

Francesca Fontana



Terza Edizione

Elementi di Chimica



FRANCESCA FONTANA

Università degli Studi di Bergamo

Dipartimento di Ingegneria e Scienze Applicate

ELEMENTI DI CHIMICA

III EDIZIONE



Francesca Fontana
ELEMENTI DI CHIMICA
Copyright © 2022, 2023, 2025, EdiSES Edizioni srl - Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2028 2027 2026 2025

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata



A norma di legge, le pagine di questo volume non possono essere fotocopiate o ciclostilate o comunque riprodotte con alcun mezzo meccanico. La Casa Editrice sarebbe particolarmente spiacente di dover promuovere, a sua tutela, azioni legali verso coloro che arbitrariamente non si adeguano a tale norma.

L'Editore

Stampato presso la: Print Sprint srl - Napoli

Per conto della:

EdiSES Edizioni srl – Piazza Dante 89 – 80135 Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 979 1281 2150 78

INDICE

CAPITOLO 1 – Introduzione allo studio della chimica

1.1 Gli stati della materia	pag. 1
1.2 Proprietà della materia	pag. 6
1.3 Unità di misura	pag. 6
1.4 Analisi dimensionale	pag. 9
1.5 Espressione dei numeri	pag. 11
1.6 Misure ed errori	pag. 12
1.7 Cifre significative	pag. 13
1.8 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 17

CAPITOLO 2 – Struttura della materia: gli Atomi

2.1 Cosa sono gli atomi?	pag. 19
2.2 La Mole	pag. 21
2.3 La quantizzazione dell'energia	pag. 23
2.4 La struttura elettronica degli atomi	pag. 28
2.5 I numeri quantici	pag. 31
2.6 Disposizione degli elettroni negli orbitali	pag. 34
2.7 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 38

CAPITOLO 3 – La Tavola Periodica

3.1 La tavola periodica	pag. 39
3.2 Carica nucleare effettiva	pag. 40
3.3 Raggio di atomi e ioni	pag. 41
3.4 Energia di ionizzazione	pag. 43
3.5 Affinità elettronica	pag. 45
3.6 Metalli e non metalli	pag. 47
3.7 Nomenclatura dei composti inorganici	pag. 48
3.8 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 52

CAPITOLO 4 – Stechiometria

4.1 Calcoli stechiometrici	pag. 53
4.2 Convertire la massa in moli	pag. 53
4.3 Coefficienti stechiometrici	pag. 54
4.4 Reagente limitante	pag. 55
4.5 Resa di una reazione	pag. 56

4.6 Formule chimiche	pag. 57
4.7 Concentrazione di soluzioni	pag. 58
4.8 Gas e miscele gassose	pag. 59
4.9 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 62

CAPITOLO 5 – I legami chimici: Il legame covalente

5.1 Energia di legame	pag. 63
5.2 Tipi di legami chimici	pag. 64
5.3 Il legame covalente	pag. 65
5.4 Orbitali ibridi	pag. 68
5.5 Legami multipli	pag. 72
5.6 Il legame dativo	pag. 74
5.7 Delocalizzazione	pag. 75
5.8 Teoria degli orbitali molecolari	pag. 76
5.9 Il metodo LCAO	pag. 78
5.9 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 82

CAPITOLO 6 – I legami chimici: Le forze intermolecolari e il legame ionico

6.1 Elettronegatività	pag. 83
6.2 Forze intermolecolari	pag. 86
6.3 Forze attrattive tra dipoli permanenti	pag. 87
6.4 Forze di London	pag. 90
6.5 Proprietà dei composti molecolari	pag. 92
6.6 Liquefazione dei gas	pag. 94
6.7 Reticoli covalenti	pag. 96
6.8 Legame ionico	pag. 99
6.9 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 103

CAPITOLO 7 – I legami chimici: Il legame metallico

7.1 Gli elementi metallici	pag. 105
7.2 Formazione del legame metallico	pag. 105
7.3 Proprietà meccaniche dei metalli	pag. 107
7.4 Conducibilità elettrica	pag. 110
7.5 Leghe	pag. 113
7.6 Una panoramica finale sui legami chimici	pag. 114
7.7 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 117

