

Comprende



versione Ebook

e Software di simulazione



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

Fondamenti di Chimica per le Tecnologie

II Edizione



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**.

FONDAMENTI DI CHIMICA PER LE TECNOLOGIE

BERTANI ROBERTA

DETTIN MONICA

MOZZON MIRTO

SGARBOSSA PAOLO

*Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria industriale*

II EDIZIONE



Fondamenti di chimica per le tecnologie – II Edizione

Bertani Roberta, Dettin Monica, Mozzon Mirto, Sgarbossa Paolo

Copyright © 2023 EdiSES Edizioni S.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

2027 2026 2025 2024 2023

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.

Progetto grafico e fotocomposizione:

doma book di Massimo Di Grazia – Napoli

Stampato presso la

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

Per conto della

EdiSES Edizioni S.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 170 6

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

PREFAZIONE ALLA SECONDA EDIZIONE

Questo testo rappresenta la nuova edizione dell'opera *Fondamenti di Chimica per le Tecnologie* la cui prima edizione ha visto le stampe nel 2020. Rispetto ad essa non si è voluto soltanto fare una revisione testuale completa, ma apportare anche alcune modifiche sostanziali. Tra queste vi è la decisione di “trasferire” i due capitoli finali sulla Chimica Inorganica nella piattaforma online, rendendoli disponibili gratuitamente per la consultazione agli studenti che disporranno di questa nuova edizione del libro. Con questa operazione di snellimento ci siamo potuti permettere di aggiungere nuovi argomenti in alcuni capitoli, ma anche di approfondire aspetti fondamentali in altri. Come nella precedente edizione, il nostro scopo è rimasto quello di fornire un libro che rendesse più evidenti i fondamenti dei concetti di chimica generale che trovano applicazione in tutti i campi delle tecnologie, mantenendo il rigore scientifico che ha sempre caratterizzato la nostra opera.

Tale approccio alla chimica generale si manifesta in tutto il testo ed è particolarmente evidente in quei paragrafi, opportunamente segnalati nel corso della trattazione principale, che sono stati posti alla fine del capitolo sotto la voce “Approfondimenti”. In tal modo possono essere consultati facilmente pur senza compromettere la lettura del testo principale. Confidiamo che questo approccio produca una migliore comprensibilità di alcuni concetti e costituisca un valore aggiunto al libro, soprattutto per quegli studenti che non abbiano seguito corsi di Chimica Fisica o non prevedano nemmeno insegnamenti di questo tipo nel loro percorso. Per questo abbiamo cercato di far trasparire il senso insieme chimico e fisico che caratterizza sia le proprietà della materia e che le sue trasformazioni.

Come nella precedente edizione ci siamo attenuti alle convenzioni aggiornate dell'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ma, abbiamo comunque continuato ad adottare termini comuni nei laboratori di ricerca e nelle aule didattiche come “concentrazione molare” e “molarità”, anche se al giorno d’oggi sconsigliati. Per la stessa ragione la nomenclatura dei composti inorganici trattata nel testo è prevalentemente quella tradizionale, ma non mancano i riferimenti a quella IUPAC e alla notazione di Stock.

Pensiamo infine che l'impostazione chimico-fisica del nostro libro e gli approfondimenti presenti alla fine di quasi ogni capitolo possano essere apprezzati anche da docenti e studenti di altri corsi di studio nell'ambito delle scienze matematiche, fisiche e naturali dedicati agli aspetti più applicativi della chimica e dei materiali, che possono trovare in questo testo un buon complemento allo studio.

GLI AUTORI

Padova, 29 Settembre 2023

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	93
6. Il legame covalente	107
7. Il legame metallico e i legami deboli	169
8. Unità di massa atomica, mole, formule chimiche e nomenclatura in chimica inorganica	185
9. Le reazioni chimiche: classificazione, bilanciamento e calcoli stochiometrici	223
10. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato gassoso	257
11. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato liquido	285
12. Gli stati di aggregazione della materia: lo stato solido	297
13. Le soluzioni liquide	321
14. Termodinamica chimica: le funzioni di stato energia interna ed entalpia	349
15. Termodinamica chimica: le funzioni di stato entropia ed energia libera di Gibbs	375
16. L'equilibrio chimico: equilibrio in fase gassosa	409
17. L'equilibrio chimico: equilibrio in soluzione acquosa	431
18. Equilibri tra fasi diverse: sistemi ad un componente	495
19. Equilibri tra fasi diverse: sistemi a due componenti	513
20. L'elettrochimica: produzione di energia elettrica da processi spontanei	565
21. L'elettrochimica: utilizzare energia elettrica per fare avvenire un processo non spontaneo	599
22. L'elettrochimica applicata	615
23. La cinetica chimica	647
24. La chimica nucleare	673
25. La chimica organica	699
26. La chimica inorganica: blocchi <i>s</i> e <i>p</i>	
27. La chimica inorganica: blocchi <i>d</i> ed <i>f</i>	



