

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 **tuo lettore!**



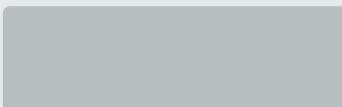
COLLEGATI AL SITO
EDISESUNIVERSITA.IT

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 autenticali 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 Sgrate 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 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 Schrödinger | 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 stechiometrici | 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 Schödinger 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 s , p , d e f | 56 |
| 4.5.1 | Gli orbitali atomici di tipo s | 56 |
| 4.5.2 | Gli orbitali atomici di tipo p | 57 |
| 4.5.3 | Gli orbitali atomici di tipo d | 57 |
| 4.5.4 | Gli orbitali atomici di tipo f | 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 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 5 | IL LEGAME CHIMICO – PROPRIETÀ GENERALI E LEGAME IONICO | |
| 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 |
| 6 | IL LEGAME COVALENTE | |
| 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_2 nella teoria del legame di valenza. | 106 |
| 6.3.3 | Gli spin antiparalleli nella molecola di H_2 : trattazione di Heitler e London | 106 |
| 6.3.4 | La molecola di N_2 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 σ e σ^* | 143 |
| 6.8.4 | Gli orbitali molecolari di tipo π e π^* | 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 reticoli 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 esprimerne 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 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 13.3.3 | Solvente liquido con soluto liquido | 330 |
| 13.4 | 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 |
| 15.4 | La funzione di stato entropia. | 374 |
| 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 ΔS_{reaz} e l'entropia standard di reazione ΔS_{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 |
| 15.5 | La funzione di stato energia libera di Gibbs. | 386 |
| 15.5.1 | Considerazioni sulle condizioni termodinamiche di spontaneità di una reazione chimica. | 387 |
| 15.5.2 | L'energia libera di reazione ΔG_{reaz} e l'energia libera standard di reazione ΔG_{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 |
| 15.6 | Dipendenza dell'energia libera dalla temperatura e dalla pressione. | 394 |
| 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 |
| A.15 | Il rendimento di una macchina termica. | 398 |
| A.16 | Il teorema di Carnot e il ciclo di Carnot. | 398 |
| A.17 | L'uguaglianza di Clausius. | 398 |
| A.18 | L'entropia e i cambiamenti di stato. | 399 |
| A.19 | Ulteriori considerazioni sulla determinazione sperimentale dell'entropia di una specie chimica. . | 399 |
| A.20 | Soluzioni liquide ideali o soluzioni diluite. | 400 |
| A.21 | Sistemi gassosi non ideali: fugacità e attività. Trattazione di G.N. Lewis. | 401 |
| A.22 | Le attività sono parametri adimensionali. | 402 |

16 L'EQUILIBRIO CHIMICO: EQUILIBRIO IN FASE GASSOSA

| | | |
|--------|---|-----|
| 16.1 | L'equilibrio chimico da un punto di vista termodinamico. L'isoterma di reazione di Van't Hoff. | 404 |
| 16.2 | Le diverse espressioni della costante di equilibrio. | 405 |
| 16.2.1 | Equilibri chimici in sistemi omogenei. | 406 |
| 16.2.2 | Equilibri chimici in sistemi eterogenei. | 411 |
| 16.3 | Reazioni chimiche ed equilibrio. | 412 |
| 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 |
| 16.4 | Lo spostamento dell'equilibrio. | 420 |
| 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 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 16.4.3 | Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. L'isobara di Van't Hoff. | 423 |
| A.23 | L'isobara di van't Hoff e le costanti di equilibrio K_p e K_c | 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

| | | |
|--------|---|-----|
| 18.1 | 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, ν | 497 |
| 18.2 | La regola delle fasi | 497 |
| 18.3 | L'equazione di Clausius-Clapeyron | 501 |
| 18.4 | 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 |
| 18.5 | 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

| | | |
|--------|---|-----|
| 19.1 | Le soluzioni liquide, solide e gassose | 512 |
| 19.2 | 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 |
| 19.3 | Diagrammi di fase per il sistema solido-liquido | 522 |
| 19.3.1 | Analisi termica | 524 |
| 19.3.2 | Le leghe metalliche | 527 |
| 19.4 | 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 |
| 19.5 | 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 |
| 19.6 | 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 |
| 19.7 | 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 |
| 19.8 | 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 |