CAPITOLO 8 – Termochimica

8.1 Sistemi, stati e funzioni di stato	pag. 119
8.2 Energia interna, lavoro, calore	pag. 120
8.3 Calorimetria	pag. 123
8.4 Primo principio della termodinamica	pag. 126
8.5 La funzione di stato entalpia	pag. 127
8.6 Entalpia standard di formazione	pag. 129
8.7 Legge di Hess	pag. 131
8.6 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 134

CAPITOLO 9 – Termodinamica

9.1 Trasformazioni spontanee e disordine	pag. 135
9.2 Processi reversibili ed irreversibili	pag. 136
9.3 Entropia e secondo principio della termodinamica	pag. 139
9.4 Entropia assoluta e terzo principio della termodinamica	pag. 144
9.5 Energia libera e spontaneità	pag. 146
9.6 Alcuni casi pratici	pag. 152
9.7 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 156

CAPITOLO 10 – L'equilibrio chimico

10.1 Variazione di energia libera standard	pag. 157
10.2 Il concetto di equilibrio	pag. 159
10.3 Come influenzare la posizione di un equilibrio	pag. 164
10.4 Equilibri di fase	pag. 165
10.5 Equilibri eterogenei	pag. 167
10.6 Diagrammi di stato	pag. 168
10.7 Varianza	pag. 171
10.8 Distillazione di miscele di liquidi	pag. 172
10.9 Soluzioni di soluti non volatili	pag. 179
10.10 Pressione osmotica	pag. 180
10.11 Abbassamento crioscopico e innalzamento ebullioscopico	pag. 181
10.12 Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche	pag. 183
10.13 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 188

CAPITOLO 11 – Equilibri in soluzione acquosa

11.1 L'autodissociazione dell'acqua	pag. 189
11.2 Equilibri acido-base	pag. 192
11.3 Neutralizzazione	pag. 196

11.4 Relazioni struttura-acidità (basicità)	pag. 197
11.5 Misura del pH	pag. 200
11.6 Idrolisi	pag. 202
11.7 Soluzioni tampone	pag. 205
11.8 Equilibri di solubilità	pag. 207
11.9 Piogge acide e durezza delle acque	pag. 209
11.10 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 212

CAPITOLO 12 – Equilibri di ossidoriduzione

12.1 Numero di ossidazione	pag. 213
12.2 Reazioni di ossidoriduzione	pag. 215
12.3 Pile	pag. 217
12.4 Scala dei potenziali standard	pag. 221
12.5 La legge di Nernst	pag. 226
12.6 Pile a concentrazione	pag. 229
12.7 Vari tipi di pile	pag. 231
12.8 Elettrolisi	pag. 239
12.9 Sovratensione	pag. 243
12.10 Aspetti quantitativi dell'elettrolisi	pag. 244
12.11 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 245

CAPITOLO 13 – Applicazioni pratiche dell'elettrochimica

13.1 Raffinazione elettrolitica del rame	pag. 247
13.2 Produzione dell'alluminio	pag. 248
13.3 Corrosione dei metalli	pag. 253
13.4 Protezione dei materiali ferrosi dalla corrosione	pag. 257

CAPITOLO 14 – Cinetica chimica

14.1 Generalità e definizioni	pag. 261
14.2 Equazione cinetica e ordine di reazione	pag. 263
14.3 Energia di attivazione	pag. 267
14.4 L'equazione di Arrhenius	pag. 270
14.5 Meccanismi di reazione	pag. 272
14.6 Catalisi	pag. 275
14.7 Reazioni fotochimiche e reazioni a catena	pag. 280
14.8 <i>Domande e Problemi</i>	pag. 281

SOLUZIONI	pag. 283
-----------	----------

7.5 Leghe

Un'altra caratteristica ben nota dei metalli è quella di essere in grado di formare **leghe**, che sono **miscele** di più elementi, di cui almeno uno metallico. Una miscela è costituita da più elementi in proporzioni che possono variare, quindi in generale non è caratterizzata da una formula chimica e da una massa molare.

