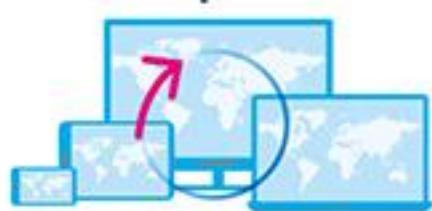


Comprende



versione Ebook
e Software di simulazione

Marco Sola

Lezioni di Chimica Generale

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
EDISES.IT

▼
ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

▼
SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it** e attiva 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 **edises.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 **edises.it**
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.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**.

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

Marco Sola

LEZIONI DI CHIMICA GENERALE



Marco Sola

Lezioni di Chimica Generale

Copyright © 2024, EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2028 2027 2026 2025 2024

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

L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli eventuali aventi diritto.

Stampato presso PrintSprint S.r.l. – Napoli

per conto della EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante Alighieri, 89 – Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 204 8

I curatori, l'editore e tutti coloro in qualche modo coinvolti nella preparazione o pubblicazione di quest'opera hanno posto il massimo impegno per garantire che le informazioni ivi contenute siano corrette, compatibilmente con le conoscenze disponibili al momento della stampa; essi, tuttavia, non possono essere ritenuti responsabili dei risultati dell'utilizzo di tali informazioni e restano a disposizione per integrare la citazione delle fonti, qualora incompleta o imprecisa.

Realizzare un libro è un'operazione complessa e, nonostante la cura e l'attenzione poste dagli autori e da tutti gli addetti coinvolti nella lavorazione dei testi, l'esperienza ci insegna che è praticamente impossibile pubblicare un volume privo di imprecisioni. Saremo grati ai lettori che vorranno inviarci le loro segnalazioni e/o suggerimenti migliorativi sulla piattaforma assistenza.edises.it

Marco Sola

Ordinario di Chimica Generale ed Inorganica presso l'Università di Modena e Reggio Emilia. Ha pubblicato più di duecento articoli scientifici su riviste della letteratura chimica internazionale con contributi sulla chimica-fisica dei processi di trasporto elettronico nei sistemi biologici. Si è formato nelle Università di Modena, Firenze, Bologna e al *California Institute of Technology* (Pasadena, USA). Ha insegnato Chimica Generale a generazioni di studenti di corsi di laurea di area chimica e chimico-biologica-farmaceutica delle Università di Bologna, della Basilicata e di Modena e Reggio Emilia.

A mia moglie Antonella

“La vita è un’interazione molecolare.”

Linus Pauling

Prefazione

Questo testo fornisce agli studenti dei corsi universitari scientifici, in particolare di area chimico-biologico-farmaceutica, un riferimento solido e affidabile - scevro da inutili divagazioni, curiosità e sontuosi apparati iconografici che appesantiscono diversi testi, soprattutto di provenienza anglosassone - a supporto delle lezioni frontali del docente dell'insegnamento di Chimica Generale ed Inorganica, in genere collocato al primo anno di corso.

Nelle mie intenzioni, il testo va direttamente al cuore degli argomenti, con un corredo di argomentazioni chimico-fisiche essenziale, ma espandibile, secondo necessità, in un ricco repertorio di approfondimenti. Sugli argomenti più importanti e impegnativi lo studente viene "preso per mano" con un approccio colloquiale e guidato passo-passo alla comprensione dei concetti, spesso con raccomandazioni all'attenzione sui passaggi logici cruciali. Nel fare ciò mi sono basato sulla mia esperienza pluridecennale di docente che mi ha permesso di individuare gli snodi concettuali normalmente più ostici per lo studente medio.

Così strutturato, il testo si presta a due livelli di lettura. Uno più asciutto e rivolto a far acquisire le principali conoscenze richieste dai sillabi di questo insegnamento nelle varie sedi universitarie - con particolare riferimento alla previsione della struttura molecolare e alla gestione degli aspetti termodinamici e quantitativi delle reazioni chimiche – e l'altro più approfondito e ricco di maggiori dettagli fisico-matematici.

Credo che l'approccio didattico tagliato sulle esigenze dello studente, l'essenzialità di figure e tavelle, il rigore formale e l'aderenza alle regole *IUPAC* e la doppia chiave di lettura costituiscano le peculiarità di questo testo che lo caratterizzano nel *mare magnum* dei testi universitari di Chimica Generale. In tutti i casi in cui si rende necessaria una trattazione quantitativa del fenomeno chimico vengono forniti numerosi esempi di impostazione del calcolo per la risoluzione del problema. NON vengono proposti esercizi, che lo studente può trovare nella sterminata letteratura disponibile. Tuttavia, posso affermare che gli strumenti concettuali forniti da questo testo permettono allo studente di affrontare con successo la maggior parte dei calcoli della chimica di base.

Il testo riprende in buona parte le lezioni dell'insegnamento di Chimica Generale ed Inorganica che ho tenuto (con continue varianti e adattamenti) per molti anni agli studenti dei corsi di laurea di Biotecnologie, Biologia e Farmacia di UNIMORE e agli allievi ufficiali dell'Accademia Militare di Modena.

Come ricordava Ivano Bertini – che fu professore ordinario all’Università di Firenze e tra i più grandi chimici italiani - in uno dei testi più fortunati di Chimica Generale degli anni ‘80 e ‘90 del secolo scorso, scritto con Fabrizio Mani, cioè *Lezioni di Chimica*, l’approccio didattico alle Scienze sperimentalistiche praticato da buona parte del mondo europeo - e latino in particolare - si diversifica rispetto a quello del modo anglosassone. Il primo parte dalla trattazione delle leggi che regolano il sistema chimico e con esse spiega e giustifica i dati sperimentali. Il secondo invece descrive dapprima l’esperimento, identifica le domande chiave per comprenderne il funzionamento e alla fine introduce le leggi che lo governano. Io ho seguito il primo approccio, non per cieco conformismo o per abitudine intellettuale, ma perché sono sinceramente convinto che sia più lineare e più proficuo, anche in termini di velocità e solidità dell’apprendimento.