21 L'ELETTROCHIMICA: UTILIZZARE ENERGIA ELETTRICA PER FARE AVVENIRE UN PROCESSO NON SPONTANEO

| | | |
|--------|---|-----|
| 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, η | 603 |
| 21.2.5 | La resistenza ohmica dell'elettrolita, R_i/l | 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 |

22 L'ELETTROCHIMICA APPLICATA

| | | |
|--------|--|-----|
| 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'elettrodeposizione | 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 |

23 LA CINETICA CHIMICA

| | | |
|--------|---|-----|
| 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 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 23.4 | Effetto della temperatura sulla velocità di reazione: equazione di Arrhenius e cenni di teoria delle collisioni. | 656 |
| 23.5 | 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

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

25 LA CHIMICA ORGANICA

| | | |
|--------|--|-----|
| 25.1 | La chimica del carbonio | 696 |
| 25.2 | 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 |
| 25.3 | Alogenuri alchilici e arilici. | 712 |
| 25.4 | Alcoli | 713 |
| 25.5 | Eteri | 715 |
| 25.6 | 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 |
| 25.7 | Ammine | 720 |
| 25.8 | Stereoisomeria. | 722 |
| 25.9 | 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 |
| 26.8 | Gli elementi del gruppo 16. I calcogeni | 792 |
| 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 |
| 26.9 | Gli elementi del gruppo 17. Gli alogeni | 805 |
| 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 |
| 26.10 | Gli elementi del gruppo 18. I gas nobili | 820 |
| 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 |
| A.39 | Il perossido di idrogeno (H_2O_2) | 825 |
| A.40 | Il processo Solvay | 826 |
| A.41 | Durezza dell'acqua | 826 |
| A.42 | L'ammoniaca | 827 |
| A.43 | La clorazione dell'acqua | 827 |

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

| | | |
|--------|---|-----|
| 27.1 | Gli elementi di transizione | 830 |
| 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 |
| 27.2 | Alcuni metalli di transizione visti da vicino | 842 |
| 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 |
| 27.3 | Gli elementi di transizione interna: lantanidi e attinidi | 851 |
| 27.3.1 | Lantanidi | 851 |
| 27.3.2 | Gli attinidi | 853 |

| | | |
|----------------------------|--|-----|
| Appendice | LE GRANDEZZE FISICHE, LE UNITÀ DI MISURA E LE CIFRE SIGNIFICATIVE | 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

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

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 disinvoltura 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 στοιχειον “elemento” e μετρον “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

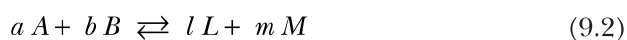
✓ Dato che un'equazione chimica rappresenta con simboli e formule il totale cambiamento chimico che avviene in una reazione chimica, i termini equazione chimica e reazione chimica in seguito verranno usati indifferentemente.

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) = in soluzione acquosa | (s) = allo stato solido |
| (l) = allo stato liquido | (g) = 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*.

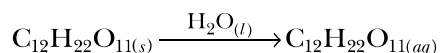
Le specie che in una reazione si trasformano sono dette i *reagenti* e le sostanze prodotte sono dette i *prodotti*. Lo schema generale per scrivere qualsiasi equazione chimica, indicando con A e B le formule chimiche dei reagenti e con L ed M quelle dei prodotti, è il seguente:



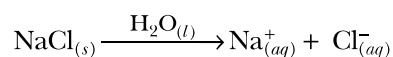
Il segno $+$ va letto *reagisce con*, la freccia nel primo schema e le frecce nel secondo indicano *produce* o *forma* e le lettere minuscole che nello schema rappresen-

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.

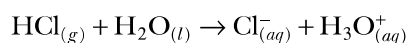
A volte si usano le equazioni chimiche per rappresentare *la dissoluzione* di una sostanza in acqua o in un altro solvente. La presenza del solvente può essere indicata scrivendo la sua formula o nome sopra la freccia come nella seguente espressione in cui del saccarosio solido (zucchero da tavola) diventa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



Lo stesso tipo di simbologgiatura 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 H_2O 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 disciolto 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.