Appendice: Le grandezze fisiche, le unità di misura e le cifre significative

A1

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	14
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	28
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	34
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 Planck	40
A.4	Le grandezze scalari e le grandezze vettoriali	41
	A.4.1 Il prodotto scalare	41
	A.4.2 Il prodotto vettoriale	42
A.5	Equazione non lineare, equazione differenziale ed equazione differenziale alle derivate parziali	42
	A.5.1 L'equazione non lineare	42
	A.5.2 L'equazione differenziale	43
	A.5.3 L'equazione differenziale alle derivate parziali	43
A.6	La funzione seno: ampiezza, pulsazione, frequenza, periodo	43
A.7	L'equazione delle onde di Jean Baptiste Le Rond D'Alembert	44
A.8	I calcoli matematici nell'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari	44

4 LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI E LE PROPRIETÀ PERIODICHE

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

4.9.5	Il carattere metallico	81
A.9	I sistemi di coordinate cartesiane e polari	83
A.10	La forma della funzione radiale per l'atomo di idrogeno	83
A.11	Le configurazioni elettroniche dei primi 92 elementi della tavola periodica	84
A.12	I valori di elettronegatività secondo Pauling	90

5 IL LEGAME CHIMICO – PROPRIETÀ GENERALI E LEGAME IONICO

5.1	Il legame chimico	94
5.2	I parametri della struttura molecolare	94
5.2.1	Lunghezza di legame	94
5.2.2	Energia di legame	95
5.2.3	Angolo di legame	96
5.3	I simboli di Lewis	96
5.4	La classificazione dei legami chimici	97
5.5	Il legame ionico	98
5.5.1	Generalità	98
5.5.2	La regola dell'ottetto nel legame ionico	98
5.5.3	La teoria di Lewis sul legame ionico	99
5.5.4	Come si scrivono le formule di struttura di Lewis dei composti con legame ionico	99
5.5.5	I fattori coinvolti nel legame ionico	100
5.5.6	Il ciclo di Born-Haber	102
5.5.7	La valenza ionica	103

6 IL LEGAME COVALENTE

6.1	Introduzione	108
6.2	La teoria di Lewis nel legame covalente	108
6.2.1	I legami singoli	108
6.2.2	I legami multipli	109
6.2.3	Il legame covalente omopolare	110
6.2.4	Il legame covalente polare	110
6.2.5	Il legame covalente dativo nella teoria di Lewis	111
6.2.6	La regola dell'ottetto nel legame covalente	111
6.2.7	Le eccezioni alla regola dell'ottetto	112
6.3	Le formule di struttura elettroniche (o formule di Lewis)	112
6.3.1	Come si scrivono le formule di struttura di Lewis dei composti con legame covalente	113
6.3.2	La carica formale degli atomi nei composti con legame covalente	117
6.3.3	La teoria di Lewis ed il concetto di risonanza	119
6.4	La forma delle molecole e la teoria VSEPR	120
6.4.1	La teoria VSEPR	120
6.4.2	Determinazione della geometria di una molecola attraverso la teoria VSEPR	123
6.4.3	La polarità delle molecole	127
6.5	La teoria del legame di valenza	130
6.5.1	Il criterio della massima sovrapposizione degli orbitali atomici	130
6.5.2	La molecola di H ₂ nella teoria del legame di valenza	132
6.5.3	La molecola di N ₂ nella teoria del legame di valenza	133
6.5.4	Lo stato di valenza degli atomi	134

6.5.5	Lo stato di ibridazione degli atomi	137
6.5.6	La forma delle molecole e la teoria dell'ibridazione degli orbitali	138
6.5.7	L'ibridazione tra orbitali <i>s</i> e orbitali <i>p</i>	138
6.5.8	L'ibridazione in cui intervengono orbitali <i>d</i>	146
6.5.9	Il legame covalente dativo nella teoria del legame di valenza	147
6.5.10	La teoria del legame di valenza ed il concetto di risonanza	147
6.6	La teoria degli orbitali molecolari	150
6.6.1	Il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)	151
6.6.2	Gli orbitali molecolari nelle molecole	153
6.6.3	Gli orbitali molecolari di tipo σ e σ^*	156
6.6.4	Gli orbitali molecolari di tipo π e π^*	157
6.6.5	I diagrammi dei livelli energetici nelle molecole	158
6.6.6	La configurazione elettronica nelle molecole	162
6.6.7	L'ordine di legame nelle molecole	162
6.6.8	Le proprietà magnetiche nelle molecole	164
A.13	Gli spin antiparalleli nella molecola di H₂: trattazione di Heitler e London	166