Tutti gli autori di testi di Chimica devono la loro riconoscenza ai maestri che li hanno formati, ispirati e guidati. In questo senso, l’ossatura di molte parti di questo testo fa riferimento all’impostazione concettuale della scuola di Chimica Inorganica fiorentina di Ivano Bertini e Claudio Luchinat, dei quali sono stato allievo, al rigore chimico fisico e all’approfondimento dei testi di Paolo Chiorboli e all’originalità e chiarezza della produzione di Harry B. Gray (Caltech, Pasadena, USA).

Desidero infine ringraziare particolarmente il collega e amico Prof. Marco Borsari di UNIMORE per la preziosa consulenza su tutti gli aspetti termodinamici e cinetici e più in generale chimico-fisici del testo. Ringrazio inoltre i proff. Gianantonio Battistuzzi, Antonio Ranieri, Carlo Bortolotti e Giulia Di Rocco di UNIMORE per il supporto e la pazienza con la quale mi hanno aiutato in questa fatica.

Marco Sola

Modena, 2024

Indice

Prefazione	IX
------------------	----

PARTE PRIMA

LA MATERIA: COMPOSIZIONE E STRUTTURA

CAPITOLO 1

La Chimica. La Materia. Gli Atomi. Le Specie Chimiche	3
1.1 La chimica e le specie chimiche	3
1.2 Gli elementi chimici	5
1.3 Il modello atomico	6
1.4 Le formule chimiche	9
1.5 Il peso atomico degli elementi	12
1.5.1 La massa atomica relativa dei nuclidi	12
1.5.2 Il peso atomico degli elementi, il peso molecolare e il peso formula delle specie chimiche	14
1.6 La mole	15
APPROFONDIMENTI	21
A1.1 Calcolo della percentuale degli elementi nei composti	21
A1.2 Determinazione delle formule stechiometriche e molecolari	22
NOTE AL CAPITOLO 1	25

CAPITOLO 2

La struttura elettronica degli atomi	27
2.1 Premessa	27
2.2 La quantizzazione dell'energia degli elettroni negli atomi	28
2.3 Il modello atomico di Bohr	31

2.4 Il Principio di Indeterminazione.....	32
2.5 Il dualismo onda-particella e le onde di De Broglie.....	33
2.6 La Meccanica Ondulatoria e l'equazione di Schroedinger	34
2.7 Le funzioni d'onda dell'atomo di idrogeno e le energie ad esse associate	35
2.7.1 La rappresentazione degli orbitali atomici	42
2.8 Lo "spin" dell'elettrone	50
2.9 Gli orbitali degli atomi polielettronici.....	51
2.10 La struttura elettronica degli atomi polielettronici nel loro stato fondamentale e la tavola periodica degli elementi.....	56
2.10.1 Perché la Tavola si chiama "periodica"?	68
2.10.2 Alcune classi e famiglie di elementi	68
2.11 Le proprietà periodiche degli elementi	71
2.11.1 Le variazioni di $Z_{\text{eff}}^{\#}$ nella tavola periodica	72
2.11.2 Il raggio atomico.....	74
2.11.3 L'energia di ionizzazione	76
2.11.4 L'affinità elettronica	78
2.11.5 L'elettronegatività	79
2.11.6 Carattere metallico e non metallico degli elementi.....	79
2.11.7 Considerazioni conclusive sulla tavola periodica	81
APPROFONDIMENTI	82
A2.1 L'energia	82
A2.2 Le conseguenze del principio di indeterminazione	83
A2.3 Le funzioni d'onda dell'idrogeno: forma matematica.....	84
A2.4 Lo spin	86
A2.5 La successione dei livelli energetici degli orbitali per l' <i>Aufbau</i>	90
A2.6 Alcuni elementi con irregolarità nella configurazione elettronica.....	91
A2.7 Variazioni delle proprietà periodiche in alcune sequenze atomiche	91
NOTE AL CAPITOLO 2.....	94

CAPITOLO 3

Il Legame Chimico	97
3.1 Il modello del legame chimico: cosa dobbiamo aspettarci da una buona teoria?	97
3.2 Concetto generale di legame chimico. L'energia di legame e la "lunghezza" di legame	98
3.2.1 Tipi (si fa per dire) di legame chimico	102
3.3 Il legame covalente	103
3.3.1. Una premessa metodologica	103
3.3.2 Il modello elementare del legame covalente (G. N. Lewis)	104
3.3.3. La procedura di Lewis – Valence Bond per la previsione delle strutture elettroniche e geometriche delle molecole e degli ioni poliatomici ..	110
3.3.4 Polarità dei legami covalenti e delle molecole	155
3.3.5 Il legame covalente di coordinazione	160
3.3.6 Il legame covalente secondo la teoria degli Orbitali Molecolari	163
3.4 Il legame ionico	184
3.4.1 Un mondo nuovo rispetto alle molecole	184
3.4.2. L'energia di interazione elettrostatica: la legge di Coulomb	186
3.4.3 Aspetti energetici della formazione dei composti ionici. Perché i composti ionici sono solidi a T ambiente	186
3.4.4 Il solido ionico	190
3.4.5 L'energia reticolare	192
3.4.6 Gli ioni presenti nei composti ionici e la previsione della formula stechiometrica	197
3.4.7 Le strutture dei composti ionici	199
3.4.7.1 Il raggio ionico	199
3.4.8 Deviazioni dei composti ionici dal modello puramente elettrostatico. Considerazioni sulla natura del legame chimico tra due atomi diversi	203
3.4.9 Le proprietà dei composti ionici	204
3.5 Il legame metallico	209
3.5.1 Le proprietà delle sostanze elementari metalliche	210

