

Comprende

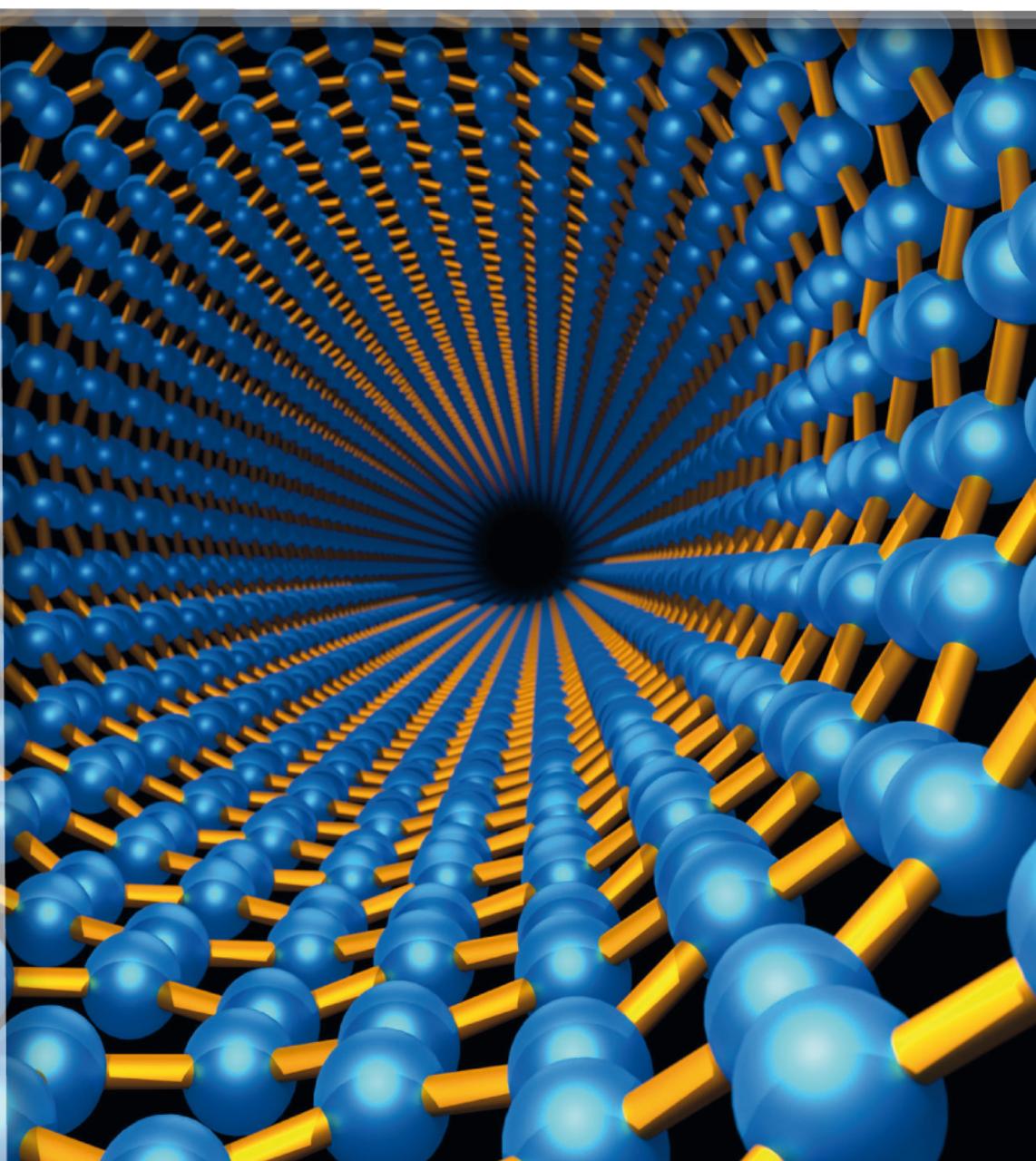
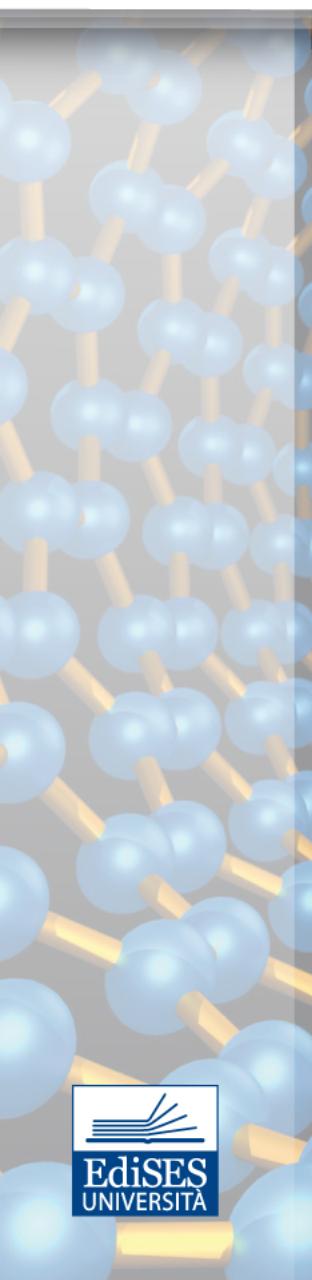


versione **Ebook**  
e **Software**  
di simulazione



R. Bertani • M. Dettin • M. Mozzon • P. Sgarbossa

# Fondamenti di Chimica per le Tecnologie





# Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**  
e si **adatta** alle dimensioni  
del **tuoi lettore!**



▼  
COLLEGATI AL SITO  
**EDISESUNIVERSITA.IT**

▼  
ACCEDI AL  
**MATERIALE DIDATTICO**

▼  
SEGUI LE  
**ISTRUZIONI**

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edisesuniversita.it** e attivare la tua **area riservata**. Potrai accedere alla **versione digitale** del testo e a ulteriore **materiale didattico**.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie

Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.  
L'accesso al materiale didattico sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edisesuniversita.it** e segui queste semplici istruzioni

▼  
**Se sei registrato al sito**

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

▼  
**Se non sei già registrato al sito**

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito o autenticati tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edisesuniversita.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*



Ulteriori materiali e strumenti didattici sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere a:

- **Ebook:** versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire.
- **Software di simulazione:** un vastissimo database di quesiti a risposta multipla per effettuare esercitazioni sull'**intero programma** o su **argomenti specifici**.
- **Tavola periodica interattiva:** tavola periodica che consente di conoscere in dettaglio le proprietà degli elementi con un clic.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**

# FONDAMENTI DI CHIMICA PER LE TECNOLOGIE

BERTANI ROBERTA

DETTIN MONICA

MOZZON MIRTO

SGARBOSSA PAOLO

*Università degli Studi di Padova  
Dipartimento di Ingegneria industriale*



**Fondamenti di chimica per le tecnologie**

Bertani Roberta, Dettin Monica, Mozzon Mirto, Sgarbossa Paolo

Copyright © 2020 Edises Università S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2024 2023 2022 2021 2020

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

*A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume o di parte di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

*Progetto grafico e fotocomposizione:*

doma book di Massimo Di Grazia – Napoli

*Stampato presso la*

Tipografia Sograte S.r.l. – Zona Ind. Regnano – Città di Castello (PG)

*Per conto della*

Edises Università S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

Tel. 0817441706/07 Fax 0817441705

[www.edisesuniversita.it](http://www.edisesuniversita.it)    [info@edisesuniversita.it](mailto:info@edisesuniversita.it)

ISBN 978 88 3623 006 8

# PREFAZIONE

Uno studente appena iscritto all'Università si trova ad affrontare, probabilmente per la prima volta, dei corsi che richiedono un'attenzione, uno studio ed un impegno costanti, nei quali viene trattato un programma notevole in un tempo relativamente breve: il semestre. Gli insegnamenti di chimica dei corsi di laurea triennale in Ingegneria, ai quali si rivolge il nostro testo, si svolgono quasi esclusivamente al primo anno, periodo nel quale lo studente si sta ancora orientando nella didattica universitaria. Non dimentichiamo poi che la chimica, tra tutte le scienze di base quali la matematica e la fisica, viene trattata nella scuola superiore in modo molto diversificato a seconda dell'istituto di provenienza. Per tali ragioni, gli autori hanno voluto concepire un testo facilmente fruibile e comprensibile che potesse accompagnare e aiutare lo studente nello studio sistematico della materia, e si sono impegnati a presentare tutti gli argomenti in modo completo, puntando sulla massima chiarezza espositiva. L'opera è stata ideata in modo originale per dare una visione unitaria e coerente della materia, mettendo in evidenza tutti gli aspetti della chimica che stanno alla base delle tecnologie e dell'ingegneria. La presenza di approfondimenti, esempi ed esercizi svolti permette, senza appesantire la trattazione generale del capitolo, di sviluppare alcuni contenuti, acquisirli in modo autonomo e di apprenderne l'applicazione. Abbiamo voluto proporre agli studenti uno strumento di facile consultazione che, dopo l'utilizzo nello studio e nella preparazione dell'esame, potesse rappresentare un utile riferimento anche negli anni successivi, per chiarire qualsiasi dubbio riguardante la chimica.

Tenendo conto della varietà dei corsi di laurea in ingegneria offerti dagli atenei italiani, il nostro vuole essere un testo di fondamenti di chimica comprensivo, versatile e adattabile a qualsiasi sia il programma di chimica affrontato dal docente. Dedicato a tutti gli insegnamenti di chimica, elementi di chimica, chimica generale e inorganica, nei corsi di laurea triennale in ingegneria dell'area industriale e civile (ingegneria chimica e dei materiali, ingegneria civile, ingegneria ambientale, ingegneria meccanica, ingegneria dell'energia, ingegneria aerospaziale, etc.), questo è un testo che può costituire un buon supporto anche allo studio in corsi coerenti della scuola di scienze MMFFNN (chimica, chimica industriale, scienza dei materiali, farmacia, fisica), qualsiasi siano la dimensione e struttura del programma affrontato, anche nel caso si trattino elementi di chimica inorganica e organica.

Ci auguriamo che sia gli studenti che i colleghi docenti apprezzino il risultato del nostro lavoro e restiamo in attesa dei loro eventuali commenti per migliorarlo ulteriormente.