7 IL LEGAME METALLICO E I LEGAMI DEBOLI

7.1	Il legame metallico	170
7.2	Le funzioni d'onda di Bloch	171
7.2.1	La teoria delle bande	172
7.2.2	I livelli di energia degli orbitali molecolari in un cristallo	172
7.2.3	Il diagramma energia contro distanza internucleare per gli orbitali molecolari in un cristallo	173
7.3	Le proprietà metalliche	176
7.3.1	La lucentezza nei metalli	176
7.3.2	La malleabilità e la duttilità nei metalli	176
7.3.3	La conduzione elettrica nei metalli	176
7.4	I legami deboli	181
7.4.1	Il legame a idrogeno	181
7.4.2	I legami dipolari	182

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	186
8.1.1	La massa di un elemento: la massa atomica media (peso atomico)	186
8.1.2	La massa di una molecola: la massa molecolare (peso molecolare)	189
8.2	La mole e il numero di Avogadro	189
8.3	La massa di una mole: la massa molare	190
8.3.1	Il numero di moli	191
8.4	Le formule chimiche	192
8.4.1	Le formule minime e le formule molecolari	193
8.5	Gli elementi e i composti	198
8.5.1	Il significato dei simboli e delle formule chimiche	198
8.6	Il numero di ossidazione	199
8.6.1	La determinazione del <i>no</i> degli elementi nei loro composti facendo uso della formula di struttura e dei valori di elettronegatività	200

8.6.2	La determinazione del <i>no</i> degli elementi nei loro composti facendo uso delle regole empiriche	201
8.7	La nomenclatura nella chimica inorganica	205
8.7.1	Nomenclatura e costruzione della formula chimica dei composti inorganici	206
8.7.2	I composti binari degli elementi con l'ossigeno	206
8.7.3	I composti binari degli elementi con l'idrogeno	209
8.7.4	Gli idrossidi (basi)	211
8.7.5	Gli ioni positivi (cationi)	211
8.7.6	Gli acidi ossigenati (ossoacidi)	212
8.7.7	Gli ioni negativi (anioni)	216
8.7.8	I sali	217
8.7.9	I tiocomposti: tiosali e tioacidi	221
8.7.10	I composti binari tra non metalli	221
8.7.11	I radicali	221
9	LE REAZIONI CHIMICHE: CLASSIFICAZIONE, BILANCIAMENTO E CALCOLI STECHIOMETRICI	
9.1	Introduzione	224
9.2	La rappresentazione delle equazioni chimiche	224
9.3	La classificazione delle reazioni chimiche	225
9.3.1	Classificazione sulla base della completezza: le reazioni chimiche complete e di equilibrio	226
9.3.2	Classificazione sulla base del tipo di reazione: le reazioni chimiche di non-ossalidazione e di ossidoriduzione	227
9.4	Le reazioni di ossidoriduzione	228
9.5	Le reazioni di non-ossalidazione	229
9.5.1	Le reazioni di metatesi	229
9.5.2	Le reazioni di precipitazione	232
9.6	Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa	232
9.6.1	Regole per la trasformazione nella forma ionica di una reazione scritta in forma molecolare	233
9.7	Il bilanciamento delle reazioni chimiche	233
9.7.1	Il metodo empirico	234
9.7.2	Il metodo algebrico	237
9.7.3	Il metodo della variazione del numero di ossidazione	238
9.7.4	Il metodo delle semireazioni	241
9.8	I calcoli stechiometrici	247
9.8.1	Il rapporto molare in una reazione chimica	248
9.8.2	Il reagente limitante in una reazione chimica	249
9.8.3	Il rendimento in una reazione chimica	250
A.14	Elettroliti forti, elettroliti deboli e non elettroliti	253
A.15	Ulteriori considerazioni nel passaggio dalla forma molecolare alla forma ionica di una reazione chimica	253
A.16	La purezza delle sostanze in una reazione chimica	254
10	GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LO STATO GASSOSO	
10.1	Gli stati di aggregazione della materia	258