3.5.2 Il modello MO.....	210
3.5.3 Proprietà di conduzione elettrica dei solidi cristallini. I semiconduttori...	215
3.6 Le interazioni intermolecolari: forze di van der Waals e legame a ponte di idrogeno	218
3.6.1 Le interazioni (o forze) di van der Waals.....	218
3.6.2 Il legame a (ponte di) idrogeno	225
APPROFONDIMENTI	232
A3.1 Il legame chimico come modello.....	232
A3.2 La teoria VSEPR (<i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i>)	233
A3.3 Esempi di applicazione del concetto di risonanza per molecole e ioni poliatomici nell'ambito del modello <i>Lewis – Valence Bond</i>	237
A3.4 Atri esempi significativi di trattazione VB in termini di orbitali ibridi di molecole e ioni poliatomici	243
A3.5 Cenni sulla teoria quantomeccanica “Valence Bond” (Teoria del “Legame di Valenza”)	245
A3.6 Teoria degli Orbitali Molecolari. Matrice delle sovrapposizioni degli orbitali atomici ai fini della generazione di <i>MOs</i> per una molecola biatomica*	248
A3.7 Teoria degli Orbitali Molecolari. Caratteristiche dei <i>MOs</i> per alcune molecole biatomiche eteronucleari, poliatomiche, poliatomiche con delocalizzazione, e “carenti di elettroni”	249
A3.8 Sul trasferimento dell’elettrone nelle coppie ioniche in fase gas e nei composti ionici binari solidi.....	259
A3.9 Sulla natura del legame a idrogeno.....	261
NOTE AL CAPITOLO 3	263

CAPITOLO 4

Le Proprietà dei Gas, dei Liquidi e dei Solidi	271
4.1 I tre stati di aggregazione della materia	271
4.2 Lo stato gassoso – Il modello ideale	272
4.2.1 I gas reali.....	275
4.2.2 Miscele gassose (comportamento ideale)	278
4.3 Lo stato liquido	279

4.4 Lo stato amorfo	282
4.5 Lo stato solido	282
4.5.1 I reticolì cristallini	284
4.5.2 Polimorfismo e isomorfismo	292
APPROFONDIMENTI	293
A4.1 Temperatura, pressione e volume e dei sistemi gassosi.....	293
A4.2 Cenni di teoria cinetica dei gas. La distribuzione di Maxwell delle velocità	295
A4.3 L'equazione di stato per i gas reali.....	297
A4.4 Simmetria geometrica, operazioni ed elementi di simmetria.....	300
A4.5 La forma dei cristalli macroscopici. I difetti strutturali nei cristalli	305
NOTE AL CAPITOLO 4.....	310

PARTE SECONDA
COME E PERCHÉ LA MATERIA SI TRASFORMA

CAPITOLO 5

Le Reazioni Chimiche	315
5.1 Aspetti generali delle reazioni chimiche.....	315
5.1.1 Le equazioni chimiche	316
5.1.2 Le tipologie di reazioni chimiche	319
NOTE AL CAPITOLO 5.....	347
APPENDICE	348
Esempi di reazioni di ossidoriduzione	348

CAPITOLO 6

Principali Famiglie di Composti Inorganici e loro Nomenclatura	351
6.1 Idruri, ossidi, alogenuri, idrossidi e sali: cinque famiglie importanti.....	351
6.1.1 Formule stechiometriche e caratteristiche salienti delle cinque famiglie di composti per gli elementi dei vari gruppi della tavola periodica	351
6.2. Nomenclatura sistematica e tradizionale per le cinque classi di composti inorganici	364

6.2.1 Composti binari	365
6.2.2 Composti ternari: idrossidi	368
6.2.3 Sali	372
6.3 Reattività acido-base in acqua.....	375
6.3.1 Idruri.....	375
6.3.2 Ossidi	376
6.3.3 Alogenuri	379
6.3.4 Idrossidi	380
6.3.5 Sali	381

CAPITOLO 7

Termodinamica Chimica	383
7.1 Concetti introduttivi	383
7.2 I trasferimenti di energia tra sistema e ambiente: il primo principio della termodinamica.....	384
7.2.1 L'energia interna di un sistema termodinamico	384
7.2.2 Il lavoro.....	385
7.2.3 Il calore	388
7.2.4 La formulazione del primo principio	390
7.2.5 Una nuova e utile funzione di stato: l'entalpia H	392
7.2.6 Il ΔH delle reazioni chimiche – il calore di reazione.....	394
7.2.7 Il ΔH “standard” di reazione: ΔH°	396
7.2.8 Calcolo del ΔH° di reazione – Entalpie molari standard delle specie chimiche dalle entalpie molari standard di formazione.....	397
7.2.9 Calcolo del ΔH° di una reazione dai valori dei ΔH° di reazioni ad essa correlate: la legge di Hess	400
7.2.10 L'entalpia di legame	404
7.3 Il secondo principio della termodinamica: i requisiti di spontaneità delle trasformazioni e delle reazioni chimiche.....	408
7.3.1 L'entropia	409

7.3.2 La misura quantitativa dell'entropia da grandezze misurabili su sistemi macroscopici.....	413
7.3.3 La variazione dell'entropia come criterio di spontaneità delle trasformazioni	418
7.3.4 L'entropia molare standard di una specie chimica	419
7.3.5 Calcolo della variazione di entropia standard di una reazione, ΔS° , dalle entropie molari standard S°_m dei reagenti e dei prodotti	421
7.3.6 Definizione statistica dell'entropia. L'equazione di Boltzmann	422
7.3.7 Equivalenza della definizione statistica e termodinamica dell'entropia...	425
7.4 La spontaneità delle trasformazioni (reazioni chimiche) nei sistemi non solati. Lo stato di equilibrio termodinamico e l'energia libera G	426
7.4.1 Energia libera G: perché "libera"?.....	431
7.4.2 Energia libera molare standard di una specie chimica ed energia libera standard di reazione ΔG°	433
APPROFONDIMENTI	435
A7.1 I contributi all'energia interna U di un sistema termodinamico	435
A7.1.1 Gas monoatomico	435
A7.1.2 Gas molecolare	436
A7.1.3 Sistemi termodinamici liquidi e solidi	439
A7.2 Tipi di lavoro	439
A7.3 Il lavoro meccanico. La reversibilità termodinamica.....	440
A7.4 La capacità termica	445
A7.5 ΔU , W e Q per l'espansione isoterma del gas ideale	447
A7.6 Esempi di applicazione della legge di Hess per il calcolo di entalpie di reazione	449
A7.7 La determinazione dell'entropia standard molare di una specie chimica pura	452
A7.8 Determinazione del ΔS° di reazione dai valori di S°_m di reagenti e prodotti	454
A7.9 Energia libera e lavoro massimo	455
NOTE AL CAPITOLO 7.....	457
APPENDICE AL CAPITOLO 7	458