**Gli autori**



# SOMMARIO

1. Introduzione	1
2. La materia e la sua struttura	7
3. La meccanica quantistica – l'equazione di Schröedinger	19
4. La struttura elettronica degli atomi e le proprietà periodiche	47
5. Il legame chimico – proprietà generali e legame ionico	85
6. Il legame covalente	97
7. Il legame metallico e i legami deboli	153
8. Unità di massa atomica, mole, formule chimiche e nomenclatura in chimica inorganica	169
9. Le reazioni chimiche: classificazione, bilanciamento e calcoli stochiometrici	215
10. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato gassoso	253
11. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato liquido	277
12. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato solido	289
13. Le soluzioni liquide	313
14. Termodinamica chimica: le funzioni di stato energia interna ed entalpia	341
15. Termodinamica chimica: le funzioni di stato entropia ed energia libera di Gibbs	367
16. L'equilibrio chimico: equilibrio in fase gassosa	403
17. L'equilibrio chimico: equilibrio in soluzione acquosa	427
18. Equilibri tra fasi diverse: sistemi ad un componente	493
19. Equilibri tra fasi diverse: sistemi a due componenti	511
20. L'elettrochimica: produzione di energia elettrica da processi spontanei	563
21. L'elettrochimica: utilizzare energia elettrica per fare avvenire un processo non spontaneo	597
22. L'elettrochimica applicata	613
23. La cinetica chimica	643
24. La chimica nucleare	669
25. La chimica organica	695
26. La chimica inorganica: blocchi <i>s</i> e <i>p</i>	735
27. La chimica inorganica: blocchi <i>d</i> ed <i>f</i>	829
Appendice: Le grandezze fisiche, le di misura e le cifre significative	855



# INDICE GENERALE

## 1 INTRODUZIONE

1.1 Gli elementi e i materiali in natura . . . . .	2
1.2 La tecnologia e la scienza moderna . . . . .	5

## 2 LA MATERIA E LA SUA STRUTTURA

2.1 Uno sguardo alla storia . . . . .	8
2.2 Le particelle fondamentali dell'atomo . . . . .	8
2.2.1 La scoperta dell'elettrone . . . . .	8
2.2.2 La scoperta del protone . . . . .	10
2.2.3 La scoperta del neutrone . . . . .	11
2.2.4 Principali caratteristiche delle particelle subatomiche . . . . .	11
2.3 I primi modelli atomici . . . . .	11
2.3.1 Il modello atomico di Dalton . . . . .	12
2.3.2 Il modello atomico di Thomson . . . . .	12
2.3.3 Il modello atomico di Rutherford . . . . .	13
2.4 La struttura del nucleo atomico . . . . .	15
2.4.1 I nucleoni, il numero atomico ed il numero di massa . . . . .	15
2.4.2 I nuclidi . . . . .	15
2.4.3 Gli isotopi . . . . .	16

## 3 LA MECCANICA QUANTISTICA – L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

3.1 La crisi della fisica classica . . . . .	20
3.2 Generalità sulle onde elettromagnetiche . . . . .	20
3.3 La teoria ondulatoria di Maxwell . . . . .	20
3.4 La nascita della teoria dei quanti . . . . .	23
3.4.1 Gli elettroni e l'elettromagnetismo classico. La teoria degli elettroni di Lorentz . . . . .	24
3.4.2 Lo spettro di emissione del corpo nero . . . . .	24
3.5 La teoria corpuscolare di Planck . . . . .	27
3.6 Il modello atomico dell'atomo di idrogeno di Bohr-Sommerfeld . . . . .	29
3.6.1 Il primo postulato del modello atomico Bohr . . . . .	29
3.6.2 Il secondo postulato del modello atomico Bohr . . . . .	30
3.7 La critica del modello atomico di Bohr-Sommerfeld . . . . .	32
3.8 Il principio di indeterminazione di Heisenberg . . . . .	33
3.9 L'equazione di De Broglie . . . . .	35
3.10 L'equazione di Schrödinger generale . . . . .	36
3.10.1 L'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari . . . . .	38
A.1 Relazione tra l'intensità media dell'onda $I_{media}$ e l'ampiezza dell'onda elettromagnetica $E_{max}$ . . . . .	40
A.2 Il corpo nero . . . . .	40

A.3	La legge di distribuzione di Plank . . . . .	40
A.4	Le grandezze scalari e le grandezze vettoriali . . . . .	41
A.5	Equazione non lineare, equazione differenziale ed equazione differenziale alle derivate parziali . . . . .	42
A.6	La funzione seno: ampiezza, pulsazione, frequenza, periodo . . . . .	43
A.7	L'equazione delle onde di Jean Baptiste Le Rond D'Alembert . . . . .	44
A.8	I calcoli matematici nell'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari . . . . .	44

## **4 LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI E LE PROPRIETÀ PERIODICHE**

4.1	L'equazione di Schrödinger in coordinate cartesiane applicata all'atomo di idrogeno . . . . .	48
4.2	L'equazione di Schrödinger in coordinate polari applicata all'atomo di idrogeno . . . . .	48
	4.2.1 Autovalori, autofunzioni e condizioni al contorno . . . . .	49
4.3	Gli orbitali . . . . .	50
4.4	Le funzioni d'onda orbitali atomici . . . . .	51
	4.4.1 Le espressioni analitiche delle funzioni d'onda . . . . .	52
	4.4.2 La rappresentazione degli orbitali atomici . . . . .	52
4.5	Approfondimenti sulla rappresentazione con le superfici di equiprobabilità degli orbitali atomici <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i> e <i>f</i> . . . . .	56
	4.5.1 Gli orbitali atomici di tipo <i>s</i> . . . . .	56
	4.5.2 Gli orbitali atomici di tipo <i>p</i> . . . . .	57
	4.5.3 Gli orbitali atomici di tipo <i>d</i> . . . . .	57
	4.5.4 Gli orbitali atomici di tipo <i>f</i> . . . . .	58
4.6	Gli atomi con più elettroni . . . . .	58
	4.6.1 Il diagramma scissione livelli energetici negli atomi polielettronici . . . . .	61
	4.6.2 Il diagramma successione livelli energetici negli atomi polielettronici . . . . .	63
	4.6.3 Lo spin dell'elettrone e il numero quantico di spin . . . . .	65
	4.6.4 Il principio di esclusione di Pauli . . . . .	66
	4.6.5 La regola della massima molteplicità di Hund . . . . .	66
4.7	Le configurazioni elettroniche degli atomi . . . . .	67
	4.7.1 Gli elettroni interni e le configurazioni elettroniche abbreviate . . . . .	69
	4.7.2 Alcune configurazioni elettroniche inattese . . . . .	70
	4.7.3 Gli elettroni di valenza . . . . .	71
4.8	La tavola periodica di Mendeleev. Cenni storici . . . . .	72
	4.8.1 I periodi . . . . .	72
	4.8.2 I gruppi . . . . .	73
	4.8.3 I blocchi . . . . .	74
	4.8.4 La legge periodica . . . . .	76
4.9	Le proprietà periodiche degli elementi . . . . .	76
	4.9.1 Il raggio atomico . . . . .	77
	4.9.2 L'energia di ionizzazione . . . . .	78
	4.9.3 L'energia di affinità elettronica . . . . .	80
	4.9.4 L'elettronegatività . . . . .	81
	4.9.5 Il carattere metallico . . . . .	81
A.9	I sistemi di coordinate cartesiane e polari . . . . .	83
A.10	I valori di elettronegatività secondo Pauling . . . . .	83

<b>5</b>	<b>IL LEGAME CHIMICO – PROPRIETÀ GENERALI E LEGAME IONICO</b>	
5.1	Il legame chimico . . . . .	86
5.2	I parametri della struttura molecolare . . . . .	86
5.2.1	L'energia di legame . . . . .	86
5.2.2	La lunghezza di legame . . . . .	87
5.2.3	L'angolo di legame . . . . .	87
5.3	I simboli di Lewis . . . . .	87
5.4	La classificazione dei legami chimici . . . . .	88
5.5	Il legame ionico . . . . .	88
5.5.1	Generalità . . . . .	88
5.5.2	La regola dell'ottetto nel legame ionico . . . . .	89
5.5.3	La teoria di Lewis sul legame ionico . . . . .	89
5.5.4	I fattori coinvolti nel legame ionico . . . . .	90
5.5.5	Il ciclo di Born-Haber . . . . .	92
5.5.6	La valenza ionica . . . . .	93
<b>6</b>	<b>IL LEGAME COVALENTE</b>	
6.1	Introduzione . . . . .	98
6.2	La teoria di Lewis nel legame covalente . . . . .	98
6.2.1	I legami singoli . . . . .	98
6.2.2	I legami multipli . . . . .	99
6.2.3	Il legame covalente omopolare . . . . .	99
6.2.4	Il legame covalente polare . . . . .	100
6.2.5	Il legame covalente dativo o di coordinazione . . . . .	101
6.2.6	La valenza covalente . . . . .	101
6.2.7	La regola dell'ottetto nel legame covalente . . . . .	101
6.2.8	Le eccezioni alla regola dell'ottetto . . . . .	102
6.2.9	Le formule di struttura (o formule di Lewis) . . . . .	103
6.3	La teoria del legame di valenza . . . . .	103
6.3.1	Il criterio della massima sovrapposizione degli orbitali atomici . . . . .	104
6.3.2	La molecola di H <sub>2</sub> nella teoria del legame di valenza . . . . .	106
6.3.3	Gli spin antiparalleli nella molecola di H <sub>2</sub> : trattazione di Heitler e London . . . . .	106
6.3.4	La molecola di N <sub>2</sub> nella teoria del legame di valenza . . . . .	108
6.3.5	I legami di tipo σ e π . . . . .	109
6.3.6	Il legame covalente dativo nella teoria del legame di valenza . . . . .	109
6.4	Lo stato di valenza degli atomi . . . . .	110
6.5	Lo stato di ibridazione degli atomi . . . . .	113
6.5.1	L'ibridazione tra orbitali s e orbitali p . . . . .	114
6.5.2	L'ibridazione in cui intervengono orbitali d . . . . .	122
6.6	Il concetto di risonanza nella teoria del legame di valenza . . . . .	123
6.7	La forma e la polarità delle molecole . . . . .	125
6.7.1	La teoria VSEPR . . . . .	126
6.7.2	Determinazione della geometria di una molecola attraverso la teoria VSEPR . . . . .	129
6.7.3	La polarità delle molecole . . . . .	133
6.8	La teoria degli orbitali molecolari . . . . .	136
6.8.1	Il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO) . . . . .	138

6.8.2	Gli orbitali molecolari nelle molecole .....	140
6.8.3	Gli orbitali molecolari di tipo $\sigma$ e $\sigma^*$ .....	143
6.8.4	Gli orbitali molecolari di tipo $\pi$ e $\pi^*$ .....	144
6.9	I diagrammi dei livelli energetici nelle molecole .....	145
6.10	La configurazione elettronica nelle molecole .....	149
6.11	L'ordine di legame nelle molecole .....	150
6.12	Le proprietà magnetiche nelle molecole .....	151

## 7 IL LEGAME METALLICO E I LEGAMI DEBOLI

7.1	Il legame metallico .....	154
7.2	Le funzioni d'onda di Bloch .....	155
7.2.1	La teoria delle bande .....	156
7.2.2	I livelli di energia degli orbitali molecolari in un cristallo .....	156
7.2.3	Il diagramma energia contro distanza internucleare per gli orbitali molecolari in un cristallo .....	157
7.3	Le proprietà metalliche .....	160
7.3.1	La lucentezza nei metalli .....	160
7.3.2	La malleabilità e la duttilità nei metalli .....	160
7.3.3	La conduzione elettrica nei metalli .....	160
7.4	I legami deboli .....	165
7.4.1	Il legame a idrogeno .....	165
7.4.2	I legami dipolari .....	166

## 8 UNITÀ DI MASSA ATOMICA, MOLE, FORMULE CHIMICHE E NOMENCLATURA IN CHIMICA INORGANICA

8.1	La massa di un atomo: la massa atomica assoluta, l'unità di massa atomica, la massa atomica relativa .....	170
8.1.1	La massa di un elemento: la massa atomica media (peso atomico) .....	170
8.1.2	La massa di una molecola: la massa molecolare (peso molecolare) .....	173
8.2	La mole e il numero di Avogadro .....	173
8.3	La massa di una mole: la massa molare .....	174
8.3.1	Il numero di moli .....	175
8.4	Le formule chimiche .....	176
8.4.1	Le formule minime e le formule molecolari .....	177
8.5	Le formule di struttura elettroniche o formule di Lewis .....	182
8.5.1	Come si scrivono le formule di struttura di Lewis dei composti .....	182
8.5.2	La carica formale degli atomi nei composti .....	185
8.6	Gli elementi e i composti .....	189
8.6.1	Il significato dei simboli e delle formule chimiche .....	190
8.7	Il numero di ossidazione .....	190
8.7.1	La determinazione del <i>no</i> degli elementi nei loro composti facendo uso della formula di struttura e dei valori elettronegatività .....	191
8.7.2	La determinazione del <i>no</i> degli elementi nei loro composti facendo uso delle regole empiriche .....	193
8.8	La nomenclatura nella chimica inorganica .....	197
8.8.1	Nomenclatura e costruzione della formula chimica dei composti inorganici .....	198
8.8.2	I composti binari degli elementi con l'ossigeno .....	198