10.2	Il gas ideale o perfetto	259
10.2.1	Equazione di stato dei gas ideali	260
10.2.2	L'equazione di stato dei gas ideali contiene le leggi classiche sui gas.....	262
10.2.3	La teoria cinetica molecolare dei gas.	268
10.3	I gas reali	273
10.3.1	Un'equazione precisa per i gas reali: l'equazione del viriale.....	273
10.3.2	Un'equazione approssimata per i gas reali: l'equazione del van der Waals.....	275
10.3.3	La temperatura critica.	278
10.3.4	Il diagramma di Andrews	279
A.17	La liquefazione dei gas reali.....	282
A.18	Il problema della respirazione in alta montagna o in immersione	283

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	286
11.1.1	Interpretazione su scala macroscopica	286
11.1.2	Interpretazione su scala molecolare	287
11.2	Lo stato liquido	287
11.2.1	La viscosità.....	288
11.2.2	La tensione superficiale	291
11.2.3	La tensione di vapore di un liquido puro	292

12 GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LO STATO SOLIDO

12.1	Le proprietà macroscopiche dei solidi. I solidi amorfi.....	298
12.2	I solidi cristallini.....	298
12.2.1	Tipi di solidi cristallini	299
12.2.2	Determinazione della struttura cristallina.....	304
12.2.3	I reticolii cristallini	306
12.2.4	Strutture cristalline e composti chimici	311
12.2.5	Interstizi tetraedrici e ottaedrici	314
12.2.6	I difetti nelle strutture cristalline.....	317

13 LE SOLUZIONI LIQUIDE

13.1	Le soluzioni e i modi di esprimere le composizioni	322
13.1.1	La frazione ponderale.....	322
13.1.2	La frazione ponderale percentuale	322
13.1.3	La frazione molare	323
13.1.4	La frazione molare percentuale	324
13.1.5	La concentrazione molare (o molarità)	324
13.1.6	La concentrazione in grammi/litro (o massa/volume di soluzione)	325
13.1.7	La concentrazione molale (o molalità)	326
13.1.8	La concentrazione normale (o normalità)	326
13.2	Le basi dell'analisi chimica quantitativa	328
13.2.1	Analisi gravimetrica	328
13.2.2	Analisi volumetrica	328
13.3	La solubilità	334

13.3.1	Solvente liquido con soluto gassoso	334
13.3.2	Solvente liquido con soluto solido	336
13.3.3	Solvente liquido con soluto liquido	337
13.4	Le soluzioni liquide ideali	337
13.4.1	La legge di Raoult	339
13.5	Le soluzioni liquide reali	342
13.5.1	Le soluzioni reali diluite. La legge di Henry	344

14 TERMODINAMICA CHIMICA: LE FUNZIONI DI STATO ENERGIA INTERNA ED ENALPIA

14.1	Scopo e caratteristiche della termodinamica chimica	350
14.2	I sistemi termodinamici	350
14.3	Le grandezze estensive e le grandezze intensive	351
14.4	Le grandezze funzioni di stato	352
14.5	Lo stato di un sistema termodinamico	352
14.5.1	L'equilibrio termodinamico e le trasformazioni termodinamiche. Processi reversibili e processi irreversibili	352
14.6	Il calore. Il principio zero della termodinamica	353
14.6.1	Il calore non è una funzione di stato	353
14.7	Il lavoro di un sistema termodinamico	354
14.8	La convenzione termodinamica sui segni di calore e di lavoro	354
14.9	Il lavoro di volume (lavoro meccanico)	355
14.9.1	Il lavoro meccanico non è una funzione di stato	356
14.10	L'energia interna in termodinamica	357
14.11	Il primo principio della termodinamica	357
14.11.1	La funzione di stato energia interna	359
14.11.2	Formulazione matematica del primo principio della termodinamica	359
14.12	La funzione di stato entalpia	360
14.12.1	La relazione tra il calore scambiato a pressione costante Q_p e il calore scambiato a volume costante Q_v	362
14.13	Capacità termica media e capacità termica effettiva	363
14.13.1	Calore specifico e calore molare	363
14.14	La misura sperimentale del calore di reazione: il calorimetro	364
14.15	La termochimica	365
14.15.1	Le equazioni termochimiche	365
14.15.2	Lo stato standard	366
14.15.3	L'entalpia di reazione, ΔH_{reaz}^0 , e l'entalpia standard di reazione	367
14.15.4	L'entalpia molare standard di formazione, $\Delta H_{f,i}^0$, e l'entalpia molare standard, H_i°	368
14.16	La legge di Hess	369
A.19	Il differenziale esatto	373
A.20	La natura dell'integrale di un differenziale esatto	373