CAPITOLO 8

La Termodinamica degli Equilibri Fisici: le Transizioni di Stato e gli Equilibri tra Fasi	
Le soluzioni e le loro Proprietà.....	463
8.1 Le transizioni di stato e gli equilibri tra fasi per le sostanze pure, ovvero per sistemi ad un solo componente	463
8.1.1 La transizione e l'equilibrio liquido - vapore. La pressione di vapore di un liquido.....	463
8.1.2 La transizione e l'equilibrio solido - vapore.....	467
8.1.3 La transizione e l'equilibrio solido - liquido.....	468
8.1.4 Diagrammi di stato per sistemi a un componente	470
8.2 Le transizioni di stato e gli equilibri tra fasi per sistemi a più componenti.....	478
8.2.1 Le soluzioni	479
APPROFONDIMENTI	502
A8.1 L'equilibrio tra fasi nei sistemi ad un solo componente: l'equazione di <i>Clausius-Clapeyron</i>	502
A8.2 Il diagramma di stato dell'acqua ad alta pressione.....	505
A8.3 L'equivalente	506
A8.4 Solubilità di soluti solidi in acqua in funzione della temperatura	508
A8.5 Origine termodinamica della legge di Raoult.....	509
A8.6 Diagrammi di stato per sistemi binari con varia miscibilità: equilibrio liquido-solido.....	509
A8.7 Le soluzioni reali	513
NOTE AL CAPITOLO 8.....	516

CAPITOLO 9

L'equilibrio termodinamico delle reazioni chimiche	517
9.1 Una premessa importante che ci riguarda da vicino.....	517
9.2 La fenomenologia dell'equilibrio nelle reazioni chimiche	518
9.3 La natura termodinamica della costante di equilibrio	523
9.3.1 Derivazione termodinamica della costante di equilibrio K	524
9.4 Altre espressioni per la costante di equilibrio	532

9.4.1 La costante di equilibrio e l'equazione stechiometrica.....	536
9.5 Utilizzo della K_C per il calcolo della composizione della miscela di reazione all'equilibrio.....	538
9.6 Effetto della temperatura sulla costante di equilibrio	543
9.7 Perturbazione e "spostamento" dell'equilibrio.....	545
9.7.1 Effetto dell'aggiunta e della sottrazione di reagenti e prodotti sulla composizione dell'equilibrio	546
9.7.2 Effetto della pressione sulla composizione dell'equilibrio.....	548
9.8 K_C e il "grado di dissociazione"	549
9.9 Equilibri simultanei.....	551
APPROFONDIMENTI	553
A9.1 L'energia libera molare di una specie chimica gassosa ideale pura e come componente di una miscela in funzione della pressione	553
A9.2 Attività e stati standard per i sistemi chimici	555
A9.3 Dimensionalità delle costanti di equilibrio K_P e K_C	556
CAPITOLO 10	559
Gli Equilibri Ionici in Soluzione Acquosa	559
10.1 L'importanza del solvente acqua.....	559
10.2 Le reazioni acido-base. Il modello di Brønsted-Lowry.....	559
10.2.1 La "forza" di acidi e basi	562
10.2.2 La reazione di "autoprotolisi" dell'acqua	567
10.2.3 Soluzioni acquose neutre, acide e basiche: il pH e il pOH.....	569
10.2.4 Relazione fra le costanti acida e basica dei componenti di una coppia acido-base coniugata	572
10.2.5 Sali con proprietà acide o basiche: l'idrolisi salina	574
10.2.6 Acidi e basi polifunzionali	576
10.3 Calcoli stechiometrici per la previsione del valore del pH e della composizione di equilibrio di soluzioni di acidi, basi e sali.....	578
10.3.1 Il pH delle soluzioni di acidi e basi forti	579

10.3.2 Il pH delle soluzioni di acidi e basi deboli e la relazione col grado di dissociazione	582
10.3.3 Il pH delle soluzioni di sali soggetti a idrolisi	585
10.3.4 Il pH delle soluzioni di acidi e basi polifunzionali	590
10.3.5 Il pH delle miscele di acidi e miscele di basi	596
10.3.6 Le soluzioni tampone	600
10.3.7 Le reazioni degli acidi con le basi	608
10.4 Equilibri ionici eterogenei: gli equilibri di solubilità	623
10.4.1 La solubilità e il prodotto di solubilità	624
10.4.2 Perturbazioni dell'equilibrio di solubilità	632
APPROFONDIMENTI	650
A10.1 Gli acidi e le basi secondo Lewis.....	650
A10.2 Calcolo rigoroso del pH per acidi e basi deboli	653
A10.3 Calcolo del pH di una soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	654
A10.4 Calcolo rigoroso del pH per acidi poliprotici	655
A10.5 Calcolo del pH di soluzioni derivanti dalla reazione di un acido con una base entrambi deboli.....	658
A10.6 Calcolo della solubilità di un sale poco solubile contenente un anione basico.....	659
NOTE AL CAPITOLO 10.....	662

