** Si è misurata la pressione di vapore del clorodifluoruro di fosforile (OPClF<sub>2</sub>) in funzione della temperatura:

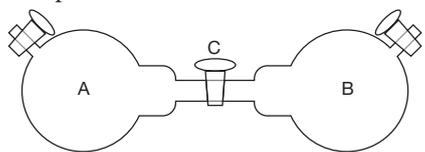
Temperatura, T/K	190	228	250	273
Pressione di vapore, P/Torr	3,2	68	240	672

(a) Tracciate un grafico di  $\ln P$  in funzione di  $1/T$  (lo si può fare con l'ausilio di un computer o di una calcolatrice grafica che sappia calcolare una retta con il metodo dei minimi quadrati). (b) Dal grafico (o dall'equazione lineare che se ne può ricavare) della parte (a) deducete l'entalpia standard di vaporizzazione di OPClF<sub>2</sub>; (c) l'entropia standard di vaporizzazione di OPClF<sub>2</sub>; e (d) il punto di ebollizione normale di OPClF<sub>2</sub>. (e) Se si riducesse la pressione di un campione di OPClF<sub>2</sub> a 15 Torr, a quale temperatura bollirebbe il campione?

**5.18** Ricercate in letteratura la pressione e la temperatura critiche di metano, metilammina (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>), ammoniaca e tetrafluorometano. Discutete l'adeguatezza di ognuno di tali solventi ai fini dell'estrazione supercritica a temperatura ambiente in un'autoclave che sopporti pressioni di 100 atm.

**5.19** Ricercate in letteratura la pressione e la temperatura critiche degli idrocarburi gassosi metano, etano, propano e butano. Giustificate le regolarità osservate.

**5.20** Immaginate un'apparecchiatura nella quale A e B siano palloni da 1,00 L collegati da un rubinetto C di volume trascurabile. All'inizio si pongono sottovuoto A e B, si chiude C e si introducono nel pallone A 1,50 g di dietil etere, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. A -45 °C la pressione di vapore del dietil etere ammonta a 57 Torr, a 0 °C è di 185 Torr, a 25 °C essa diviene 534 Torr ed è invece trascurabile sotto -86 °C. (a) Se si lascia chiuso il rubinetto e si porta il pallone all'equilibrio a -45 °C, quale sarà la pressione del dietil etere nel pallone A? (b) Se si innalza la temperatura a 25 °C, quale diverrà la pressione? (c) Se si riporta la temperatura dell'apparecchiatura a -45 °C, e si apre il rubinetto C, quale risulterà la pressione del dietil etere nell'apparecchiatura? (d) Se si mantiene il pallone A a -45 °C e, con il rubinetto aperto, si raffredda il pallone B con azoto liquido (-196 °C) quali cambiamenti avranno luogo nell'apparecchiatura? Supponete un comportamento ideale.



**5.21** Si riporta di nuovo sottovuoto l'apparecchiatura dell'Esercizio 5.20, poi si introducono 35,0 g di cloroformio, CHCl<sub>3</sub>, nel pallone A e 35,0 g di acetone, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, nel pallone B. Si porta il sistema all'equilibrio a 25 °C con il rubinetto C chiuso. A 25 °C le pressioni di vapore del cloroformio e dell'acetone misurano rispettivamente 195 Torr e 222 Torr. (a) Qual è la pressione di ciascun pallone all'equilibrio? (b) Si apre ora il rubinetto. Quale risulterà la composizione delle fasi liquide e di vapore nei due palloni una volta conseguito l'equilibrio, supponendo un comportamento ideale? (c) Le soluzioni di acetone e cloroformio manifestano deviazione negativa dalla legge di Raoult. Quali conseguenze ha tale comportamento sulle risposte date nella parte (b)?

**5.22** La pressione di vapore del pentano liquido misura 512 Torr a 25 °C; alla stessa temperatura la pressione di vapore dell'esano non supera 151 Torr. Quale composizione dovrebbe avere la fase liquida affinché la composizione della fase di vapore presenti pressioni parziali uguali di pentano ed esano?

**5.23** Utilizzando un software apposito o un foglio di calcolo, tracciate il grafico di  $\ln P$  in funzione di  $1/T$  per l'equazione  $\ln P = \Delta H_{\text{vap}}/RT$ , sullo stesso insieme di assi per  $\Delta H_{\text{vap}} = 15, 20, 25$  e  $30$  kJ·mol<sup>-1</sup>. La pressione di vapore di un liquido è più sensibile alle variazioni di temperatura se  $\Delta H_{\text{vap}}$  è grande o se è piccolo? Motivate le vostre conclusioni.