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

15.1	Introduzione	376
15.2	L'entropia: trattazione attraverso proprietà microscopiche	376
15.2.1	La probabilità termodinamica e la spontaneità	376
15.2.2	La probabilità termodinamica e l'entropia	378

15.3	L'entropia: trattazione attraverso proprietà macroscopiche	379
15.3.1	Le macchine termiche	379
15.3.2	Il secondo principio della termodinamica nei postulati di Kelvin-Planck e di Clausius	380
15.3.3	L'integrale di Clausius e il teorema di Clausius	380
15.4	La funzione di stato entropia	382
15.4.1	Il calcolo della variazione di entropia	384
15.4.2	Trasformazioni in un sistema isolato	385
15.4.3	Trasformazioni in un sistema non isolato	385
15.4.4	Considerazioni sulla spontaneità di un processo termodinamico	386
15.4.5	L'entropia di reazione ΔS_{reaz} e l'entropia standard di reazione ΔS_{reaz}^0	388
15.4.6	Determinazione sperimentale dell'entropia di una specie chimica	389
15.4.7	Il terzo principio della termodinamica	389
15.4.8	Le entropie molari assolute S_i e le entropie molari assolute standard S_i^0	390
15.4.9	L'equilibrio e le trasformazioni spontanee per un sistema non isolato a temperatura e pressione costante	391
15.5	La funzione di stato energia libera di Gibbs	393
15.5.1	Considerazioni sulle condizioni termodinamiche di spontaneità di una reazione chimica	394
15.5.2	L'energia libera di reazione ΔG_{reaz} e l'energia libera standard di reazione ΔG_{reaz}^0	396
15.5.3	L'energia libera molare standard di formazione $\Delta G_{f,i}^0$ e l'energia libera molare standard G_i^0	397
15.6	Dipendenza dell'energia libera dalla temperatura e dalla pressione	400
15.6.1	Soluzioni ideali gassose o liquide	401
15.6.2	Soluzioni non ideali gassose o liquide	402
15.6.3	I liquidi e i solidi puri	403
A.21	Il rendimento di una macchina termica	404
A.22	Il teorema di Carnot e il ciclo di Carnot	404
A.23	L'uguaglianza di Clausius	404
A.24	L'entropia e i cambiamenti di stato	405
A.25	Ulteriori considerazioni sulla determinazione sperimentale dell'entropia di una specie chimica	405
A.26	Soluzioni liquide ideali o soluzioni diluite	406
A.26.1	Soluzioni liquide ideali	406
A.26.2	Soluzioni liquide diluite	407
A.27	Sistemi gassosi non ideali: fugacità e attività. Trattazione di G.N. Lewis	407
A.27.1	Soluzioni non ideali gassose	407
A.27.2	Soluzioni non ideali liquide	408
A.28	Le attività sono parametri adimensionali	408

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	410
16.2	Le diverse espressioni della costante di equilibrio	411
16.2.1	Equilibri chimici in sistemi omogenei	412
16.2.2	Equilibri chimici in sistemi eterogenei	416
16.3	Reazioni chimiche ed equilibrio	417
16.3.1	Il grado di avanzamento della reazione	418
16.3.2	Calcolo della composizione di un sistema chimico all'equilibrio	419

16.4	16.3.3 Calcolo del rendimento massimo di una reazione all'equilibrio	422
	Lo spostamento dell'equilibrio.....	424
	16.4.1 Effetto della variazione delle quantità dei componenti sulla posizione dell'equilibrio	425
	16.4.2 Effetto della variazione della pressione sulla posizione dell'equilibrio	426
	16.4.3 Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. L'isobara di van 't Hoff	427
A.29	L'isobara di van 't Hoff e le costanti di equilibrio K_P e K_C	430