CAPITOLO 11

I Sistemi Elettrochimici	665
11.1 Elettricità e reazioni redox, fuor di metafora	665
11.2 I semielementi e le pile.....	666
11.2.3 La forza elettromotrice della cella e la termodinamica della reazione ...	672
11.2.4 I potenziali standard di riduzione dei semielementi (e delle corrispondenti coppie redox). La serie elettrochimica	677
11.2.5 I potenziali di riduzione delle coppie redox in condizioni non standard: l'equazione di Nernst di semielemento	685
11.2.6 Applicazioni dei potenziali standard di riduzione delle coppie redox.....	688

11.3 L'elettrolisi	699
11.3.1 La cella elettrolitica	699
11.3.2 Elettrolisi di sali fusi.....	700
11.3.3 Elettrolisi di soluzioni acquose	702
11.3.4 Aspetti quantitativi dell'elettrolisi.....	706
APPROFONDIMENTI	709
A11.1 Relazione tra E_{cella} e ΔG della reazione	709
NOTE AL CAPITOLO 11.....	710

CAPITOLO 12

La Componente Tempo nelle Reazioni Chimiche: la Cinetica Chimica	713
12.1 L'altra faccia della medaglia	713
12.2 La velocità di reazione: il concetto di velocità istantanea.....	714
12.2 La legge cinetica e la costante cinetica k della reazione	717
12.2.1 Determinazione sperimentale della legge cinetica e della costante cinetica	719
12.4 Leggi cinetiche e meccanismo delle reazioni	726
12.5 Relazione fra le costanti cinetiche k_d e k_i della reazione e la costante di equilibrio termodinamica K	730
12.6 La teoria delle collisioni per le reazioni in fase gassosa. La dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.....	731
12.6.1 Il controllo cinetico delle reazioni: l'“inerzia” delle specie chimiche ..	736
12.7 Modifica della velocità di reazione a temperatura costante: i catalizzatori ..	738
12.7.1 Catalisi omogena e catalisi eterogenea.....	739
12.7.2 I catalizzatori biologici	741
APPROFONDIMENTI	744
A12.1 Come si ipotizza il meccanismo di una reazione da misure cinetiche.....	744
NOTE AL CAPITOLO 12	746
Indice analitico	749

della singola particella, v_p . Questo volume, per ogni mole di particelle, prende il nome di *covolume*, e ad esso viene attribuito il simbolo b (che ha le dimensioni $L \text{ mol}^{-1}$). Pertanto:

$$b = 4 \cdot N_A v_p \quad [\text{A43.6}]$$

Il volume a disposizione delle particelle per il loro moto nel caso di un gas reale contenuto in un recipiente di volume V , allora risulta essere $(V-b)$. Da quanto detto, risulta evidente che il termine correttivo " b " è legato in ultima analisi *all'effetto delle repulsioni* tra le particelle.

A4.4 Simmetria geometrica, operazioni ed elementi di simmetria

Un sistema come un'equazione matematica, una legge fisica, una entità geometrica mono-, bi-, o tri-dimensionale, una grandezza fisica, un corpo dotato di massa dall'infinitamente piccolo all'infinitamente grande, si dice che possiede una *simmetria* se risulta *invariante* a seguito dell'applicazione su di esso di una *trasformazione reversibile*. Quest'ultima può essere un'operazione di natura matematica - per esempio uno scambio di variabili, l'applicazione di un operatore, di una legge matematica - oppure fisica - come un movimento, un cambio di coordinate a seguito di un cambio di sistema di riferimento, un cambio di segno della carica elettrica delle particelle del sistema, una traslazione temporale, ecc. - alla quale è soggetto il sistema di cui sopra. Reversibile significa che l'operazione è invertibile senza che ciò apporti modifiche permanenti al sistema. Allora il sistema mostra una simmetria se intervenendo su di esso con una trasformazione (che potenzialmente potrebbe mutarne le caratteristiche o le proprietà, cioè potrebbe perturbarlo), questo, a trasformazione avvenuta, risulta invariante, cioè possiede una configurazione indistinguibile dall'iniziale. Badate bene: non necessariamente la medesima configurazione iniziale, ma *indistinguibile* da essa.

I solidi, e i reticolii cristallini che ne descrivono la struttura, presentano delle simmetrie di natura geometrica. Parliamo di geometria euclidea (perché ne esistono delle altre, non-eucleedee, che qui non sono rilevanti). In essa le trasformazioni che generano invarianza sono "movimenti" del sistema, che nel nostro caso è la cella elementare rappresentativa del reticolo cristallino, compiuti rispetto a entità geometriche che si chiamano *elementi di simmetria*. Questi sono *l'asse*, *il piano* e *il centro* di simmetria, rispetto ai quali si possono far fare al sistema dei movimenti di corpo rigido, in particolare:

- *rotazione* rispetto a un asse
- *riflessione* rispetto a un piano
- *inversione* rispetto al centro

Se a valle di queste operazioni si ottiene l'invarianza del sistema (cioè esso si trova in una configurazione/situazione indistinguibile da quella iniziale), si dice allora che il medesimo sistema è caratterizzato o possiede o ammette quell'elemento di simmetria. Vediamoli con semplici esempi.