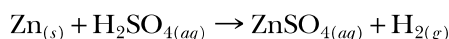
9.2.1 Classificazione sulla base della completezza: le reazioni chimiche complete e di equilibrio

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.

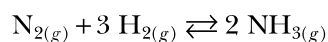
Per esempio, la reazione:



tra lo zinco (Zn) e l'acido solforico (H_2SO_4) a dare solfato di zinco (ZnSO_4) e idrogeno (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).

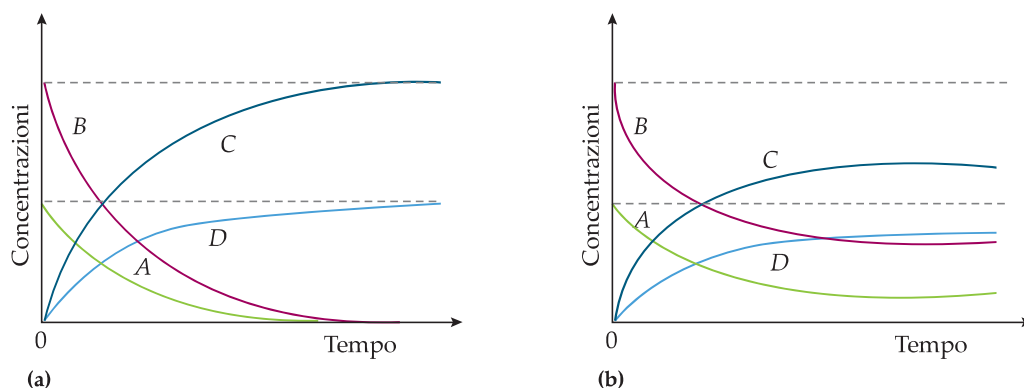
Reazioni reversibili

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 stechiometriche 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).

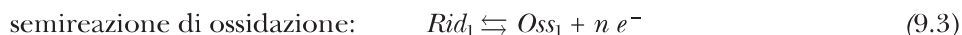
9.3 Le reazioni di ossidoriduzione

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.

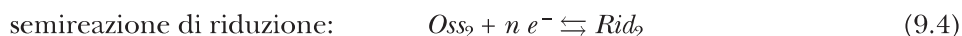
Una specie chimica si dice che si *ossida* quando un elemento che la costituisce aumenta il suo numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti, viceversa si dirà che si *riduce* quando un elemento che la costituisce diminuisce il suo numero di ossidazione passando dai reagenti ai prodotti.

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*₁ e *Oss*₁, 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*₂ e *Oss*₂, 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 ZnSO₄ (come Zn²⁺) nei prodotti si ha:



e per l'elemento rame presente nelle specie, ad esempio, CuSO₄ (come Cu²⁺) nei reagenti e Cu (metallico) nei prodotti si ha:



e globalmente:

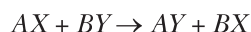
reazione di ossidoriduzione: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Le specie $\text{Oss}_1/\text{Rid}_1$ e $\text{Oss}_2/\text{Rid}_2$ dell'Equazione (9.5) costituiscono due *coppie coniugate redox*. Continuando l'esempio, lo zinco, ossidandosi, riduce lo ione Cu^{2+} e agisce da agente riducente; Zn è la forma ridotta e Zn^{2+} la forma ossidata della coppia redox Zn^{2+}/Zn . Lo ione Cu^{2+} , riducendosi, ossida lo zinco e agisce da agente ossidante; Cu^{2+} è la forma ossidata e Cu la forma ridotta della coppia redox Cu^{2+}/Cu .