8.8.3	I composti binari degli elementi con l'idrogeno .....	201
8.8.4	Gli idrossidi (basi) .....	203
8.8.5	Gli ioni positivi (cationi) .....	203
8.8.6	Gli acidi ossigenati (ossoacidi) .....	204
8.8.7	Gli ioni negativi (anioni) .....	208
8.8.8	I sali .....	209
8.8.9	I tiocomposti: tiosali e tioacidi .....	213
8.8.10	I composti binari tra non metalli .....	213
8.8.11	I radicali .....	213

**9****LE REAZIONI CHIMICHE: CLASSIFICAZIONE, BILANCIAMENTO E CALCOLI STECHIOMETRICI**

9.1	La rappresentazione delle equazioni chimiche .....	216
9.2	La classificazione delle reazioni chimiche .....	217
9.2.1	Classificazione sulla base della completezza: le reazioni chimiche complete e di equilibrio .....	218
9.2.2	Classificazione sulla base del tipo di reazione: le reazioni chimiche di non-ossidoriduzione e di ossidoriduzione .....	219
9.3	Le reazioni di ossidoriduzione .....	220
9.4	Le reazioni di non-ossidoriduzione .....	221
9.4.1	Le reazioni di metatesi .....	221
9.4.2	Le reazioni di precipitazione .....	224
9.5	Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa .....	224
9.5.1	Regole per la trasformazione nella forma ionica di una reazione scritta in forma molecolare .....	225
9.6	Il bilanciamento delle reazioni chimiche .....	226
9.6.1	Il metodo empirico .....	227
9.6.2	Il metodo algebrico .....	229
9.6.3	Il metodo diretto .....	231
9.6.4	Il metodo delle semireazioni .....	234
9.7	I calcoli stechiometrici .....	243
9.7.1	Il rapporto molare in una reazione chimica .....	243
9.7.2	Il reagente limitante in una reazione chimica .....	245
9.7.3	Il rendimento in una reazione chimica .....	246
9.7.4	La purezza delle sostanze in una reazione chimica .....	248
A.11	Elettroliti forti, elettroliti deboli e non elettroliti .....	250
A.12	Ulteriori considerazioni nel passaggio dalla forma molecolare alla forma ionica di una reazione chimica .....	250

**10****GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LO STATO GASSOSO**

10.1	Gli stati di aggregazione della materia .....	254
10.2	Il gas ideale o perfetto .....	255
10.2.1	Equazione di stato dei gas ideali .....	256
10.2.2	La legge di Boyle .....	259
10.2.3	La prima legge di Gay-Lussac .....	259
10.2.4	La seconda legge di Gay-Lussac .....	260
10.2.5	La legge di Avogadro .....	261

10.2.6	La densità di un gas ideale . . . . .	262
10.2.7	La legge di Dalton . . . . .	262
10.2.8	La teoria cinetica molecolare dei gas . . . . .	264
10.2.9	Distribuzione delle velocità molecolari . . . . .	266
10.3	Equazione di stato dei gas reali . . . . .	267
10.3.1	I gas reali . . . . .	268
10.3.2	La liquefazione dei gas reali . . . . .	272
10.3.3	Il problema della respirazione in alta montagna o in immersione . . . . .	274

## 11 GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LO STATO LIQUIDO

11.1	I passaggi di fase di aggregazione della materia: solido → liquido e liquido → vapore . . . . .	278
11.1.1	Interpretazione su scala macroscopica . . . . .	278
11.1.2	Interpretazione su scala molecolare . . . . .	279
11.2	Lo stato liquido . . . . .	279
11.2.1	La viscosità . . . . .	280
11.2.2	La tensione superficiale . . . . .	283
11.2.3	La tensione di vapore di un liquido puro . . . . .	284

## 12 GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LO STATO SOLIDO

12.1	Proprietà macroscopiche dei solidi. I solidi amorfi . . . . .	290
12.2	I solidi cristallini . . . . .	290
12.2.1	Tipi di solidi cristallini . . . . .	291
12.2.2	Determinazione della struttura cristallina . . . . .	296
12.2.3	I reticolati cristallini . . . . .	298
12.2.4	Strutture cristalline e composti chimici . . . . .	303
12.2.5	Interstizi tetraedrici e ottaedrici . . . . .	306
12.2.6	I difetti nelle strutture cristalline . . . . .	309

## 13 LE SOLUZIONI LIQUIDE

13.1	Le soluzioni e i modi di esprimere le composizioni . . . . .	314
13.1.1	La frazione ponderale . . . . .	314
13.1.2	La frazione ponderale percentuale . . . . .	314
13.1.3	La frazione molare . . . . .	315
13.1.4	La frazione molare percentuale . . . . .	316
13.1.5	La concentrazione molare (o molarità) . . . . .	316
13.1.6	La concentrazione in grammi/litro . . . . .	317
13.1.7	La concentrazione molale (o molalità) . . . . .	318
13.1.8	La concentrazione normale (o normalità) . . . . .	318
13.2	Le basi dell'analisi chimica quantitativa . . . . .	320
13.2.1	Analisi gravimetrica . . . . .	320
13.2.2	Analisi volumetrica . . . . .	320
13.3	La solubilità . . . . .	326
13.3.1	Solvente liquido con soluto gassoso . . . . .	327
13.3.2	Solvente liquido con soluto solido . . . . .	328

13.4	13.3.3 Solvente liquido con soluto liquido . . . . .	330
	Le soluzioni liquide ideali . . . . .	330
	13.4.1 La legge di Raoult . . . . .	332
13.5	Le soluzioni liquide reali . . . . .	335
	13.5.1 La legge di Henry . . . . .	337

## **14 TERMODINAMICA CHIMICA: LE FUNZIONI DI STATO ENERGIA INTERNA ED ENTALPIA**

14.1	Scopo e caratteristiche della termodinamica chimica . . . . .	342
14.2	I sistemi termodinamici . . . . .	342
14.3	Le grandezze estensive e le grandezze intensive . . . . .	343
14.4	Le grandezze funzioni di stato . . . . .	344
14.5	Lo stato di un sistema termodinamico . . . . .	344
	14.5.1 L'equilibrio termodinamico e le trasformazioni termodinamiche. Processi reversibili e processi irreversibili . . . . .	344
14.6	Il calore. Il principio zero della termodinamica . . . . .	345
	14.6.1 Il calore non è una funzione di stato . . . . .	345
14.7	Il lavoro di un sistema termodinamico . . . . .	346
14.8	La convenzione termodinamica sui segni di calore e di lavoro . . . . .	346
14.9	Il lavoro di volume (lavoro meccanico) . . . . .	347
	14.9.1 Il lavoro meccanico non è una funzione di stato . . . . .	348
14.10	L'energia interna in termodinamica . . . . .	349
14.11	Il primo principio della termodinamica . . . . .	349
	14.11.1 La funzione di stato energia interna . . . . .	351
	14.11.2 Formulazione matematica del primo principio della termodinamica . . . . .	351
14.12	La funzione di stato entalpia . . . . .	352
	14.12.1 La relazione tra il calore scambiato a pressione costante $Q_p$ e il calore scambiato a volume costante $Q_v$ . . . . .	354
14.13	Capacità termica media e capacità termica effettiva . . . . .	355
	14.13.1 Calore specifico e calore molare . . . . .	355
14.14	La misura sperimentale del calore di reazione: il calorimetro . . . . .	356
14.15	La termochimica . . . . .	357
	14.15.1 Le equazioni termochimiche . . . . .	357
	14.15.2 Lo stato standard . . . . .	358
	14.15.3 L'entalpia di reazione e l'entalpia standard di reazione . . . . .	359
	14.15.4 L'entalpia molare standard di formazione e l'entalpia molare standard . . . . .	360
14.16	La legge di Hess . . . . .	361
A.13	Il differenziale esatto . . . . .	365
A.14	La natura dell'integrale di un differenziale esatto . . . . .	365

## **15 TERMODINAMICA CHIMICA: LE FUNZIONI DI STATO ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA DI GIBBS**

15.1	Introduzione . . . . .	368
15.2	L'entropia: trattazione attraverso proprietà microscopiche . . . . .	368
	15.2.1 La probabilità termodinamica e la spontaneità . . . . .	368
	15.2.2 La probabilità termodinamica e l'entropia . . . . .	370
15.3	L'entropia: trattazione attraverso proprietà macroscopiche . . . . .	371
	15.3.1 Le macchine termiche . . . . .	371

15.3.2	Il secondo principio della termodinamica nei postulati di Kelvin-Planck e di Clausius . . . . .	372
15.3.3	L'integrale di Clausius e il teorema di Clausius . . . . .	372
<b>15.4</b>	<b>La funzione di stato entropia . . . . .</b>	<b>374</b>
15.4.1	Il calcolo della variazione di entropia . . . . .	376
15.4.2	Trasformazioni in un sistema isolato . . . . .	377
15.4.3	Trasformazioni in un sistema non isolato . . . . .	377
15.4.4	Considerazioni sulla spontaneità di un processo termodinamico . . . . .	378
15.4.5	L'entropia di reazione $\Delta S_{reaz}$ e l'entropia standard di reazione $\Delta S_{reaz}^0$ . . . . .	380
15.4.6	Determinazione sperimentale dell'entropia di una specie chimica . . . . .	381
15.4.7	Il terzo principio della termodinamica . . . . .	381
15.4.8	Le entropie molari assolute $S_i$ e le entropie molari assolute standard $S_i^0$ . . . . .	382
15.4.9	L'equilibrio e le trasformazioni spontanee per un sistema non isolato a temperatura e pressione costante . . . . .	384
<b>15.5</b>	<b>La funzione di stato energia libera di Gibbs . . . . .</b>	<b>386</b>
15.5.1	Considerazioni sulle condizioni termodinamiche di spontaneità di una reazione chimica . . . . .	387
15.5.2	L'energia libera di reazione $\Delta G_{reaz}$ e l'energia libera standard di reazione $\Delta G_{reaz}^0$ . . . . .	389
15.5.3	L'energia libera molare standard di formazione $\Delta G_{f,i}^0$ e l'energia libera molare standard $G_i^0$ . . . . .	390
<b>15.6</b>	<b>Dipendenza dell'energia libera dalla temperatura e dalla pressione . . . . .</b>	<b>394</b>
15.6.1	Soluzioni ideali gassose o liquide . . . . .	395
15.6.2	Soluzioni non ideali gassose o liquide . . . . .	396
15.6.3	I liquidi e i solidi puri . . . . .	397
<b>A.15</b>	<b>Il rendimento di una macchina termica . . . . .</b>	<b>398</b>
<b>A.16</b>	<b>Il teorema di Carnot e il ciclo di Carnot . . . . .</b>	<b>398</b>
<b>A.17</b>	<b>L'uguaglianza di Clausius . . . . .</b>	<b>398</b>
<b>A.18</b>	<b>L'entropia e i cambiamenti di stato . . . . .</b>	<b>399</b>
<b>A.19</b>	<b>Ulteriori considerazioni sulla determinazione sperimentale dell'entropia di una specie chimica . . . . .</b>	<b>399</b>
<b>A.20</b>	<b>Soluzioni liquide ideali o soluzioni diluite . . . . .</b>	<b>400</b>
<b>A.21</b>	<b>Sistemi gassosi non ideali: fugacità e attività. Trattazione di G.N. Lewis . . . . .</b>	<b>401</b>
<b>A.22</b>	<b>Le attività sono parametri adimensionali . . . . .</b>	<b>402</b>