Asse di Simmetria

Per un sistema fisico o geometrico, sia esso un corpo materiale, una figura geometrica ideale - o un sistema di più corpi e figure -, un "asse di simmetria" è una retta immaginaria rispetto alla quale l'operazione rotazione di $360^\circ/n$, dove n è l'ordine dell'asse, permette al sistema nel suo complesso di assumere una configurazione indistinguibile (invariante) da quella di partenza. Vediamo un solo esempio, che però credo sia illuminante. Consideriamo la serie di parallelepipedi e prismi raffigurata in Fig. 1. Iniziamo dal primo parallelepipedo a sinistra, quello a base rombica: la retta perpendicolare alle due basi rombiche e passante per il loro centro costituisce un asse di ordine 2, un asse binario. Infatti una rotazione di $360^\circ/2 = 180^\circ$ intorno a questo asse, destrogiro o levogiro (cioè reversibile), permette al parallelepipedo di assumere una configurazione, diciamo anche un aspetto, che non può essere distinta da quella di partenza. Ecco l'invarianza. Con lo stesso ragionamento, il successivo prisma a base triangolare equilatera ammette un asse ternario perpendicolare alle basi e passante per il loro centro. Infatti una rotazione di $360^\circ/3 = 120^\circ$ intorno ad esso in un senso o nell'altro e partendo da qualsiasi posizione del prisma genera una invarianza, nel senso che ormai conosciamo. E così via per gli altri poliedri. L'ordine dell'asse può essere un numero intero variante da 1 a infinito. L'asse di ordine infinito è quello che caratterizza il cilindro in Fig. A44.1. Infatti una rotazione virtuale di un angolo infinitesimo intorno a tale asse genera invarianza.

asse di simmetria

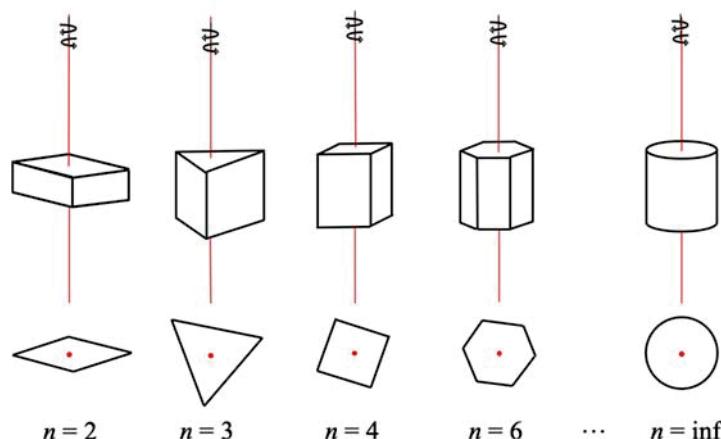


Fig. A44.1. Esempi di assi di simmetria per alcuni poliedri regolari (viene evidenziato solo l'asse di ordine n perpendicolare al poliedro di base)

Piano di Simmetria

Per lo stesso sistema fisico o geometrico di cui sopra, un piano di simmetria è un piano immaginario rispetto al quale l'operazione riflessione individua due porzioni del sistema che sono l'una l'immagine speculare dell'altra. Per esempio, gli oggetti in Fig. A44.2 ammettono un piano di simmetria longitudinale perpendicolare al piano della figura (rappresentato con la sua proiezione, una linea rossa) che la divide in due parti speculari (come uno specchio immaginario). Se aprite bene le mani davanti a voi e ne guardate il palmo (o il dorso) vi accorgerete che sono speculari, cioè tra loro passa un piano di simmetria (Fig. A44.2b), come quello che passa per il vostro naso e divide il vostro corpo in due parti riflesse (Fig. A44.2c). Questa simmetria è detta anche bilaterale, perché genera due parti equivalenti speculari e non sovrapponibili.

piano di simmetria

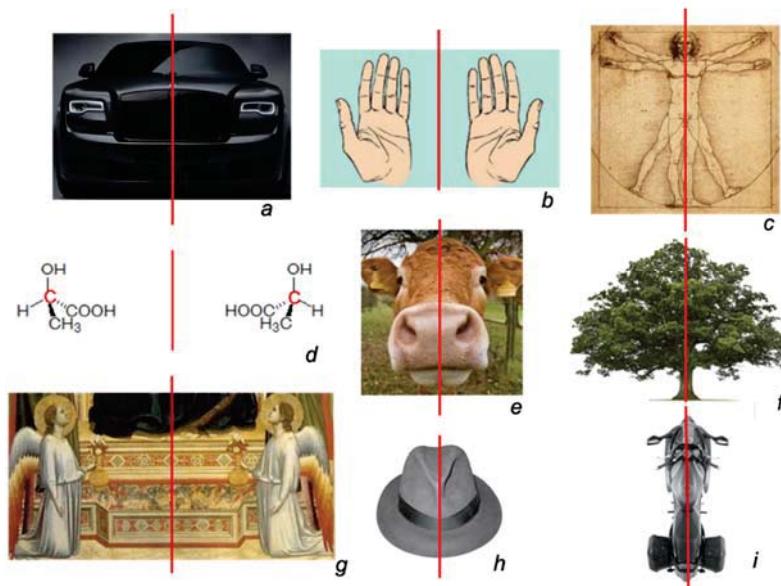


Fig. A44.2. Oggetti che ammettono un piano di simmetria perpendicolare al piano della figura (la linea rossa rappresenta la proiezione su detto piano) che corre longitudinalmente esattamente a metà della larghezza e identifica due parti che sono esattamente l'una speculare all'altra, cioè come se fossero riflesse in uno specchio.

Centro di Simmetria

Il nostro sistema fisico o geometrico ammette un centro di simmetria se esiste un punto ideale rispetto al quale ogni punto del sistema ammette un suo corrispondente sulla retta congiungente centro e punto, dalla parte opposta, alla stessa distanza (Fig. A44.3 a, b, c). L'operazione di simmetria corrispondente è l'*inversione*. Esistono molti sistemi naturali centro-simmetrici: tra i più evidenti vi sono il disco della luna e del sole, le corolle di molti

fiori, i microscopici cristalli di neve (Fig. A44.3 d, e), alcuni molluschi. Anche molti manufatti lo sono, come le ruote dei veicoli e i rosoni delle cattedrali gotiche (Fig. A44.3 f).