9.4 Le reazioni di non-ossidoriduzione

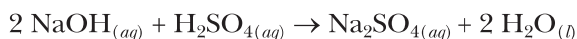
9.4.1 Le reazioni di metatesi

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):



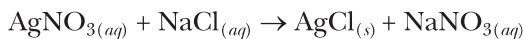
Le reazioni di metatesi portano alla rimozione di ioni dalla soluzione e questo processo può essere pensato come la forza trainante della reazione, costituendo cioè il motivo per cui essa avviene. La rimozione di ioni può avvenire in diversi modi, che possono essere usati per classificare due tipi di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

1. *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;

2. *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 dissocia in acqua per produrre H_3O^+ ;
una base è una sostanza che contiene il gruppo OH nella sua formula e si dissocia 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 sciolgono 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 indicatori 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 accettrice di protoni.

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

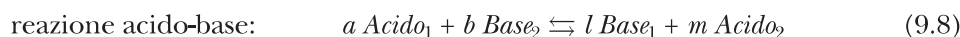


L'Equazione (9.6) rappresenta una semireazione acido-base e, come tale, non ha alcuna possibilità di realizzarsi; un acido è un donatore di protoni, ma

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 $Base_2$ possa accettare il protone trasformandosi nel suo acido coniugato $Acido_2$:



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:



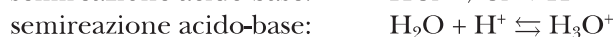
Un esempio di applicazione di reazione acido-base è rappresentato dalla reazione dell'acido acetico con acqua:



e globalmente:



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

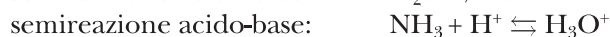


e globalmente:



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 $Acido_1/Base_1$ e $Acido_2/Base_2$ nell'Equazione (9.8) costituiscono due *coppie coniugate acido-base*.

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



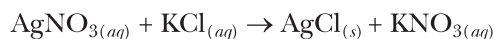
e globalmente:



Nella terminologia di Brønsted-Lowry, H_2S e HS^- sono una coppia coniugata acido-base: HS^- è la base coniugata dell'acido H_2S . Analogamente, NH_3 e NH_4^+ formano una coppia coniugata acido-base: NH_4^+ è l'acido coniugato della base NH_3 . Ogni acido ha una base coniugata e ogni base ha un acido coniugato.

9.4.2 Le reazioni di precipitazione

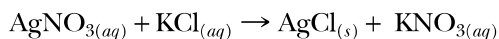
Quando si fanno reagire due soluzioni si può a volte osservare la formazione di una sostanza insolubile, cioè la formazione di un solido che si separa dalla soluzione risultante. Questo tipo di reazione è chiamata *reazione di precipitazione* ed il solido che si forma è chiamato *precipitato*. Per esempio, 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:



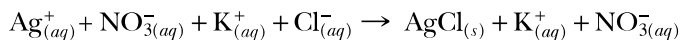
9.5 Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa

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.

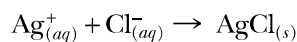
Ad esempio, l'*equazione molecolare* per la reazione che avviene tra una soluzione acquosa di nitrato di argento e una soluzione acquosa di cloruro di potassio è la seguente:



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 H_3O^+ , per motivi di praticità, verrà scritto più semplicemente come ione 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) HCl (ii) HNO_3 (iii) H_2CO_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: $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$

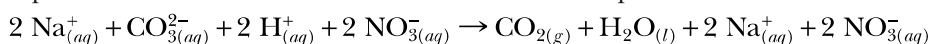
(iii) L'acido carbonico è un acido debole e quindi si può lasciare nella forma molecolare H_2CO_3 oppure $\text{H}_2\text{CO}_3 = 2 \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ oppure $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ a seconda delle condizioni sperimentali.

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

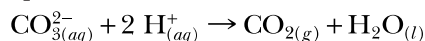


Esempio 9.2

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:

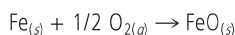
il principio di conservazione della massa, ossia il numero e tipo di atomi di ciascun elemento deve essere uguale nei due membri dell'equazione.

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

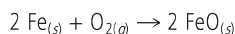
il principio di conservazione della carica, ossia la somma algebrica delle cariche nei due membri dell'equazione deve coincidere.

✓ 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 H_2O , H_3O^+ e 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-ossidoriduzione 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**.