## 16 L'EQUILIBRIO CHIMICO: EQUILIBRIO IN FASE GASSOSA

<b>16.1</b>	<b>L'equilibrio chimico da un punto di vista termodinamico. L'isoterma di reazione di Van't Hoff . . . . .</b>	<b>404</b>
<b>16.2</b>	<b>Le diverse espressioni della costante di equilibrio . . . . .</b>	<b>405</b>
16.2.1	Equilibri chimici in sistemi omogenei . . . . .	406
16.2.2	Equilibri chimici in sistemi eterogenei . . . . .	411
<b>16.3</b>	<b>Reazioni chimiche ed equilibrio . . . . .</b>	<b>412</b>
16.3.1	Il grado di avanzamento della reazione . . . . .	413
16.3.2	Calcolo della composizione di un sistema chimico all'equilibrio . . . . .	415
16.3.3	Calcolo del rendimento massimo di una reazione all'equilibrio . . . . .	417
<b>16.4</b>	<b>Lo spostamento dell'equilibrio . . . . .</b>	<b>420</b>
16.4.1	Effetto della variazione delle quantità dei componenti sulla posizione dell'equilibrio . . . . .	421
16.4.2	Effetto della variazione della pressione sulla posizione dell'equilibrio . . . . .	422

A.23	16.4.3 Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. L'isobara di Van't Hoff. L'isobara di van't Hoff e le costanti di equilibrio $K_P$ e $K_C$ .....	423 426
------	--	------------

## 17 L'EQUILIBRIO CHIMICO: EQUILIBRIO IN SOLUZIONE ACQUOSA

17.1	Introduzione .....	428
17.2	Gli equilibri ionici in soluzione acquosa .....	428
17.2.1	L'equilibrio di dissociazione dell'acqua .....	428
17.3	Le soluzioni neutre, acide e basiche .....	429
17.3.1	Il concetto di $pH$ .....	430
17.4	Gli acidi, le basi e la loro forza .....	430
17.4.1	Gli acidi forti .....	431
17.4.2	Gli acidi deboli .....	431
17.4.3	Le basi forti .....	432
17.4.4	Le basi deboli .....	432
17.4.5	Relazione tra la forza di un acido $K_a$ e la forza della base coniugata $K_b$ .....	434
17.4.6	Acidi e basi poliprotici .....	435
17.4.7	Gli elettroliti anfoteri .....	436
17.5	I sali e la reazione di idrolisi .....	436
17.6	Le soluzioni tampone .....	438
17.6.1	Soluzione tampone formata da un acido (base) debole e dalla sua base (acido) coniugata .....	438
17.6.2	L'azione tamponante .....	439
17.6.3	Ulteriori considerazioni sulle soluzioni tampone .....	440
17.7	Gli indicatori acido-base .....	442
17.8	Il calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio: il procedimento algebrico .....	444
17.8.1	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido forte ..	444
17.8.2	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base forte ..	447
17.8.3	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido debole monoprotico .....	449
17.8.4	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base debole monoprotica .....	455
17.8.5	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un sale .....	459
17.8.6	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una soluzione tampone formata da un acido (o base) monoprotico e dalla sua base (o acido) coniugata .....	469
17.9	Le basi dell'analisi chimica quantitativa volumetrica .....	473
17.9.1	Tipi di analisi volumetriche .....	475
17.9.2	Gli stadi che compongono il processo di titolazione .....	475
17.9.3	Il principio dell'equivalenza applicato all'analisi volumetrica .....	476
17.9.4	Le reazioni di neutralizzazione: acidimetria e alcalimetria .....	477
17.10	Elettroliti solubili ed elettroliti poco solubili .....	478
17.10.1	Il prodotto di solubilità $K_{PS}$ .....	479
17.10.2	La solubilità molare $s$ .....	482
17.10.3	Effetto dello ione a comune sulla solubilità di composti ionici poco solubili .....	484
A.24	Aspetti pratici nell'uso delle soluzioni tampone .....	487
A.25	Effetto del pH sulla solubilità di composti ionici poco solubili .....	489

**18 EQUILIBRI TRA FASI DIVERSE: SISTEMI AD UN COMPONENTE**

<b>18.1</b>	Sistemi chimici omogenei ed eterogenei . . . . .	494
18.1.1	Le fasi di un sistema, $F$ . . . . .	494
18.1.2	I componenti totali di un sistema, $C$ . . . . .	495
18.1.3	I componenti indipendenti di un sistema, $C'$ . . . . .	495
18.1.4	Le variabili fisiche e le variabili chimiche di un sistema . . . . .	496
18.1.5	La varianza o grado di libertà di un sistema, $v$ . . . . .	497
<b>18.2</b>	La regola delle fasi . . . . .	497
<b>18.3</b>	L'equazione di Clausius-Clapeyron . . . . .	501
<b>18.4</b>	Applicazione dell'equazione di Clausius-Clapeyron agli equilibri di fase ad un componente . . . . .	503
18.4.1	Equilibri tra le fasi liquida-vapore e le fasi solida-vapore . . . . .	503
18.4.2	Equilibri tra le fasi solida-liquida e le fasi solido I-solido II . . . . .	505
<b>18.5</b>	Diagrammi di fase per i sistemi ad un componente . . . . .	506
18.5.1	Diagramma di fase dell'acqua . . . . .	506
18.5.2	Interpretazione del diagramma di fase dell'acqua applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron . . . . .	507
18.5.3	Interpretazione del diagramma di fase dell'acqua applicando la regola delle fasi . . . . .	508
18.5.4	Diagramma di fase dell'anidride carbonica . . . . .	508

**19 EQUILIBRI TRA FASI DIVERSE: SISTEMI A DUE COMPONENTI**

<b>19.1</b>	Le soluzioni liquide, solide e gassose . . . . .	512
<b>19.2</b>	Le proprietà colligative . . . . .	512
19.2.1	L'abbassamento relativo della pressione di vapore di una soluzione . . . . .	513
19.2.2	Innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione (ebullioscopia) ed abbassamento del punto di solidificazione di una soluzione (crioscopia) . . . . .	514
19.2.3	La pressione osmotica . . . . .	518
<b>19.3</b>	Diagrammi di fase per il sistema solido-liquido . . . . .	522
19.3.1	Analisi termica . . . . .	524
19.3.2	Le leghe metalliche . . . . .	527
<b>19.4</b>	La natura delle fasi speciali derivabili da una fusione di sistemi a due componenti . . . . .	527
19.4.1	Le soluzioni solide (o cristalli misti) . . . . .	527
19.4.2	I composti intermetallici . . . . .	530
19.4.3	I composti interstiziali . . . . .	531
<b>19.5</b>	Diagrammi di fase con completa miscibilità allo stato liquido e completa immiscibilità allo stato solido . . . . .	531
19.5.1	La miscela eutettica . . . . .	531
19.5.2	La formazione dei composti intermetallici . . . . .	533
<b>19.6</b>	Diagrammi di fase con completa miscibilità allo stato liquido e completa miscibilità allo stato solido . . . . .	536
19.6.1	La formazione delle soluzioni solide (cristalli misti) . . . . .	536
<b>19.7</b>	Diagrammi di fase con lacune di miscibilità nello stato solido . . . . .	538
19.7.1	La lacuna di miscibilità non si estende fino al campo di esistenza della fase liquida . . . . .	538
19.7.2	La lacuna di miscibilità si estende fino al campo di esistenza della fase liquida . . . . .	539
<b>19.8</b>	Sistemi liquido-vapore di miscele ideali e non ideali di due liquidi completamente miscibili . . . . .	542
19.8.1	Diagrammi di fase isotermi . . . . .	542
19.8.2	Diagrammi di fase isobari . . . . .	546

19.8.3	Lacune di miscibilità nello stato liquido: miscele binarie di liquidi solo parzialmente miscibili . . . . .	547
A.26	Abbassamento crioscopico di una soluzione: formazione di una soluzione solida . . . . .	552
A.27	Effetti della dissociazione dei soluti sulle proprietà colligative. Il coefficiente di Van't Hoff . . . . .	552
A.28	Considerazioni nei sistemi di due componenti completamente miscibili sia in fase liquida sia in fase solida: la cristallizzazione frazionata . . . . .	553
A.29	Diagrammi di fase solido-soluzione nei sistemi a due componenti . . . . .	554
A.30	Diagramma di fase ferro–carbonio . . . . .	556
A.31	Considerazioni sulla distribuzione quantitativa della miscela binaria tra due fasi condensate e tra fase condensata e fase vapore: la regola della leva . . . . .	557
A.32	Considerazioni sulla composizione del vapore in equilibrio con la soluzione alla temperatura di ebollizione: la regola di Konowaloff . . . . .	559
A.33	Considerazioni sui sistemi liquido-vapore di miscele binarie di due liquidi completamente miscibili: la distillazione frazionata . . . . .	560

## **20 L'ELETTROCHIMICA: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA PROCESSI SPONTANEI**

20.1	Introduzione . . . . .	564
20.2	Le celle galvaniche . . . . .	564
20.2.1	Decorso chimico dei processi ossidoriduttivi . . . . .	564
20.2.2	Decorso elettrochimico dei processi ossidoriduttivi . . . . .	565
20.2.3	Il potenziale assoluto di un semielemento . . . . .	566
20.3	La realizzazione ed il funzionamento di una pila chimica . . . . .	568
20.3.1	Considerazioni sul setto poroso e sul ponte salino . . . . .	570
20.4	Tipi di semielementi . . . . .	571
20.4.1	Rappresentazione schematica IUPAC di un semielemento e di una pila . . . . .	572
20.5	La forza elettromotrice di una pila . . . . .	573
20.6	Aspetti termodinamici in elettrochimica: energia libera, lavoro utile e lavoro elettrico . . . . .	573
20.6.1	Relazione tra energia libera e lavoro utile . . . . .	574
20.6.2	Relazione tra energia libera e lavoro elettrico . . . . .	575
20.7	L'equazione di Nernst per una pila . . . . .	576
20.7.1	L'equazione di Nernst per un semielemento . . . . .	578
20.8	Semielementi di riferimento: l'elettrodo standard a idrogeno . . . . .	580
20.9	Determinazione del potenziale standard di un semielemento. La serie elettrochimica dei potenziali standard . . . . .	580
20.9.1	La previsione dello svolgimento qualitativo di una reazione redox . . . . .	584
20.10	Il calcolo teorico della fem di una pila . . . . .	585
20.11	Le pile fisiche (pile di concentrazione) . . . . .	588
20.11.1	Le pile di concentrazione ottenute attraverso un processo di diluizione di una soluzione . . . . .	588
20.11.2	Le pile di concentrazione ottenute attraverso un processo di espansione di un gas . . . . .	590
A.34	Pile di riferimento. La pila Weston . . . . .	592
A.35	La determinazione pratica della fem di una pila. Il circuito potenziometrico . . . . .	592
A.36	Relazione tra energia libera e lavoro utile . . . . .	593
A.37	Una pila di concentrazione: la pila a espansione di gas ossigeno . . . . .	595