**5.24** L'analisi per combustione della L-carnitina, composto organico che si ritiene aumenti la forza muscolare, ha fornito 52,16% C, 9,38% H, 8,69% N e 29,78% O. Si è osservato che la pressione osmotica di una soluzione di 0,322 g di L-carnitina in 100,00 mL di metanolo è 0,501 atm a 32 °C. Supponendo che in metanolo la carnitina non subisca deprotonazione, determinate (a) la massa molare della L-carnitina, (b) la formula molecolare della L-carnitina.

**5.25** I farmaci destinati a essere somministrati per endovena vengono spesso veicolati in glucosio (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(aq)) al 5,0% in massa. Qual è la pressione osmotica di tale soluzione alla temperatura corporea (37 °C)? Supponete che la sua densità sia 1,0 g·mL<sup>-1</sup>.

**5.26** Quando si aggiunge acido solforico all'acqua, si libera così tanta energia in forma di calore che la soluzione può arrivare a bollire. Vi attendete che questa soluzione mostri una deviazione dalla legge di Raoult? In caso affermativo, di quale tipo? Spiegate il ragionamento fatto.

**5.27** L'umidità relativa a una data temperatura è definita come

$$\text{umidità relativa} = \frac{\text{pressione parziale dell'acqua}}{\text{pressione di vapore dell'acqua}} \times 100\%$$

La pressione di vapore dell'acqua a diverse temperature è riportata nella Tabella 5A.2. (a) Qual è l'umidità relativa a 30 °C quando la pressione parziale dell'acqua è 25,0 Torr? (b) Spiegate che cosa si osserverebbe se la temperatura dell'aria si abbassasse a 25 °C.

**5.54** (a) Utilizzando un software per costruire grafici e i dati a 1000 K e 1200 K riportati nella Tabella 5F.2, mettete in grafico l'espressione della dipendenza dalla temperatura di  $\ln K$  che si ottiene dalla dissociazione degli alogeni biatomici in atomi,  $X_2(g) \rightleftharpoons 2 X(g)$ . (b) Dai grafici, determinate le entalpie e le entropie di dissociazione. (c) Utilizzate i dati così ottenuti per calcolare le entropie molari degli atomi di alogeno gassosi  $X(g)$ .

**5.55** Una reazione impiegata nella produzione di combustibili gassosi a partire dal carbone, costituito prevalentemente da carbonio, è  $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$ . (a) Valutate  $K$  a 900 K, sapendo che le energie libere standard di formazione per  $CO(g)$  e  $H_2O(g)$  a 900 K sono rispettivamente  $-191,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $-198,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . (b) Un campione di grafite di 5,20 kg e 125 g di acqua sono stati introdotti in un recipiente di 10,0 L e scaldati a 900 K. Quali sono le concentrazioni di equilibrio?

**5.56** Il volume del recipiente utilizzato per eseguire la reazione dell'Esercizio 5.55 è stato compresso fino a 5,00 L, lasciando poi che la reazione raggiungesse nuovamente l'equilibrio. (a) Senza effettuare calcoli, stabilite se la concentrazione di equilibrio di  $H_2$  aumenta o diminuisce e spiegate il perché. (b) Calcolate le nuove concentrazioni di equilibrio e valutate le vostre previsioni. (c) Per rendere massima la produzione di  $H_2$ , bisognerebbe eseguire la reazione a pressioni basse o alte? A temperatura bassa o alta? Motivare le vostre risposte.

**5.57** I due inquinanti atmosferici  $SO_3$  e  $NO$  possono reagire così:  $SO_3(g) + NO(g) \rightarrow SO_2(g) + NO_2(g)$ . (a) Prevedete l'effetto dei seguenti cambiamenti sulla quantità di  $NO_2$  quando la reazione sia pervenuta all'equilibrio in un contenitore di acciaio inossidabile provvisto di ingresso per le sostanze chimiche: (i) si aumenta la quantità di  $NO$ ; (ii) si allontana per condensazione la  $SO_2$ ; (iii) si triplica la pressione immettendo elio. (b) Sapendo che, a una certa temperatura,  $K = 6,0 \times 10^3$ , calcolate la quantità (in moli) di  $NO$  che si deve aggiungere a un recipiente di 1,00 L contenente 0,245 mol  $SO_3(g)$  per formare 0,240 mol  $SO_2(g)$  (all'equilibrio).