17 L'EQUILIBRIO CHIMICO: EQUILIBRIO IN SOLUZIONE ACQUOSA

17.1	Introduzione	432
17.2	Gli equilibri ionici in soluzione acquosa	432
	17.2.1 L'equilibrio di dissociazione dell'acqua	432
17.3	Le soluzioni neutre, acide e basiche.....	433
	17.3.1 Il concetto di pH	434
17.4	Gli acidi, le basi e la loro forza.....	434
	17.4.1 Gli acidi forti	435
	17.4.2 Gli acidi deboli.....	435
	17.4.3 Le basi forti	436
	17.4.4 Le basi deboli.....	436
	17.4.5 Relazione tra la forza di un acido K_a e la forza della base coniugata K_b	438
	17.4.6 Acidi e basi poliprotici	439
	17.4.7 Gli elettroliti anfoteri	440
17.5	I sali e la reazione di idrolisi	440
17.6	Le soluzioni tampone	442
	17.6.1 Soluzione tampone formata da un acido (base) debole e dalla sua base (acido) co- niugata	442
	17.6.2 L'azione tamponante	443
	17.6.3 Ulteriori considerazioni sulle soluzioni tampone	444
17.7	Gli indicatori acido-base	446
17.8	Il calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio: il procedimento algebrico	448
	17.8.1 Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido forte ..	448
	17.8.2 Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base forte monoprotica	451
	17.8.3 Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido debole monoprotico	453
	17.8.4 Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base debole monoprotica	459
	17.8.5 Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un sale	463
	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) co- niugata	473
17.9	Le basi dell'analisi chimica quantitativa volumetrica	477
	17.9.1 Tipi di analisi volumetriche.....	479
	17.9.2 Gli stadi che compongono il processo di titolazione	479
	17.9.3 Il principio dell'equivalenza applicato all'analisi volumetrica	480
	17.9.4 Le reazioni di neutralizzazione: acidimetria e alcalimetria	480
17.10	Elettroliti solubili ed elettroliti poco solubili.....	481
	17.10.1 Il prodotto di solubilità K_{PS}	482

17.10.2	La solubilità molare, s	485
17.10.3	Effetto dello ione comune sulla solubilità di composti ionici poco solubili.....	487
A.30	Aspetti pratici nell'uso delle soluzioni tampone.....	490
A.30.1	Equazione di Henderson e Hasselbalch	490
A.30.2	La scelta della coppia coniugata	490
A.30.3	Soluzione tampone formata da acido o base forte	491
A.31	Effetto del pH sulla solubilità di composti ionici poco solubili.....	492

18 EQUILIBRI TRA FASI DIVERSE: SISTEMI AD UN COMPONENTE

18.1	Sistemi chimici omogenei ed eterogenei.....	496
18.1.1	Le fasi di un sistema, F	496
18.1.2	I componenti totali di un sistema, C	497
18.1.3	I componenti indipendenti di un sistema, C'	497
18.1.4	Le variabili fisiche e le variabili chimiche di un sistema	498
18.1.5	La varianza o grado di libertà di un sistema, v	499
18.2	La regola delle fasi	499
18.3	L'equazione di Clausius-Clapeyron	503
18.4	Applicazione dell'equazione di Clausius-Clapeyron agli equilibri di fase ad un componente	505
18.4.1	Equilibri tra le fasi liquida-vapore e le fasi solida-vapore	505
18.4.2	Equilibri tra le fasi solida-liquida e le fasi solido I-solido II	507
18.5	Diagrammi di fase per i sistemi ad un componente	508
18.5.1	Diagramma di fase dell'acqua	508
18.5.2	Interpretazione del diagramma di fase dell'acqua applicando l'equazione di Clausius-Clapeyron	509
18.5.3	Interpretazione del diagramma di fase dell'acqua applicando la regola delle fasi ..	510
18.5.4	Diagramma di fase dell'anidride carbonica.	510

19 EQUILIBRI TRA FASI DIVERSE: SISTEMI A DUE COMPONENTI

19.1	Le soluzioni liquide, solide e gassose.....	514
19.2	Le proprietà colligative.....	514
19.2.1	L'abbassamento relativo della pressione di vapore di una soluzione	515
19.2.2	Innalzamento del punto di ebollizione di una soluzione (ebullioscopia) ed abbassamento del punto di solidificazione di una soluzione (crioscopia)	516
19.2.3	La pressione osmotica	520
19.3	Diagrammi di fase per il sistema solido-liquido	524
19.3.1	Le leghe metalliche	526
19.4	La natura delle fasi speciali derivabili da una fusione di sistemi a due componenti	526
19.4.1	Le soluzioni solide (o cristalli misti)	526
19.4.2	I composti intermetallici	529
19.4.3	I composti interstiziali	530
19.5	Diagrammi di fase con completa miscibilità allo stato liquido e completa immiscibilità allo stato solido	530
19.5.1	La miscela eutettica	530
19.5.2	La formazione dei composti intermetallici	531
19.6	Diagrammi di fase con completa miscibilità allo stato liquido e completa miscibilità allo stato solido	535