centro di simmetria

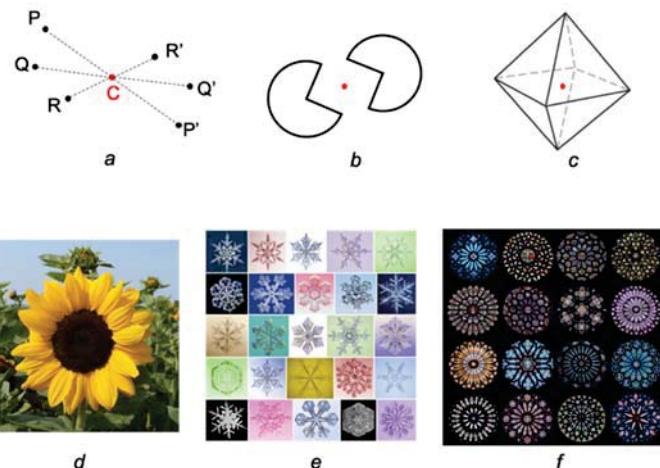


Fig. A44.3. Sistemi che ammettono un centro di simmetria (punto rosso in a, b, c).

Come esempio, scopriamo gli elementi di simmetria posseduti dal reticolo bravaisiano cubico (Fig. A44.4):

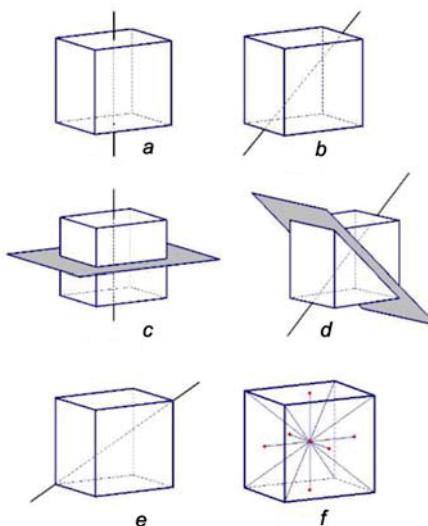


Fig. A44.4. Elementi di simmetria della cella elementare cubica: (a) 3 assi di ordine 4 che passano per i centri delle coppie di facce opposte; (b) 6 assi trasversi di ordine 2 che passano per i punti medi delle coppie di spigoli opposti; (c) 3 piani di simmetria mediana (la sezione è un quadrato); (d) 6 piani di simmetria diagonale (la sezione è un rettangolo); (e) 4 assi diagonali (che passano per le coppie di vertici non appartenenti allo stesso piano); (f) centro di simmetria.

La simmetria in chimica

La simmetria è un importante fattore che influenza fortemente le proprietà degli atomi e dell'infinita varietà di specie chimiche generate dai legami fra gli atomi medesimi. Gli orbitali atomici descritti nelle Fig. 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, contengono assi, piani e centri di simmetria. Come abbiamo visto nel Par. 3.3.3.2 - Stadio 4 a proposito del principio di direzionalità del legame chimico e nel Par. 3.3.6.4 in merito ai requisiti di combinabilità degli *AOs* per formare *MOs*, nella combinazione degli orbitali la simmetria gioca un ruolo chiave perché devono essere soddisfatte precise regole di simmetria, altrimenti il legame covalente, quindi le molecole, non si formano. Ne consegue che la simmetria è fondamentale nella generazione di tutto ciò che ci circonda e di noi stessi!

Nelle molecole, la formazione dei legami introduce relazioni spaziali fra gli atomi. Quindi le molecole possono risultare simmetriche o asimmetriche. Tuttavia, è facile vedere che la struttura delle molecole piccole tende ad essere simmetrica. Abbiamo visto nel Par. 3.3.3.2 a proposito della teoria VSEPR e delle geometrie assunte dagli orbitali atomici ibridi che le strutture molecolari possedute dalla maggior parte delle molecole fino a una decina di atomi (tranne categorie particolari come i composti di coordinazione) sono regolari e quindi possiedono assi, piani e centri di simmetria. Perché c'è questa regolarità? Perché queste strutture geometriche simmetriche sono quelle che permettono alle coppie elettroniche - che hanno la stessa carica negativa - di stare il più possibile lontane le une dalle altre, quindi di minimizzare la repulsione elettrostatica tra esse. In tal modo l'energia totale del sistema viene minimizzata e la stabilità del sistema è massima. All'aumentare del numero di atomi componenti, cioè all'aumentare delle dimensioni molecolari, la simmetria si può mantenere, ma anche frequentemente perdere. Pensate per esempio alle macromolecole biologiche (proteine, acidi nucleici, glucidi, lipidi), che in genere formano lunghe catene. La simmetria diminuisce perché intervengono interazioni intramolecolari più deboli, cioè i legami a idrogeno e le interazioni di *van der Waals*, che si sovrappongono all'elettrostatica dominante a corta distanza, creando altri vincoli e quindi generando distorsioni della regolarità. Se poi aggiungiamo anche il solvente, si sommano altre interazioni questa volta inter-molecolari e, nel caso dell'acqua, anche effetti entropici (vedi Par. 8.2.1.2), come il cosiddetto effetto idrofobico che è un importante fattore determinante dell'avvolgimento della catena polipeptidica nelle proteine globulari. Il risultato netto è che molte macromolecole sono simmetriche, ma anche asimmetriche.

È importante sottolineare il fatto che l'insieme delle operazioni associate agli elementi di simmetria (assi, piani, centro) di una qualsiasi molecola costituiscono un *gruppo matematico* (detto "*gruppo puntuale di simmetria*"). Pertanto, oltre a fornire un criterio per classificare strutturalmente le molecole, ciò consente di utilizzare gli strumenti matematici della *teoria dei gruppi* in chimica per risolvere moltissimi problemi di grande

rilevanza. Su questi calcoli si basano i protocolli computazionali che permettono di simulare moltissimi eventi chimici, con capacità sia predittiva che interpretativa, come per esempio le transizioni degli elettroni fra vari stati energetici e di gruppi di atomi fra diversi stati vibrazionali e rotazionali attraverso l'assorbimento di energia raggiante, cioè di radiazione elettromagnetica. Questi "salti" energetici sono "permessi" o "proibiti" sulla base di regole di simmetria (dette *regole di selezione*).