**5.58** La distribuzione degli ioni  $Na^+$  sui due lati di una tipica membrana biologica è di  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  all'interno della cellula e  $140 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  all'esterno. All'equilibrio le concentrazioni dovrebbero essere tra loro uguali, ma in una cellula vivente gli ioni non sono all'equilibrio. Qual è la differenza di energia libera per gli ioni  $Na^+$  sui due lati della membrana a  $37^\circ\text{C}$  (temperatura corporea)? La differenza di concentrazione deve essere mantenuta mediante accoppiamento con una reazione che abbia almeno quella differenza di energia libera.

**5.59** Il processo Claus, utilizzato per rimuovere lo zolfo

presente come diossido di zolfo nel petrolio, si basa sulla reazione  $2 H_2S(g) + SO_2(s) \rightarrow 3 S(s) + 2 H_2O(g)$ . (a) Utilizzate i dati riportati nell'Appendice 2A per calcolare la costante di equilibrio della reazione a  $25^\circ\text{C}$ . (b) A questa miscela si impongono alcuni cambiamenti (vedi tabella seguente). Considerando ciascun cambiamento separatamente, indicate l'effetto (aumento, diminuzione o nullo) che esso avrebbe sui valori originari di equilibrio della seconda colonna (o su  $K$ , se specificato). Temperatura e volume sono costanti se non specificato altrimenti.

Cambiamento	Quantità
(a) aggiunta di S	quantità di $H_2O$
(b) aggiunta di $H_2S$	quantità di $SO_2$
(c) sottrazione di $H_2O$	quantità di $SO_2$
(d) sottrazione di $SO_2$	quantità di S
(e) aggiunta di $SO_2$	$K$
(f) riduzione del volume	quantità di $SO_2$
(g) aumento della temperatura	quantità di $SO_2$

**5.60** Per generare i materiali di partenza di un polimero utilizzato per la fabbricazione delle bottiglie di acqua, si produce etilene mediante rimozione di idrogeno dall'etano presente nel gas naturale secondo la reazione catalizzata  $C_2H_6(g) \rightarrow H_2(g) + C_2H_4(g)$ . Utilizzate le informazioni riportate nell'Appendice 2A per calcolare la costante di equilibrio per la reazione a 298 K. (a) Se la reazione viene eseguita aggiungendo il catalizzatore in un pallone contenente  $C_2H_6$  alla pressione di 40,0 bar, quale sarà la pressione parziale di  $C_2H_4$  all'equilibrio? (b) Identificate i tre accorgimenti che i produttori possono adottare per aumentare la resa del prodotto.

**5.61** La reazione complessiva della fotosintesi è  $6 CO_2(g) + 6 H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + 6 O_2(g)$ , e  $\Delta H^\circ = +2802 \text{ kJ}$ . Supponete che essa si trovi in equilibrio e prevedete l'effetto che ciascuno dei cambiamenti indicati avrebbe sulla composizione di equilibrio (tendenza a formare i reagenti, i prodotti oppure nessun effetto). (a) Si aumenta la pressione parziale di  $O_2$ . (b) Si comprime il sistema. (c) Si aumenta la quantità di  $CO_2$ . (d) Si aumenta la temperatura. (e) Si sottrae una parte del  $C_6H_{12}O_6$ . (f) Si diminuisce la pressione parziale di  $CO_2$ .

 **5.62** L'ATP è un composto che idrolizzandosi rilascia l'energia richiesta dalle reazioni biochimiche del nostro organismo. Per l'idrolisi dell'ATP a  $37^\circ\text{C}$  (temperatura corporea)  $\Delta H_f^\circ = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $\Delta S_f^\circ = +34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Assumendo che queste quantità siano indipendenti dalla temperatura, calcolate la temperatura in corrispondenza della quale la costante di equilibrio per l'idrolisi dell'ATP diventa maggiore di 1.

## FOCUS 5 Esercizi integrati

 **5.63** Le reazioni tra i gas nell'atmosfera non sono all'equilibrio, ma per facilitarne la comprensione si studiano le velocità con cui decorrono e il loro comportamento nelle condizioni di equilibrio. (a) L'equilibrio responsabile dell'impoverimento di ozono nella

stratosfera si può riassumere mediante l'Equazione 2  $O_3(g) \rightleftharpoons 3 O_2(g)$ . In base ai valori riportati nell'Appendice 2A, determinate l'energia libera standard e l'entropia standard della reazione.