19.6.1	La formazione delle soluzioni solide (cristalli misti)	535
19.7	Diagrammi di fase con lacune di miscibilità nello stato solido	537
19.7.1	La lacuna di miscibilità non si estende fino al campo di esistenza della fase liquida.	537
19.7.2	La lacuna di miscibilità si estende fino al campo di esistenza della fase liquida	538
19.8	Sistemi liquido-vapore di miscele ideali e non ideali di due liquidi completamente miscibili.	541
19.8.1	Diagrammi di fase isotermi	541
19.8.2	Diagrammi di fase isobari.	544
19.8.3	Lacune di miscibilità nello stato liquido: miscele binarie di liquidi solo parzialmente miscibili	546
A.32	Abbassamento crioscopico di una soluzione: formazione di una soluzione solida	551
A.33	Effetti della dissociazione dei soluti sulle proprietà colligative. Il coefficiente di van 't Hoff	551
A.34	Analisi termica.	552
A.34.1	Tracciamento dei diagrammi	552
A.34.2	Interpretazione dell'andamento delle curve di raffreddamento	553
A.34.3	Il passaggio dalle curve di raffreddamento a quelle dei diagrammi di fase.	554
A.35	Considerazioni nei sistemi di due componenti completamente miscibili sia in fase liquida sia in fase solida: la cristallizzazione frazionata	555
A.36	Diagrammi di fase solido-soluzione nei sistemi a due componenti.	555
A.36.1	Diagramma di fase di un sale che cristallizza puro dall'acqua.	555
A.36.2	Le miscele frigorifere	557
A.37	Diagramma di fase ferro-carbonio.	557
A.37.1	Le fasi solide presenti nel diagramma di fase ferro-carbonio	558
A.37.2	Le reazioni invarianti presenti nel diagramma di fase ferro-carbonio	558
A.37.3	Gli acciai e le ghise	559
A.38	Considerazioni sulla distribuzione quantitativa della miscela binaria tra due fasi condensate e tra fase condensata e fase vapore: la regola della leva	559
A.39	Considerazioni sulla composizione del vapore in equilibrio con la soluzione alla temperatura di ebollizione: la regola di Konowaloff	560
A.40	Considerazioni sui sistemi liquido-vapore di miscele binarie di due liquidi completamente miscibili: la distillazione frazionata	561

20 L'ELETTOCHIMICA: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA PROCESSI SPONTANEI

20.1	Introduzione	566
20.2	Le celle galvaniche	566
20.2.1	Decorso chimico dei processi ossidoriduttivi	566
20.2.2	Decorso elettrochimico dei processi ossidoriduttivi	567
20.2.3	Il potenziale assoluto di un semielemento	568
20.3	La realizzazione ed il funzionamento di una pila chimica	570
20.3.1	Considerazioni sul setto poroso e sul ponte salino.	571
20.4	Tipi di semielementi	573
20.4.1	Rappresentazione schematica IUPAC di un semielemento e di una pila.	574
20.5	La forza elettromotrice di una pila	575
20.6	Aspetti termodinamici in elettrochimica: energia libera, lavoro utile e lavoro elettrico	575
20.6.1	Relazione tra energia libera e lavoro utile	576
20.6.2	Relazione tra energia libera e lavoro elettrico	577
20.7	L'equazione di Nernst per una pila	578
20.7.1	L'equazione di Nernst per un semielemento.	580
20.8	Semielementi di riferimento: l'elettrodo standard a idrogeno	582

20.9	Determinazione del potenziale standard di un semielemento. La serie elettrochimica dei potenziali standard	582
20.9.1	La previsione dello svolgimento qualitativo di una reazione redox	585
20.10	Il calcolo teorico della fem di una pila	587
20.11	Le pile fisiche (pile di concentrazione)	590
20.11.1	Le pile di concentrazione ottenute attraverso un processo di diluizione di una soluzione	590
20.11.2	Le pile di concentrazione ottenute attraverso un processo di espansione di un gas	591
A.41	Pile di riferimento. La pila Weston	594
A.42	La determinazione pratica della fem di una pila. Il circuito potenziometrico	594
A.43	Relazione tra energia libera e lavoro utile	595
A.44	Una pila di concentrazione: la pila a espansione di gas ossigeno	597

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

21.1	Introduzione	600
21.2	Il processo di elettrolisi e le celle elettrolitiche	600
21.2.1	Il passaggio della corrente elettrica nei conduttori di prima e seconda classe	601
21.2.2	Il potenziale di decomposizione, V_d	601
21.2.3	Il potenziale termodinamico di decomposizione, E_d	603
21.2.4	La sovratensione, η	605
21.2.5	La resistenza ohmica dell'elettrolita, R_i/I	606
21.2.6	La tensione effettiva di elettrolisi, V_{eff}	607
21.3	Previsione delle specie chimiche che per prime si ossidano o si riducono agli elettrodi	607
21.4	Le leggi di Faraday	610
21.5	Il rendimento di corrente	612