A4.5 La forma dei cristalli macroscopici. I difetti strutturali nei cristalli

La forma dei cristalli macroscopici

La struttura regolare intima dei solidi cristallini pervade la totalità della sostanza fino ad "emergere" all'esterno determinando la forma regolare del cristallo macroscopico. Anzi, è proprio da questa che l'uomo ha inizialmente intuito la disposizione intimamente ordinata delle particelle costituenti questo particolare tipo di materia. Esulano da questa situazione i solidi policristallini che, come detto, essendo formati da microcristalli orientati caoticamente in tutte le direzioni, originano solidi con forma esteriore irregolare. La dimensione e la forma dei cristalli macroscopici dipende essenzialmente dalle condizioni di cristallizzazione.

In particolare, la formazione di cristalli di grosse dimensioni si ottiene normalmente da un processo di cristallizzazione lento nel quale il soluto si deposita in forma solida separandosi da soluzioni che con lentezza sperimentano una successione di stati di *sovra-saturazione* (si parla di soluzione *satura* per descrivere la condizione in cui nel solvente è disiolta la massima quantità possibile di soluto (vedi Par. 10.4.1), in un processo che si realizza di norma attraverso una lenta evaporazione del solvente. D'altro canto, la formazione veloce della fase solida, da una reazione o da un processo rapido di separazione del solido da una soluzione sovra-satura, genera microcristalli, nemmeno percepibili come tali, in un agglomerato polverulento amorfo.

Le *forme* dei cristalli macroscopici di uno stesso solido, nonostante l'architettura microscopica del reticolo cristallino sia identica, variano a seconda delle velocità di accrescimento del cristallo nelle varie direzioni che sono influenzate dalla densità di punti reticolari della faccia e, a parità di questo parametro, possono essere influenzate dal posizionamento fisico dello stesso nel proprio intorno. Per esempio, un iniziale microcristallo cubico a facce centrate in accrescimento che si trovi adagiato sul piano x-y supposto orizzontale, potrà accrescere liberamente nelle direzioni del piano, cioè x e y, vale a dire lateralmente. Perpendicolarmente al piano potrà invece accrescere liberamente in un'unica direzione perpendicolare, diciamo z, cioè verso l'alto, ma con più difficoltà lungo -z perché ostacolato dal proprio peso. L'accrescimento delle facce del cristallo sarà pertanto irregolare. In generale quindi, a seconda dell'ambiente di accrescimento, alcune facce

potranno svilupparsi più di altre e alcune addirittura non svilupparsi (Fig. A45.1). Quello che rimane costante nei cristalli di forma diversa della stessa sostanza sono *gli angoli diedri tra facce corrispondenti* (l'angolo dietro è l'angolo tra due facce aventi in comune uno spigolo) perché essi sono un'espressione diretta dell'orientamento di definiti piani reticolari della struttura reticolare. Questa è la prima legge scoperta della cristallografia.

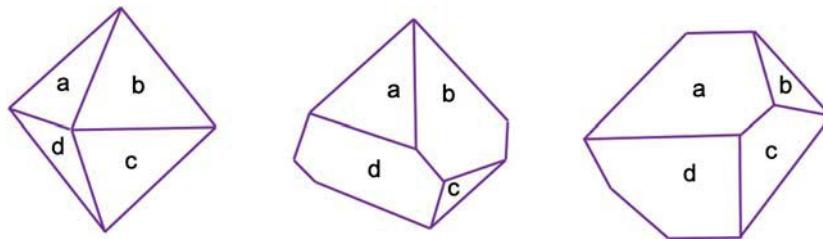


Fig. A45.1. Cristalli di una stessa sostanza con reticolo cubico a facce centrali con forme diverse. Lettere uguali nei tre cristalli denotano facce equivalenti che hanno avuto diverso sviluppo nei tre cristalli.

I difetti strutturali nei cristalli

Possiamo riconoscere elementi di perturbazione della struttura regolare ideale di un qualsiasi cristallo a tre livelli: *difetti puntuali*, se riguardano singole posizioni reticolari, *difetti bidimensionali* o *dislocazioni*, se sono dovuti a irregolarità nel posizionamento dei piani reticolari, e *difetti superficiali*, legati alle particolarità strutturali delle particelle che si trovano alla “frontiera” del cristallo. Le perturbazioni addotte da uno o più di questi difetti sono generate da impurezze sempre presenti negli ambienti e nelle condizioni reali di cristallizzazione e/o da tempi di formazione del cristallo non sufficientemente lunghi e/o ancora dalle lavorazioni cui sono soggetti (soprattutto per i solidi metallici). Esse, se numerose, possono influenzare in modo molto marcato le proprietà meccaniche elettriche ed ottiche del solido.

Difetti puntuali. Nel caso di cristalli formati da atomi o molecole, la mancanza di un nodo reticolare, sia esso atomo o molecola, determina una *lacuna* o *vacanza*. Se invece un atomo o una molecola diffondono dalla sua posizione ideale ad una cavità normalmente vuota, si parla di difetto *autointerstiziale*. Atomi o molecole estranee (impurezze) possono sostituire alcuni di quelli del reticolo mantenendo la stessa posizione (*impurezza sostituzionale*) oppure inserirsi in una cavità (*impurezza interstiziale*). Queste possibilità sono descritte in Fig. A45.2

Nei cristalli ionici i difetti sono sostanzialmente della stessa natura, ma le lacune in genere coinvolgono un catione e un anione (mantenendo così l'elettroneutralità) e sono denominati convenzionalmente “*difetti di Schottky*”. La diffusione dalla posizione ideale a una cavità vuota interessa in genere i cationi (che sono più piccoli degli anioni e quindi si spostano

Marco Sola

Lezioni di Chimica Generale

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**.