(b) Qual è la costante di equilibrio della reazione della parte (a) a  $25^\circ\text{C}$ ? Cosa implica il risultato in merito al deperamento dell'ozono?

Peter Atkins, Loretta Jones, Leroy Laverman,  
James Patterson, Kelley Young

# Fondamenti di chimica generale

Terza edizione italiana



Inquadra e scopri  
i contenuti

Per chi studia chimica, le opere di Peter Atkins sono un punto di riferimento assoluto per rigore scientifico, chiarezza e coerenza. Oltre ad avere queste caratteristiche, *Fondamenti di chimica generale* consente percorsi di studio personalizzati, grazie all'organizzazione dei concetti in una **struttura modulare**: gruppi tematici, chiamati **focus**, raccolgono un insieme di capitoli collegati ma autoconsistenti, introdotti da **mappe dei contenuti**, che forniscono il quadro d'insieme.

I percorsi possono cambiare, ma l'obiettivo è uno, e cioè affrontare la disciplina in maniera critica e insegnare strategie per risolvere i problemi di chimica. Negli *Esempi* si impara a misurarsi con gli esercizi mediante un percorso guidato, in cui coesistono la risoluzione matematica e la visualizzazione grafica dei risultati. Nelle schede *In pratica...* sono raccolte le istruzioni per la corretta nomenclatura dei composti e per la risoluzione alternativa di alcuni problemi.

La flessibilità arriva al cuore della teoria. L'approccio cinetico e l'approccio termodinamico all'equilibrio e alla velocità delle reazioni, per esempio, vengono presentati

in parallelo, con un percorso a doppio binario, così come la chimica descrittiva è accorpata in un unico focus (Focus 8), suddiviso in capitoli brevi selezionabili in base al percorso di studio.

Diversi **supporti per l'uso della matematica** facilitano lo studio:

- la sezione *Che cosa ci dice questa equazione?* interpreta le equazioni in termini chimici e fisici;
- la sezione *Come si fa?* presenta le derivazioni matematiche delle equazioni separate dal testo principale;
- le *annotazioni di equazioni* insegnano a interpretare un'equazione a prima vista, osservando il collegamento tra simboli e valori numerici.

Il libro dedica inoltre ampio spazio alle applicazioni in vari ambiti, tra cui tecnologia, biologia, ambiente, e ai materiali contemporanei, per mostrare come la chimica costituisca l'infrastruttura del mondo.

Numerosi esercizi completano infine il corso: brevi lungo il testo, sommativi a fine capitolo e trasversali a vari argomenti a chiusura di ogni focus.

**Peter Atkins** è membro del Lincoln College presso la University of Oxford, professore emerito di chimica fisica e autore di oltre 70 libri.

**Loretta L. Jones** è professoressa emerita di chimica presso la University of Northern Colorado.

**Leroy E. Laverman** è docente presso il Dipartimento di Chimica e Biochimica e il College of Creative Studies della University of California a Santa Barbara.

**James E. Patterson** è professore associato presso il Dipartimento di Chimica e Biochimica della Brigham Young University a Provo, Utah.

**Kelley M.H. Young** è professoressa associata presso il Dipartimento di Chimica e Biochimica della University of Notre Dame, in Indiana.

## Le risorse digitali

**[universita.zanichelli.it/atkins-fondamenti3e](http://universita.zanichelli.it/atkins-fondamenti3e)**

A questo indirizzo sono disponibili le risorse multimediali di complemento al libro.

Per accedere alle risorse protette è necessario registrarsi su **[my.zanichelli.it](http://my.zanichelli.it)** inserendo il codice di attivazione personale contenuto nel libro.

## Libro con Ebook

Chi acquista il libro nuovo può accedere gratuitamente all'Ebook, seguendo le istruzioni presenti nel sito.

L'accesso all'Ebook e alle risorse digitali protette è personale, non condivisibile e non cedibile, né autonomamente né con la cessione del libro cartaceo.

ATKINS\*FONDAM CHIMICA GEN 3ED LUMK

ISBN 978-88-08-27541-7



9 788808 275417

6 7 8 9 0 1 2 3 4 (60G)