Esistono anche leghe a composizione costante, che in effetti vengono più correttamente chiamate *composti intermetallici* (es. duralluminio, CuAl_2). La maggior parte delle leghe, però, ha una composizione che può variare all'interno di un determinato intervallo. Le leghe possono essere miscele omogenee, ovvero **soluzioni solide**, di vario tipo, oppure possono essere **miscele eterogenee** (Figura 7.10).

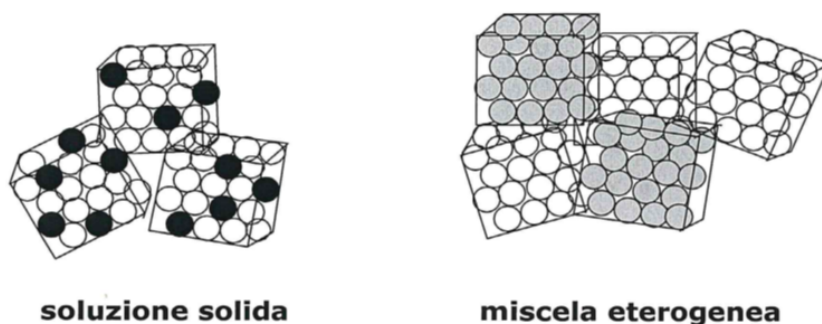


FIGURA 7.10 - In una soluzione solida gli atomi dei due metalli hanno dimensioni simili e sono intercambiabili, mentre in una lega eterogenea ogni metallo cristallizza separatamente

Per avere *soluzioni solide di sostituzione* occorre che i raggi ionici dei due metalli siano fra loro in rapporto r_1 / r_2 compreso fra 0,97 e 1,07 e che i due ioni abbiano configurazione elettronica esterna abbastanza simile. Questo comporta che gli atomi siano intercambiabili all'interno del reticolo, alternandosi in sequenza ordinata o casuale, senza che la struttura di quest'ultimo ne risulti sostanzialmente distorta. Un esempio di questo tipo è l'*ottone* (Cu 67-90%; Zn 10-33%). Si possono avere anche *soluzioni solide d'inserzione*, quando piccoli atomi non metallici (H, C, B, N) occupano gli interstizi del reticolo di un metallo di transizione. In questo caso $r_{\text{NM}} / r_{\text{M}} < 0,59$ e si ottengono leghe dure e altofondenti: l'inserzione di piccoli atomi irrigidisce la struttura. Una miscela eterogenea si ha invece quando il rapporto fra i raggi atomici è $< 0,97$ ma $> 0,59$. Alcune tra le leghe più note sono il bronzo (rame contenente fino al 30% di stagno), la ghisa (ferro contenente tra il 2 e il 6,7% di carbonio, che la rende rigida e non lavorabile plasticamente) e l'acciaio (una lega ferrosa contenente non più del 2% di carbonio). In realtà bisognerebbe parlare di acciai, dato che ve ne sono di moltissimi

tipi, contenenti anche altri metalli che impartiscono al materiale varie proprietà. Quasi nessun metallo viene usato puro, perché le proprietà meccaniche delle leghe sono molto migliori; fa eccezione il rame per usi elettrici, perché la conducibilità è invece migliore nel metallo puro.