<b>21</b>	<b>L'ELETTROCHIMICA: UTILIZZARE ENERGIA ELETTRICA PER FARE AVVENIRE UN PROCESSO NON SPONTANEO</b>	
21.1	Introduzione . . . . .	598
21.2	Il processo di elettrolisi e le celle elettrolitiche . . . . .	598
21.2.1	Il passaggio della corrente elettrica nei conduttori di prima e seconda classe . . . . .	599
21.2.2	Il potenziale di decomposizione, $V_d$ . . . . .	599
21.2.3	Il potenziale termodinamico di decomposizione, $E_d$ . . . . .	601
21.2.4	La sovratensione, $\eta$ . . . . .	603
21.2.5	La resistenza ohmica dell'elettrolita, $R_i$ / . . . . .	604
21.2.6	La tensione effettiva di elettrolisi, $V_{eff}$ . . . . .	605
21.3	Previsione delle specie chimiche che per prime si ossidano o si riducono agli elettrodi . . . . .	605
21.4	Le leggi di Faraday . . . . .	608
21.5	Il rendimento di corrente . . . . .	610
<b>22</b>	<b>L'ELETTROCHIMICA APPLICATA</b>	
22.1	Introduzione . . . . .	614
22.2	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che realizzano le celle galvaniche . . . . .	614
22.2.1	Una pila storica: la pila Daniell . . . . .	614
22.2.2	Le pile a secco . . . . .	616
22.2.3	Gli accumulatori . . . . .	619
22.2.4	Le pile a combustibile . . . . .	623
22.3	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che impiegano celle elettrolitiche . . . . .	625
22.3.1	Il processo di elettrolisi dell'acqua . . . . .	625
22.3.2	La purificazione elettrolitica del rame . . . . .	627
22.3.3	La produzione dell'alluminio per via elettrolitica . . . . .	630
22.3.4	L'elettrodepositazione . . . . .	631
22.4	I processi di corrosione dei metalli . . . . .	632
22.4.1	La classificazione dei processi di corrosione . . . . .	632
22.4.2	La corrosione elettrochimica . . . . .	633
22.4.3	Eterogeneità interna al sistema della fase solida . . . . .	633
22.4.4	La passivazione dei metalli . . . . .	635
22.4.5	Eterogeneità interna al sistema della fase liquida circostante . . . . .	636
22.4.6	Eterogeneità esterna al sistema: la corrosione elettrolitica . . . . .	639
22.5	Protezione contro la corrosione . . . . .	640
A.38	La corrosione dei metalli e l'ambiente di reazione . . . . .	642
<b>23</b>	<b>LA CINETICA CHIMICA</b>	
23.1	Introduzione . . . . .	644
23.2	Velocità di reazione . . . . .	644
23.2.1	Espressioni della velocità di reazione ed equazioni cinetiche . . . . .	646
23.2.2	Determinazione sperimentale dell'ordine di reazione . . . . .	647
23.2.3	Reazioni di primo ordine . . . . .	649
23.2.4	Reazioni di secondo ordine . . . . .	651
23.3	Meccanismo di reazione . . . . .	653
23.3.1	Meccanismi semplici: stadi elementari e complesso attivato . . . . .	653
23.3.2	Meccanismi complessi: intermedi di reazione . . . . .	654

<b>23.4</b>	Effetto della temperatura sulla velocità di reazione: equazione di Arrhenius e cenni di teoria delle collisioni . . . . .	656
<b>23.5</b>	Catalisi e catalizzatori . . . . .	661
23.5.1	Attività e selettività di un catalizzatore . . . . .	663
23.5.2	Catalisi omogenea, eterogenea ed enzimatica . . . . .	664

## **24 LA CHIMICA NUCLEARE**

<b>24.1</b>	Le dimensioni del nucleo e dell'atomo . . . . .	670
<b>24.2</b>	Nuclidi stabili e nuclidi radioattivi . . . . .	671
<b>24.3</b>	Difetto di massa ed energia di legame nucleare . . . . .	674
<b>24.4</b>	Tipi di decadimento radioattivo e legge del decadimento radioattivo . . . . .	675
24.4.1	Decadimento $\alpha$ . . . . .	675
24.4.2	Decadimento $\beta$ . . . . .	677
24.4.3	Decadimento $\gamma$ . . . . .	678
24.4.4	Cattura elettronica . . . . .	678
<b>24.5</b>	La cinetica del decadimento radioattivo . . . . .	679
<b>24.6</b>	Misura della radioattività . . . . .	681
<b>24.7</b>	Radioattività naturale . . . . .	682
<b>24.8</b>	Energia dalle reazioni nucleari: il processo di fissione . . . . .	685
24.8.1	Le centrali nucleari a fissione . . . . .	686
<b>24.9</b>	Energia dalle reazioni nucleari: il processo di fusione . . . . .	689
<b>24.10</b>	Le armi nucleari . . . . .	691
<b>24.11</b>	Effetti delle radiazioni sugli organismi viventi e applicazioni in medicina . . . . .	692
<b>24.12</b>	Altre applicazioni della radioattività . . . . .	693

## **25 LA CHIMICA ORGANICA**

<b>25.1</b>	La chimica del carbonio . . . . .	696
<b>25.2</b>	Idrocarburi . . . . .	696
25.2.1	Alcani . . . . .	697
25.2.2	Cicloalcani . . . . .	703
25.2.3	Alcheni . . . . .	704
25.2.4	Alchini . . . . .	707
25.2.5	Idrocarburi aromatici: il benzene . . . . .	708
<b>25.3</b>	Alogenuri alchilici e arilici . . . . .	712
<b>25.4</b>	Alcoli . . . . .	713
<b>25.5</b>	Eteri . . . . .	715
<b>25.6</b>	Composti carbonilici . . . . .	715
25.6.1	Aldeidi . . . . .	715
25.6.2	Chetoni . . . . .	716
25.6.3	Acidi carbossilici . . . . .	717
25.6.4	Esteri . . . . .	718
25.6.5	Ammidi . . . . .	720
<b>25.7</b>	Ammine . . . . .	720
<b>25.8</b>	Stereoisomeria . . . . .	722
<b>25.9</b>	Polimeri sintetici . . . . .	723
25.9.1	Polimeri a crescita di catena . . . . .	723

25.9.2	Gomma naturale e sintetica . . . . .	729
25.9.3	Polimeri di condensazione . . . . .	730
25.9.4	Struttura e proprietà dei polimeri . . . . .	733

## 26 LA CHIMICA INORGANICA: BLOCCHI s E p

26.1	Introduzione . . . . .	736
26.2	L'idrogeno . . . . .	736
26.2.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	736
26.2.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	737
26.2.3	Preparazione . . . . .	737
26.2.4	Reattività . . . . .	739
26.2.5	Composti . . . . .	740
26.2.6	Applicazioni . . . . .	742
26.3	Gli elementi del gruppo 1. I metalli alcalini . . . . .	742
26.3.1	Proprietà chimiche e fisiche . . . . .	743
26.3.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	744
26.3.3	Preparazione . . . . .	744
26.3.4	Reattività . . . . .	746
26.3.5	Composti . . . . .	747
26.3.6	Applicazioni . . . . .	748
26.4	Gli elementi del gruppo 2. I metalli alcalino-terrosi . . . . .	749
26.4.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	750
26.4.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	751
26.4.3	Preparazione . . . . .	751
26.4.4	Reattività . . . . .	753
26.4.5	Composti . . . . .	755
26.4.6	Applicazioni . . . . .	756
26.5	Gli elementi del gruppo 13 . . . . .	757
26.5.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	758
26.5.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	759
26.5.3	Preparazione . . . . .	760
26.5.4	Reattività . . . . .	761
26.5.5	Composti . . . . .	763
26.5.6	Applicazioni . . . . .	766
26.6	Gli elementi del gruppo 14 . . . . .	767
26.6.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	767
26.6.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	769
26.6.3	Preparazione . . . . .	769
26.6.4	Struttura e allotropia . . . . .	772
26.6.5	Reattività . . . . .	773
26.6.6	Composti inorganici del carbonio . . . . .	774
26.6.7	Altri composti degli elementi del gruppo 14 . . . . .	776
26.7	Gli elementi del gruppo 15 . . . . .	778
26.7.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	780
26.7.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	780
26.7.3	Preparazione . . . . .	780
26.7.4	Struttura e allotropia . . . . .	781

26.7.5	Reattività . . . . .	782
26.7.6	Composti dell'azoto . . . . .	783
26.7.7	Composti del fosforo . . . . .	789
26.7.8	Composti di arsenico, antimonio e bismuto . . . . .	791
<b>26.8</b>	<b>Gli elementi del gruppo 16. I calcogeni. . . . .</b>	<b>792</b>
26.8.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	792
26.8.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	793
26.8.3	Preparazione . . . . .	794
26.8.4	Struttura e allotropia . . . . .	796
26.8.5	Reattività . . . . .	798
26.8.6	Composti . . . . .	799
<b>26.9</b>	<b>Gli elementi del gruppo 17. Gli alogeni. . . . .</b>	<b>805</b>
26.9.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	805
26.9.2	Abbondanza e fonti naturali . . . . .	807
26.9.3	Preparazione . . . . .	807
26.9.4	Reattività . . . . .	811
26.9.5	Composti . . . . .	812
<b>26.10</b>	<b>Gli elementi del gruppo 18. I gas nobili. . . . .</b>	<b>820</b>
26.10.1	Scoperta . . . . .	820
26.10.2	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	820
26.10.3	Abbondanza, fonti naturali e produzione . . . . .	822
26.10.4	Reattività . . . . .	822
26.10.5	Composti . . . . .	822
26.10.6	Applicazioni. . . . .	823
<b>A.39</b>	<b>Il perossido di idrogeno (<math>H_2O_2</math>). . . . .</b>	<b>825</b>
<b>A.40</b>	<b>Il processo Solvay. . . . .</b>	<b>826</b>
<b>A.41</b>	<b>Durezza dell'acqua . . . . .</b>	<b>826</b>
<b>A.42</b>	<b>L'ammoniaca . . . . .</b>	<b>827</b>
<b>A.43</b>	<b>La clorazione dell'acqua . . . . .</b>	<b>827</b>

## **27 LA CHIMICA INORGANICA: BLOCCHI *d* ED *f***

<b>27.1</b>	<b>Gli elementi di transizione . . . . .</b>	<b>830</b>
27.1.1	Proprietà chimico-fisiche . . . . .	830
27.1.2	Abbondanza, fonti naturali e produzione . . . . .	833
27.1.3	Reattività . . . . .	833
27.1.4	Applicazioni. . . . .	839
<b>27.2</b>	<b>Alcuni metalli di transizione visti da vicino. . . . .</b>	<b>842</b>
27.2.1	Titanio . . . . .	842
27.2.2	Vanadio . . . . .	844
27.2.3	Cromo . . . . .	845
27.2.4	Manganese . . . . .	846
27.2.5	Ferro. . . . .	848
27.2.6	Rame . . . . .	850
<b>27.3</b>	<b>Gli elementi di transizione interna: lantanidi e attinidi. . . . .</b>	<b>851</b>
27.3.1	Lantanidi . . . . .	851
27.3.2	Gli attinidi . . . . .	853

<b>Appendice</b>	<b>LE GRANDEZZE FISICHE, LE UNITÀ DI MISURA E LE CIFRE SIGNIFICATIVE</b>	855
A.1	Il sistema internazionale di unità di misura.	855
A.2	Alcune grandezze ed unità del sistema internazionale di misura importanti in chimica	859
A.3	Cifre significative e calcoli	861
Indice analitico		865

# 9

## LE REAZIONI CHIMICHE: CLASSIFICAZIONE, BILANCIAMENTO E CALCOLI STECHIOMETRICI



### SOMMARIO

- |   |  |
|---|--|
| <b>9.1</b> La rappresentazione delle equazioni chimiche | <b>9.5</b> Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa |
| <b>9.2</b> La classificazione delle reazioni chimiche   | <b>9.6</b> Il bilanciamento delle reazioni chimiche        |
| <b>9.3</b> Le reazioni di ossidорiduzione               | <b>9.7</b> I calcoli stechiometrici                        |
| <b>9.4</b> Le reazioni di non-ossalidorduzione          |  |

Il primo passo da affrontare quando si inizia lo studio delle reazioni chimiche è quello di prevedere i prodotti di una reazione quando siano noti soltanto i reagenti. La classificazione dei tipi di reazione presentata in questo capitolo è utile a questo riguardo, ma per acquisire disinvolta occorre ulteriore esperienza chimica: dallo studio dei capitoli successivi è possibile ricavare molte risposte riguardanti questo aspetto. Il passo successivo è quello del bilanciamento, vale a dire che nelle reazioni devono essere rispettati i principi fondamentali della conservazione della massa e della carica tra reagenti e prodotti.