7.6 Una panoramica finale sui legami chimici

Come si è visto, quindi, possiamo distinguere a grandi linee tre tipi di legami chimici: il **legame metallico**, fra atomi metallici, il **legame covalente** fra atomi non metallici e il **legame ionico** fra metalli e non metalli. Inoltre, nel caso di legame covalente, si distinguono i due casi di reticolo covalente e **composti molecolari**: nel primo caso si ha una struttura interamente tenuta insieme da legami covalenti estesi all'intero cristallo, mentre i composti molecolari devono le loro proprietà fisiche alle **forze intermolecolari**, di Van der Waals e di London, che si instaurano fra le diverse molecole, e che hanno intensità molto inferiori a quelle dei veri e propri legami chimici, tanto che in alcuni testi vengono chiamate "interazioni deboli". Ciò significa che, quando ad una sostanza molecolare viene fornita energia, le prime interazioni che si rompono sono le forze intermolecolari, dando luogo alle **trasformazioni fisiche** (passaggi di stato), mentre solo fornendo molta più energia si possono rompere i legami covalenti, provocando le **trasformazioni chimiche** in cui i composti cambiano la loro struttura e la loro formula.

Va però considerato che le proprietà degli elementi variano gradualmente spostandosi da sinistra verso destra lungo i periodi della Tavola periodica, e quindi ci sono alcune sostanze che si adattano perfettamente ai modelli fin qui discussi, mentre altre hanno caratteristiche più sfumate.

Consideriamo la Figura 7.11: immaginiamo che ai vertici di un ideale tetraedro si trovino quattro sostanze perfettamente rappresentative dei quattro tipi di legami e interazioni che abbiamo descritto. Per il legame metallico possiamo considerare, ad esempio, il litio metallico; per il legame covalente il diamante, una struttura reticolare perfettamente simmetrica con legami covalenti molto forti; per il legame ionico, che, come si è detto, non è mai al 100% ionico, si può prendere come riferimento un sale con una percentuale di ionicità molto alta, come NaBr; per le forze intermolecolari una molecola, come H_2 , in cui il legame è covalente omeopolare, perfettamente simmetrico. Partendo da queste quattro situazioni limite, possiamo poi spostarci lungo gli spigoli del tetraedro per trovare situazioni intermedie tra un tipo e l'altro di legame.

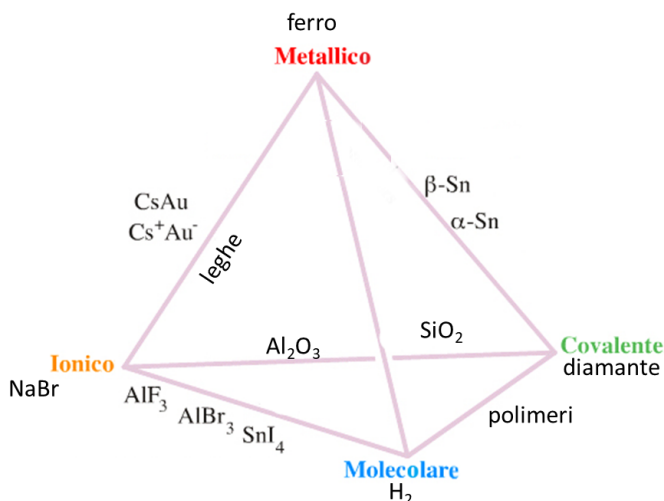


FIGURA 7.11 - I quattro tipi di composti classificabili in base ai legami/interazioni presenti

Ad esempio, una lega metallica è composta da più tipi di metalli diversi, e il legame sfuma da prettamente metallico verso un notevole grado di ionicità quando la differenza di elettronegatività fra i diversi metalli aumenta: la lega oro-cesio, in cui la differenza di elettronegatività (Au 2,5 – Cs 0,7) è di 1,8, è un solido giallo che si comporta più come un composto ionico che come una lega metallica. Analogamente, se l'idrogeno è una molecola biatomica apolare gassosa, aumentando le dimensioni molecolari a CH_4 (metano), poi agli alcani lineari a catena sempre più lunga e poi a catene polimeriche come il polietilene, e poi a polimeri reticolati in tre dimensioni, le proprietà variano gradualmente avvicinandosi a quelle di un reticolo covalente. Un metallo come lo stagno (Sn) può cristallizzare in due forme: la α , o stagno grigio, stabile sotto i 13°C , con una struttura cristallina simile al silicio, numero di coordinazione 4 e densità 5,8 e la β , detta anche stagno bianco, stabile a temperatura più alta, con numero di coordinazione 6 e densità 7,3. La prima di queste due forme allotropiche si avvicina come comportamento ad un reticolo covalente, mentre l'altra ha un carattere più prettamente metallico. Anche un composto molecolare come lo iodio (I_2), se sottoposto ad alte pressioni (30 GPa), assume un comportamento metallico, dato che gli atomi si avvicinano e i loro orbitali vengono a creare una struttura di tipo metallico. Composti molecolari in cui la differenza di elettronegatività va crescendo assumono percentuali di ionicità sempre più elevate e il loro comportamento sfuma verso quello dei composti ionici.