Questi due argomenti dovrebbero costituire il capitolo basilare di ogni libro in cui vengono spiegate le nozioni fondamentali della chimica. Non solo si impara a scrivere e a bilanciare le reazioni chimiche, ma anche a capire se, mescolando due o più sostanze, queste reagiscono e, in tal caso, quali prodotti si formano. Una volta che le reazioni sono state scritte e bilanciate si potranno eseguire dei calcoli su di esse, cioè quelli che vengono comunemente chiamati *calcoli chimici* o *calcoli stechiometrici*. Gli aspetti quantitativi delle trasformazioni chimiche vengono studiati da una parte della chimica nota con il nome di *stechiometria* (dal greco στοιχείον “elemento” e μέτρον “misura”). Per operare qualsiasi calcolo è necessario conoscere esattamente quali sostanze partecipano alla reazione e in quali rapporti.

## 9.1 La rappresentazione delle equazioni chimiche

✓ Dato che un'equazione chimica rappresenta con simboli e formule il totale cambiamento chimico che avviene in una reazione chimica, i termini *equazione chimica* e *reazione chimica* in seguito verranno usati indifferentemente.

Le equazioni chimiche rappresentano i cambiamenti che avvengono nelle sostanze (che vengono rappresentate attraverso i simboli e le formule chimiche) durante le reazioni chimiche. Le sostanze che danno luogo a reazioni chimiche possono essere composte di atomi, molecole o ioni. Esse possono essere allo stato gassoso, liquido o solido, oppure in soluzione. L'informazione circa lo stato fisico delle sostanze che partecipano alla reazione è spesso aggiunta all'equazione chimica indicandone gli stati di aggregazione. Ad esempio verranno posti tra parentesi come pedici alle formule delle sostanze o tra parentesi dopo le formule i seguenti simboli:

$$(aq) = \text{in soluzione acquosa} \quad (s) = \text{allo stato solido} \\ (l) = \text{allo stato liquido} \quad (g) = \text{allo stato gassoso}$$

Per quanto riguarda lo stato solido, se necessario, dopo il simbolo *s* si aggiunge l'indicazione dello *stato allotropico* della sostanza. Ad esempio il simbolo *(s, gr)* indica il *solido* nello stato allotropico della *grafite*.

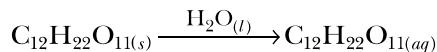
Le specie che in una reazione si trasformano sono dette i *reagenti* e le sostanze prodotte sono dette i *prodotti*. Lo schema generale per scrivere qualsiasi equazione chimica, indicando con *A* e *B* le formule chimiche dei reagenti e con *L* ed *M* quelle dei prodotti, è il seguente:



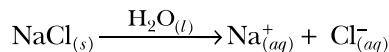
Il segno *+* va letto *reagisce con*, la freccia nel primo schema e le frecce nel secondo indicano *produce* o *forma* e le lettere minuscole che nello schema rappresen-

tato precedono le formule chimiche dei reagenti e dei prodotti, si chiamano *coefficienti stechiometrici di reazione* e esprimono il numero di molecole o di moli con cui la specie considerata partecipa alla reazione.

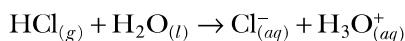
A volte si usano le equazioni chimiche per rappresentare *la dissoluzione* di una sostanza in acqua o in un altro solvente. La presenza del solvente può essere indicata scrivendo la sua formula o nome sopra la freccia come nella seguente espressione in cui del saccarosio solido (zucchero da tavola) diventa saccarosio in soluzione aquosa:



Lo stesso tipo di simboleggatura si usa a volte per indicare *la dissociazione*, quando gli ioni nei composti ionici si dissociano l'uno dall'altro in soluzioni acquose. Ad esempio, la formazione di una soluzione di  $\text{NaCl}_{(s)}$  in acqua, questo viene indicato scrivendo la formula  $\text{H}_2\text{O}$  sopra la freccia come di seguito:



In chimica per la formazione di ioni da un composto si usano i termini *dissociazione* e *ionizzazione*. A tale proposito si ricordi che si usa il termine *dissociazione* per indicare la trasformazione di un composto ionico neutro in ioni positivi e negativi, tramite dissoluzione, generalmente in acqua (vedi sopra reazione del cloruro di sodio). Il termine *ionizzazione* è invece generalmente riservato alla formazione di ioni da un composto molecolare o da atomi neutri. Per esempio, si ha ionizzazione quando del cloruro di idrogeno, un gas, è disiolto in acqua per dare ioni ossonio e ioni cloruro:



Inoltre, come osservato in precedenza, una soluzione di cloruro di idrogeno in acqua è detta acido cloridrico.

## 9.2 La classificazione delle reazioni chimiche

Ci sono molti criteri per classificare le reazioni chimiche. Ad esempio si possono classificare sulla base:

1. della completezza (reazioni complete e reazioni di equilibrio);
2. del tipo di reazione (reazione redox e reazione non redox);
3. del calore ceduto o assorbito (reazioni esotermiche e reazioni endotermiche);
4. della cinetica e del meccanismo (reazioni del primo ordine, del secondo ordine, radicaliche etc.);
5. dello stato di aggregazione delle sostanze in soluzione (eterogenee, omogenee, etc.).

Per ora ci occuperemo solo delle classificazioni descritte nei punti 1 e 2, mentre nei successivi capitoli verranno esaminate le altre classificazioni.

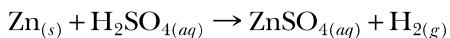
### 9.2.1 Classificazione sulla base della completezza: le reazioni chimiche complete e di equilibrio

È da notare che nelle Equazioni (9.1) e (9.2) i due membri dell'equazione chimica sono legati da una sola freccia se la reazione è considerata procedere completamente nel senso indicato sino alla trasformazione totale di almeno un reagente in prodotti (*reazione completa o quantitativa o irreversibile*) oppure da due frecce, nel caso che la reazione non proceda fino al completamento, raggiungendo in tal caso uno stato di equilibrio caratterizzato, come vedremo nei prossimi capitoli, dalla presenza di determinate quantità dei reagenti iniziali e dei prodotti finali (*reazione di equilibrio o reversibile*). Due esempi pratici serviranno per chiarire ulteriormente questi concetti.

#### **Reazioni irreversibili**

Una reazione chimica si dice completa o irreversibile quando almeno un reagente si trasforma completamente nei prodotti.

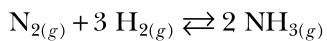
Per esempio, la reazione:



tra lo zinco (Zn) e l'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a dare solfato di zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) e idrogeno ( $\text{H}_2$ ), si svolge fino all'esaurimento di uno dei due reagenti (o di entrambi se sono in rapporti stechiometrici); in altri termini si dice che tale reazione è completamente spostata verso destra, cioè verso i prodotti, o che è irreversibile (cioè può avvenire solo in un senso).

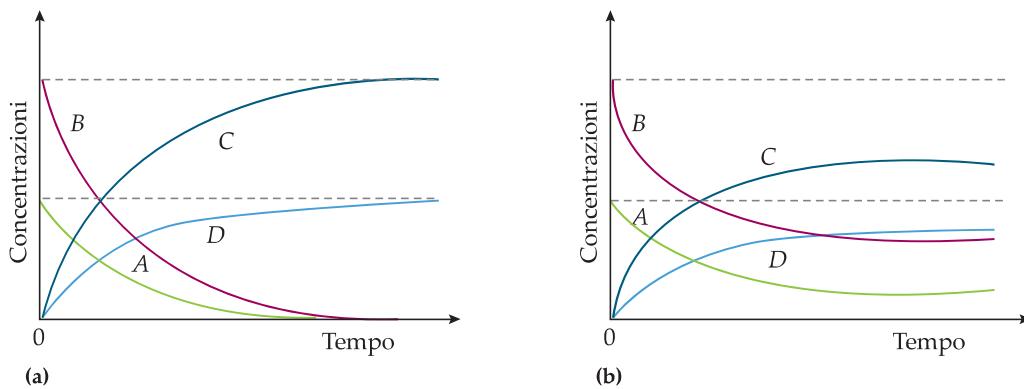
#### **Reazioni reversibili**

Esistono tuttavia molte reazioni che, in date condizioni, sono incomplete: esse cioè non giungono a completamento; per esse accade che la reazione inizia, procede, e arrivati a un certo punto (in quello che chiameremo *equilibrio chimico*) le quantità di prodotti formate non vengono più modificate (aumentate o diminuite) con il passare del tempo perché le ulteriori quantità di prodotti che si formano reagiscono fra di loro per ridare i reagenti di partenza. Si parla in questo caso di reazioni reversibili (cioè possono avvenire in entrambi i sensi). Si definisce pertanto equilibrio chimico *la condizione dinamica* raggiunta da una reazione reversibile, quando la reazione diretta (da sinistra a destra) e la reazione inversa (da destra a sinistra) avvengono contemporaneamente e con la stessa velocità, cioè, nell'unità di tempo, la quantità di reagenti che si trasformano in prodotti è uguale alla quantità di prodotti che si trasformano nei reagenti:



Un esempio di reazione interessata da un equilibrio è quella sopra rappresentata, ossia la sintesi dell'ammoniaca ( $\text{NH}_{3(g)}$ ) a partire dalle sostanze elementari ( $\text{N}_{2(g)}$  e  $\text{H}_{2(g)}$ ).

La **FIGURA 9.1** mostra l'andamento qualitativo della quantità dei reagenti e dei prodotti nel tempo per una generica reazione, come quella

**▲ FIGURA 9.1**

Variazioni delle quantità di reagenti e prodotti per (a) una reazione che va a completezza e (b) una reazione che raggiunge l'equilibrio.

rappresentata dall'Equazione (9.1) o (9.2), partendo da quantità stoichiometriche di reagenti. Nel caso in **FIGURA 9.1a** la reazione va a completezza, mentre nella **FIGURA 9.1b** la reazione raggiunge le condizioni di equilibrio

### 9.2.2 Classificazione sulla base del tipo di reazione: le reazioni chimiche di non-ossidoriduzione e di ossidoriduzione

La varietà delle reazioni chimiche è ampia, e diversi sono i criteri che si potrebbero seguire per tracciarne delle classificazioni, com'era d'uso soprattutto nella chimica tradizionale. Ma spesso queste classificazioni di cui la chimica abbondava sono di scarso rilievo, anche perché non di rado una medesima reazione può essere classificata in categorie diverse, secondo il punto di vista da cui la si considera. Per mettere ordine in tutte queste reazioni, abbiamo bisogno di un sistema per raggruppare le reazioni in classi. Tra le alternative possibili, sceglieremo quella più comunemente usata dai chimici sperimentali, ossia una classificazione molto generale in due soli raggruppamenti:

#### **Reazioni di non-ossidoriduzione**

Reazioni che avvengono senza variazione del *no* degli elementi presenti (nel passaggio dai reagenti ai prodotti)

#### **Reazioni di ossidoriduzione**

Reazioni nelle quali si ha variazione del *no* degli elementi presenti (nel passaggio dai reagenti ai prodotti).