Pertanto, per prevedere le proprietà di un dato elemento o composto, occorrerà stabilire se esso si configura abbastanza chiaramente come assimilabile ad uno

dei quattro vertici del tetraedro o se si potrà considerare piuttosto come situazione ibrida, con proprietà intermedie tra due estremi.

In generale, le sostanze considerabili come metalli avranno temperatura di fusione che dipende dalla posizione dell'elemento nella tavola periodica; saranno conduttori di corrente di prima specie (con trasporto di elettroni) sia allo stato solido che liquido; saranno insolubili sia in acqua che in solventi organici; saranno duttili e malleabili; avranno alta densità. I composti ionici avranno densità media (intorno a 2-3 g/cm³ circa), temperature di fusione in genere non inferiori a 6-700°C e spesso molto superiori, saranno solubili in acqua (alcuni di più, altri di meno, ma in generale presenteranno possibilità di interazioni ione-dipolo con l'acqua) e saranno conduttori di corrente di seconda specie (ionici, con trasporto di materia, ossia movimento di ioni all'interno di un campo elettrico) solo allo stato liquido, cioè fusi o sciolti in acqua, saranno rigidi e fragili. I composti molecolari saranno di densità bassa (intorno a 1 g/cm³, come l'acqua), isolanti elettrici, con temperature di fusione non superiori a 2-300°C e spesso anche inferiori alla temperatura ambiente (ossia solidi o liquidi a condizioni ambiente), friabili e con scarsa resistenza meccanica; la loro solubilità in acqua o nei solventi organici dipende dalla loro polarità, ossia dal tipo di forze intermolecolari prevalenti. Infine, i reticoli covalenti sono sostanze molto dure e resistenti, ma fragili e rigide, con temperature di fusione molto alte (> 1500°C) che li rendono materiali refrattari; non conducono corrente, con l'eccezione della grafite, che è un conduttore di prima specie come i metalli; hanno media densità, simile a quella dei composti ionici.

Domande e Problemi

7.1 - Il bromuro di alluminio, AlBr_3 , fonde poco al di sotto di 100°C . Collocarlo all'interno del tetraedro di Fig.7.11, specificando a quale categoria di composti è più conveniente attribuirlo.

7.2 - Una sostanza incognita è un solido bianco a condizioni ambiente, che fonde a 80°C , non conduce corrente, non si scioglie in acqua. Di quale, fra le seguenti sostanze, potrebbe trattarsi? KCl , Zn , C_{10}H_8 , Al_2O_3 , BH_3 , CH_3OH , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

7.3 - Considerando gli elementi del IV gruppo, discuterne le caratteristiche fisiche e di conducibilità in base al maggiore o minore carattere metallico (si consideri C nella forma diamante).

7.4 - Indicare la formula dei tre composti binari che il cloro può formare, rispettivamente, con gli elementi zinco, carbonio e idrogeno e discutere le caratteristiche fisiche che ci si può aspettare da questi tre composti.

7.5 - Una sostanza incognita si presenta sotto forma di solido bianco, che fonde a circa 800°C e si scioglie facilmente in acqua; la soluzione acquosa così ottenuta conduce corrente. Quale, fra le seguenti sostanze, è la sostanza incognita? $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosio), NaCl , SiO_2 , N_2O_4 . Spiegare in breve il motivo della scelta.