Praticamente tutte le reazioni possono essere raggruppate in queste due classi. Del primo gruppo sono particolarmente importanti le *reazioni acido-base* e le *reazioni di precipitazione*. Del secondo gruppo sono da ricordare le *reazioni di combustione* e in particolare quelle degli idrocarburi che, essendo sostanze formate solamente da carbonio e idrogeno, è facile prevederne i prodotti della reazione con un eccesso di ossigeno poiché formano sempre anidride carbonica e acqua.

Definiremo e illustreremo brevemente ciascuno di questi tipi di reazioni nel seguito di questo capitolo con un ulteriore approfondimento nei capitoli che riguardano gli equilibri ionici in soluzione acquosa (per le reazioni di non ossidoriduzione, Capitolo 17) e nell'elettrochimica (per le reazioni di ossidoriduzione, Capitolo 20).

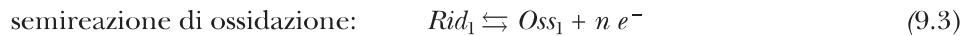
### 9.3 Le reazioni di ossidoriduzione

Sono dette *reazioni di ossidoriduzione* le reazioni che avvengono con trasferimento di elettroni da una specie ad un'altra e sono caratterizzate da variazioni dei numeri di ossidazione di alcuni elementi presenti nei composti che reagiscono.

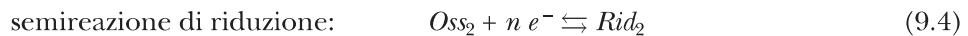
Una specie chimica si dice che si *ossida* quando un elemento che la costituisce aumenta il suo numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti, viceversa si dirà che si *riduce* quando un elemento che la costituisce diminuisce il suo numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti.

Una sostanza è detta *agente riducente* quando comporta la riduzione di un'altra sostanza, cioè quando dona elettroni (l'agente riducente è la specie che si ossida); essa costituisce la *forma ridotta*, simbolo *Rid*, di una *coppia redox*. Una sostanza è detta *agente ossidante* quando fa ossidare un'altra sostanza acquistando elettroni da quest'ultima (l'agente ossidante è la specie che si riduce); essa costituisce la *forma ossidata*, simbolo *Oss*, di una *coppia redox*.

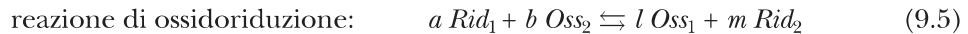
Indicando con *Rid<sub>1</sub>* e *Oss<sub>1</sub>*, rispettivamente la forma ridotta e la forma ossidata della specie chimica 1 e con *n* il numero di elettroni scambiati, si usa il termine di *semireazione di ossidazione* per indicare la reazione in cui una specie chimica si ossida:



In una reazione chimica non può verificarsi né produzione né consumo netto di elettroni; gli elettroni prodotti da una specie chimica 1 che si è ossidata devono perciò essere acquistati da un'altra specie 2 che si riduce. Indicando allora con *Rid<sub>2</sub>* e *Oss<sub>2</sub>*, rispettivamente, la forma ridotta e la forma ossidata della specie 2, si usa il termine di *semireazione di riduzione* per indicare la reazione in cui una specie chimica si riduce:



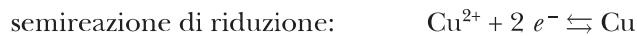
Indicando con *a*, *b*, *l* e *m* i coefficienti stechiometrici delle specie chimiche, una *reazione di ossidoriduzione* rappresenta la reazione globale, somma delle due semireazioni:



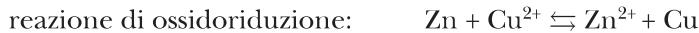
Ad esempio per l'elemento zinco presente nella specie Zn (metallico) nei reagenti e nella specie ZnSO<sub>4</sub> (come Zn<sup>2+</sup>) nei prodotti si ha:



e per l'elemento rame presente nelle specie, ad esempio, CuSO<sub>4</sub> (come Cu<sup>2+</sup>) nei reagenti e Cu (metallico) nei prodotti si ha:



e globalmente:

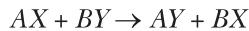


Le specie  $Oss_1/Rid_1$  e  $Oss_2/Rid_2$  dell'Equazione (9.5) costituiscono due *coppie coniugate redox*. Continuando l'esempio, lo zinco, ossidandosi, riduce lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  e agisce da agente riducente;  $\text{Zn}$  è la forma ridotta e  $\text{Zn}^{2+}$  la forma ossidata della coppia redox  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ . Lo ione  $\text{Cu}^{2+}$ , riducendosi, ossida lo zinco e agisce da agente ossidante;  $\text{Cu}^{2+}$  è la forma ossidata e  $\text{Cu}$  la forma ridotta della coppia redox  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

## 9.4 Le reazioni di non-ossidoriduzione

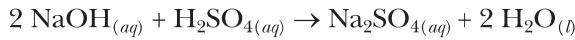
### 9.4.1 Le reazioni di metatesi

In molte reazioni tra due composti in soluzione acquosa gli ioni positivi e negativi "cambiano partner", per formare due nuovi composti, senza cambiare i loro numeri di ossidazione. Queste reazioni sono dette *reazioni di metatesi*. Si possono rappresentare tali reazioni con la seguente equazione generale, dove  $A$  e  $B$  rappresentano ioni positivi (cationi) e  $X$  e  $Y$  rappresentano ioni negativi (anioni):



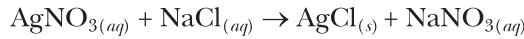
Le reazioni di metatesi portano alla rimozione di ioni dalla soluzione e questo processo può essere pensato come la forza trainante della reazione, costituendo cioè il motivo per cui essa avviene. La rimozione di ioni può avvenire in diversi modi, che possono essere usati per classificare due tipi di reazioni di metatesi:

- reazioni di neutralizzazione*: formazione in soluzione di molecole poco ionizzate (elettroliti deboli o non elettroliti); il più comune di questi prodotti è l'acqua. Le reazioni di un acido con una base, costituita da un idrossido metallico, forma un sale e acqua. Ad esempio:



In quasi tutte le reazioni di neutralizzazione, la forza trainante è la combinazione di ioni provenienti da un acido e da una base (oppure una base più acqua) per formare molecole d'acqua;

- reazioni di precipitazione*: formazione di un solido insolubile, chiamato precipitato (il quale si separa dalla soluzione). Ad esempio quando si mescolano soluzioni di nitrato di argento e cloruro di sodio, si forma cloruro di argento solido e rimane del nitrato di sodio sciolto in acqua:



La formazione di un composto poco solubile è la forza motrice per la reazione, l'evento che fa svolgere la reazione.

#### 9.4.1.1 Il concetto di acido-base secondo Arrhenius e le reazioni di neutralizzazione

Avviene una *reazione di neutralizzazione* quando un acido reagisce con una base (queste reazioni sono così chiamate perché le proprietà tipiche degli acidi e

✓ Le reazioni di metatesi a volte vengono chiamate *reazioni di doppio scambio* o *reazioni di doppio spostamento*.

delle basi vengono neutralizzate), ma le definizioni di questi termini e l'ambito di questo processo di reazione sono cambiati notevolmente nel corso degli anni. La prima e più semplice definizione di acidi e basi, che rispecchia la loro natura chimica su scala molecolare, fu proposta da S.A. Arrhenius. Nella sua definizione Arrhenius classifica gli acidi e le basi in termini delle loro formule e del loro comportamento in acqua:

*un acido è una sostanza che contiene l'atomo di idrogeno nella sua formula e si dissocià in acqua per produrre  $H_3O^+$ ;*  
*una base è una sostanza che contiene il gruppo OH nella sua formula e si dissocià in acqua per produrre  $OH^-$ .*

Alcuni tipici acidi di Arrhenius sono HCl,  $HNO_3$  e HCN, ed alcune tipiche basi di Arrhenius sono NaOH, KOH e  $Ba(OH)_2$ . Le basi di Arrhenius contengono nelle loro strutture ioni  $OH^-$  discreti, mentre gli acidi di Arrhenius non contengono mai ioni  $H^+$ . Per contro, questi acidi contengono atomi di H legati covalentemente che si ionizzano in acqua. Per la definizione di Arrhenius, la reazione di neutralizzazione avviene quando lo ione  $H^+$  proveniente dall'acido e lo ione  $OH^-$  proveniente dalla base si combinano per formare  $H_2O$ . Un'importante limitazione a questa definizione è la seguente: esistono molte sostanze che producono ioni  $OH^-$  quando si sciogliono in acqua e che non contengono gruppi OH nella loro formula, come invece previsto dalla definizione di Arrhenius. Gli esempi comprendono l'ammoniaca, le ammine e molti sali di acidi deboli, come NaF. Un'altra limitazione della definizione di Arrhenius è che l'acqua doveva essere il solvente per le reazioni acido-base.

✓ È importante sottolineare che nella definizione di Brønsted e Lowry si parla proprio di protoni ( $H^+$ ), e non di ioni idrogeno più o meno idratati tipici delle soluzioni acquose.

✓ Il nucleo dell'atomo di idrogeno, costituito da una sola particella a carica positiva, si identifica con lo ione positivo idrogenione o protone e ha caratteristiche proprie difficilmente riscontrabili in altri ioni positivi. Il suo raggio è circa 10000 volte più piccolo del raggio di tutti gli altri ioni: questo definisce in modo netto il suo comportamento. Una carica elettrica confinata in un volume così piccolo comporta, nello spazio circostante, un'intensità di campo elettrico tale da conferire alle particelle proprietà polarizzanti del tutto eccezionali. Per questa ragione il protone può esistere, come particella a sé, solo nel vuoto o nei gas estremamente rarefatti.

#### 9.4.1.2 Il concetto di acido-base secondo Brønsted e Lowry e i processi di trasferimento protonico

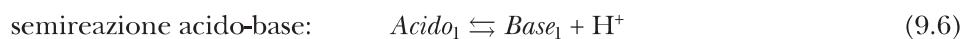
Il concetto di acido e di base subì una graduale evoluzione nel corso dello sviluppo della chimica, per cui vennero proposte via via diverse definizioni per tali sostanze.

All'inizio del secolo scorso Brønsted e Lowry proposero definizioni che eliminavano le limitazioni della definizione di Arrhenius; grazie a queste nuove definizioni, molte reazioni una volta contraddistinte con nomi diversi (dissociazione, neutralizzazione, idrolisi, le reazioni interessate nelle soluzioni tampone e negli indicatore di  $pH$ , etc.) e che venivano considerate reazioni concettualmente diverse, risultano in realtà strettamente collegate fra loro e unitariamente descrivibili come il risultato del trasferimento di un protone da una sostanza (molecola o ione) ad un'altra.

Nel 1923 Brønsted e Lowry diedero la seguente definizione di acido e di base:

*un acido è una specie donatrice di protoni, mentre una base è una specie accetrice di protoni.*

Perdendo un protone,  $H^+$ , l' $Acido_1$  si trasforma nella sua base coniugata  $Base_1$ :

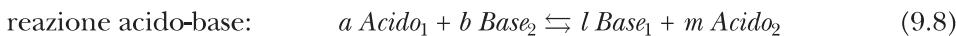


L'Equazione (9.6) rappresenta una semireazione acido-base e, come tale, non ha alcuna possibilità di realizzarsi; un acido è un donatore di protoni, ma

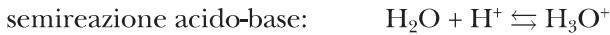
il protone, data l'alta reattività, non può esistere libero in soluzione. A questa semireazione deve essere accoppiata un'altra semireazione acido-base in cui la *Base*<sub>2</sub> possa accettare il protone trasformandosi nel suo acido coniugato *Acido*<sub>2</sub>:



Le Equazioni (9.6) e (9.7), come detto, non avvengono separatamente, per cui è più realistico scrivere la reazione globale, somma delle due. Indicando con *a*, *b*, *l* e *m* i coefficienti stechiometrici delle specie chimiche, la *reazione acido-base* si può così rappresentare:



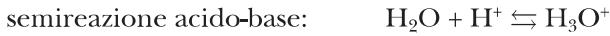
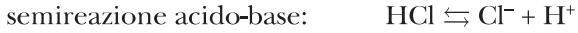
Un esempio di applicazione di reazione acido-base è rappresentato dalla reazione dell'acido acetico con acqua:



e globalmente:



Un altro esempio è rappresentato dalla reazione dell'acido cloridrico con acqua:



e globalmente:



Tutte le reazioni sopra scritte rappresentano l'applicazione della teoria di Brønsted e Lowry degli acidi e delle basi. La definizione di Brønsted-Lowry offre un nuovo modo di considerare le reazioni acido-base perché concentra l'attenzione sui reagenti e sui prodotti. Le specie *Acido*<sub>1</sub>/*Base*<sub>1</sub> e *Acido*<sub>2</sub>/*Base*<sub>2</sub> nell'Equazione (9.8) costituiscono due *coppie coniugate acido-base*.

Si esamini, per esempio, la reazione tra solfuro di idrogeno e ammoniaca:



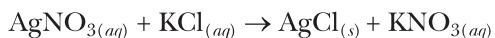
e globalmente:



Nella terminologia di Brønsted-Lowry,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{HS}^-$  sono una coppia coniugata acido-base:  $\text{HS}^-$  è la base coniugata dell'acido  $\text{H}_2\text{S}$ . Analogamente,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  formano una coppia coniugata acido-base:  $\text{NH}_4^+$  è l'acido coniugato della base  $\text{NH}_3$ . Ogni acido ha una base coniugata e ogni base ha un acido coniugato.

### 9.4.2 Le reazioni di precipitazione

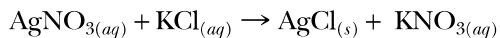
Quando si fanno reagire due soluzioni si può a volte osservare la formazione di una sostanza insolubile, cioè la formazione di un solido che si separa dalla soluzione risultante. Questo tipo di reazione è chiamata *reazione di precipitazione* ed il solido che si forma è chiamato *precipitato*. Per esempio, si ha una reazione di precipitazione quando una soluzione acquosa di nitrato di argento (incolore), viene aggiunta ad una soluzione acquosa di cloruro di potassio (incolore); quando queste due soluzioni vengono mescolate si forma un solido di colore bianco:



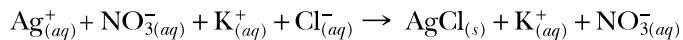
## 9.5 Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa

La rappresentazione delle formule dei reagenti e dei prodotti nelle reazioni chimiche deve corrispondere il più possibile all'effettiva costituzione della sostanza. Poiché molte reazioni vengono condotte in soluzione acquosa, dove i reagenti e i prodotti non sono sempre presenti in forma molecolare, bensì sotto forma di ioni nei quali sono dissociati, sarà utile la rappresentazione delle sostanze sotto forma di ioni. Se però si vuol mettere in risalto la separazione di un composto insolubile dalla soluzione oppure il fatto che alcune sostanze hanno scarsa tendenza a dissociarsi in ioni, è bene scrivere la formula di tale composto in forma molecolare.

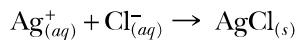
Ad esempio, l'*equazione molecolare* per la reazione che avviene tra una soluzione acquosa di nitrato di argento e una soluzione acquosa di cloruro di potassio è la seguente:



Sebbene essa mostri i reagenti e i prodotti della reazione, non dà una chiara descrizione di cosa avvenga effettivamente in soluzione, perché le soluzioni acquose dei reagenti e dei prodotti della reazione sopra scritta contengono ioni, non molecole come sembrerebbe dall'equazione molecolare. Di conseguenza, l'*equazione ionica completa*:



rappresenta meglio l'effettiva forma che i reagenti e i prodotti assumono in soluzione. L'equazione ionica completa mette in evidenza che soltanto alcuni degli ioni prendono parte alla reazione: gli ioni  $\text{K}^{+}_{(aq)}$  e  $\text{NO}_3^{-}_{(aq)}$  sono presenti in soluzione sia prima che dopo il completamento della reazione; gli ioni come questi, che non partecipano direttamente alla reazione in soluzione, sono chiamati *ioni spettatori*. Gli ioni che partecipano alla reazione sono nel nostro caso  $\text{Ag}^{+}_{(aq)}$  e  $\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ , che si combinano per formare  $\text{AgCl}_{(s)}$  solido:



Questa equazione, chiamata *equazione ionica parziale*, considera soltanto quei componenti della soluzione che sono direttamente coinvolti nella reazione.

### 9.5.1 Regole per la trasformazione nella forma ionica di una reazione scritta in forma molecolare

Se una reazione chimica avviene in soluzione, è opportuno prima di tutto porre le diverse specie, ove possibile, in *forma ionica completa*, sostituendo a ciascuna di esse gli ioni a cui dà luogo in soluzione. Le regole di carattere generale adottate per la trasformazione dalla forma molecolare alla forma ionica sono le seguenti:

1. gli acidi forti, le basi forti e i composti solubili vanno rappresentati *completamente dissociati*;
2. tutte le altre sostanze vanno trascritte in *forma molecolare*. Questo vale per composti poco solubili (un composto poco solubile che faccia parte dei reagenti lo si può scrivere in forma ionica), acidi e basi deboli (gli acidi deboli poliprotici si possono anche scrivere nella forma ionica secondo la dissociazione più corrispondente alle condizioni sperimentali), ossidi, anidridi, sostanze elementari, sostanze organiche non saline, acqua, composti binari con l'idrogeno che non sono idracidi forti, etc. (si veda la sezione Approfondimenti A.11).

Alla fine di questa operazione si eliminano i cosiddetti *ioni spettatori* cioè gli ioni che non partecipano al processo ma che potranno essere reintegrati alla fine del bilanciamento se si volesse tornare alla forma molecolare. Si tenga inoltre presente che d'ora in poi, lo ione  $\text{H}_3\text{O}^+$ , per motivi di praticità, verrà scritto più semplicemente come ione  $\text{H}^+$ , sottintendendo che in soluzione acquosa questo ione non esiste libero, ma è legato a una molecola d'acqua.

*Scrivere in forma ionica i seguenti composti scritti in forma molecolare:*

(i)  $\text{HCl}$       (ii)  $\text{HNO}_3$       (iii)  $\text{H}_2\text{CO}_3$

#### Esempio 9.1

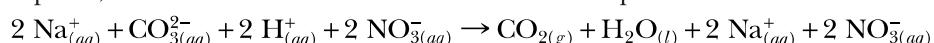
- (i) L'acido cloridrico è un acido forte e pertanto si avrà:  $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
- (ii) L'acido nitrico è un acido forte e pertanto si avrà:  $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$
- (iii) L'acido carbonico è un acido debole e quindi si può lasciare nella forma molecolare  $\text{H}_2\text{CO}_3$  oppure  $\text{H}_2\text{CO}_3 = 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  oppure  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  a seconda delle condizioni sperimentali.

*Scrivere in forma ionica completa e in forma ionica parziale la seguente reazione scritta in forma molecolare:*

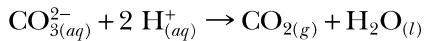


#### Esempio 9.2

Dato che  $\text{Na}_2\text{CO}_{3(aq)}$  e  $\text{NaNO}_{3(aq)}$  sono composti solubili,  $\text{HNO}_{3(aq)}$  è un acido forte e  $\text{CO}_{2(g)}$  un'anidride, facendo uso delle regole precedentemente esposte, si ottiene la reazione in forma ionica completa:



se si eliminano le specie che compaiono identiche nei due membri e che perciò non prendono parte alla reazione, si ottiene la forma ionica parziale:



## 9.6 Il bilanciamento delle reazioni chimiche

Il processo di determinazione dei corretti rapporti numerici tra i coefficienti delle diverse sostanze in una reazione prende il nome di *bilanciamento*. Nel processo di bilanciamento vengono definite le quantità relative di ogni sostanza che partecipa sia come reagente che come prodotto, attraverso dei numeri piccoli e possibilmente interi che si chiamano *coefficienti stechiometrici*.

Il processo di bilanciamento di qualsiasi reazione chimica si basa su due principi di conservazione definiti agli albori della chimica come scienza. Il primo di questi deriva direttamente da Lavoisier:

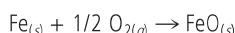
*il principio di conservazione della massa, ossia il numero e tipo di atomi di ciascun elemento deve essere uguale nei due membri dell'equazione.*

Inoltre, poiché tutte le specie sia molecolari che ioniche sono neutre, se nell'equazione sono presenti ioni, è necessario verificare:

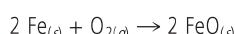
*il principio di conservazione della carica, ossia la somma algebrica delle cariche nei due membri dell'equazione deve coincidere.*

✓ Poiché il coefficiente stechiometrico moltiplica tutti i numeri dei pedici degli atomi e tutti i numeri delle cariche della formula, una sua modifica porta a cambiare il numero degli atomi dei vari elementi e il numero di cariche elettriche presenti nella reazione.

✓ Alcune equazioni chimiche possono essere bilanciate usando coefficienti frazionali, per esempio:



Eccetto che, in circostanze speciali, è comune usare numeri interi come coefficienti, cioè:



Questi due principi vengono applicati contemporaneamente modificando gli opportuni coefficienti stechiometrici facendo uso di vari metodi. In aggiunta si tenga presente che, in generale, in tutti i metodi che verranno analizzati:

1. non si possono introdurre specie chimiche estranee alla reazione data inizialmente a meno che non sia il metodo stesso a prevederlo (come ad esempio per le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  nel *metodo delle semireazioni*);
2. non si possono cambiare le formule delle sostanze nella reazione data inizialmente (ad esempio alterando i pedici presenti nelle formule delle sostanze).

Per bilanciare tutti i tipi di reazione chimica verranno di seguito illustrati quattro metodi. Mentre i primi due metodi si possono applicare a qualsiasi reazione, gli ultimi due si applicano solamente alle reazioni di ossidoriduzione (redox):

1. *metodo empirico* (o *metodo per verifica*), utile per bilanciare le reazioni di non-ossaloriduzione e le reazioni di ossidoriduzione semplici (cioè una reazione redox alla quale partecipano sostanze con formula chimica semplice e che contiene elementi con *no* comuni);
2. *metodo algebrico*, potrà essere usato nel bilanciamento di qualsiasi tipo di reazione chimica.
3. *metodo diretto* (o *metodo della variazione del numero di ossidazione*) che si applicherà alle reazioni redox complesse (cioè una reazione redox alla quale



R. Bertani • M. Dettin • M. Mozzon • P. Sgarbossa

# Fondamenti di Chimica per le Tecnologie

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali ➤ Espandi le tue risorse ➤ con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.