22 L'ELETTROCHIMICA APPLICATA

22.1	Introduzione	616
22.2	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che realizzano le celle galvaniche	616
22.2.1	Una pila storica: la pila Daniell	616
22.2.2	Le pile a secco	618
22.2.3	Gli accumulatori	620
22.2.4	Le pile a combustibile	625
22.3	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che impiegano celle elettrolitiche	627
22.3.1	Il processo di elettrolisi dell'acqua	627
22.3.2	La purificazione elettrolitica del rame	629
22.3.3	La produzione dell'alluminio per via elettrolitica	632
22.3.4	L'elettrodepositazione	633
22.4	I processi di corrosione dei metalli	634
22.4.1	La classificazione dei processi di corrosione	634
22.4.2	La corrosione elettrochimica	635
22.4.3	Eterogeneità interna al sistema della fase solida	635
22.4.4	La passivazione dei metalli	637
22.4.5	Eterogeneità interna al sistema della fase liquida circostante	638
22.4.6	Eterogeneità esterna al sistema: la corrosione elettrolitica	641
22.5	Protezione contro la corrosione	642
A.45	La corrosione dei metalli e l'ambiente di reazione	645

23 LA CINETICA CHIMICA

23.1	Introduzione	648
23.2	Velocità di reazione	648
23.2.1	Espressioni della velocità di reazione ed equazioni cinetiche	650
23.2.2	Determinazione sperimentale dell'ordine di reazione	651
23.2.3	Reazioni di primo ordine	653
23.2.4	Reazioni di secondo ordine	655
23.3	Meccanismo di reazione	657
23.3.1	Meccanismi semplici: stadi elementari e complesso attivato	657
23.3.2	Meccanismi complessi: intermedi di reazione	658
23.4	Effetto della temperatura sulla velocità di reazione: equazione di Arrhenius e cenni di teoria delle collisioni	660
23.5	Catalisi e catalizzatori	665
23.5.1	Attività e selettività di un catalizzatore	667
A.46	Catalisi omogenea, eterogenea ed enzimatica	669

24 LA CHIMICA NUCLEARE

24.1	Le dimensioni del nucleo e dell'atomo	674
24.2	Nuclidi stabili e nuclidi radioattivi	675
24.3	Difetto di massa ed energia di legame nucleare	678
24.4	Tipi di decadimento radioattivo e legge del decadimento radioattivo	679
24.4.1	Decadimento α	679
24.4.2	Decadimento β	681
24.4.3	Decadimento γ	682
24.4.4	Cattura elettronica	682
24.5	La cinetica del decadimento radioattivo	683
24.6	Misura della radioattività	685
24.7	Radioattività naturale	686
24.8	Energia dalle reazioni nucleari: il processo di fissione	689
24.9	Energia dalle reazioni nucleari: il processo di fusione	690
A.47	Le centrali nucleari a fissione	693
A.48	Le armi nucleari	695
A.49	Effetti delle radiazioni sugli organismi viventi e applicazioni in medicina	696
A.50	Altre applicazioni della radioattività	697

25 LA CHIMICA ORGANICA

25.1	La chimica del carbonio	700
25.2	Idrocarburi	700
25.2.1	Alcani	701
25.2.2	Cicloalcani	707
25.2.3	Alcheni	708
25.2.4	Alchini	711
25.2.5	Idrocarburi aromatici: il benzene	712
25.3	Alogenuri alchilici e arilici	716
25.4	Alcoli	717

25.5	Eteri	719
25.6	Aldeidi e chetoni	719
25.6.1	Aldeidi	720
25.6.2	Chetoni	720
25.7	Acidi carbossilici e derivati	721
25.7.1	Acidi carbossilici	721
25.7.2	Esteri	722
25.7.3	Ammidi	724
25.8	Ammine	724
25.9	Stereoisomeria	726
25.10	Polimeri sintetici	727
25.10.1	Polimeri a crescita di catena	727
25.10.2	Gomma naturale e sintetica	733
25.10.3	Polimeri di condensazione	734
25.10.4	Struttura e proprietà dei polimeri	737

26 LA CHIMICA INORGANICA: BLOCCHI *s* E *p***27 LA CHIMICA INORGANICA: BLOCCHI *d* ED *f***

Appendice	LE GRANDEZZE FISICHE, LE UNITÀ DI MISURA E LE CIFRE SIGNIFICATIVE	A1
A.1	Il sistema internazionale di unità di misura	A1
A.1.1	Le grandezze fondamentali e le loro unità di misura	A1
A.1.2	Le grandezze derivate e le loro unità di misura	A1
A.1.3	Unità di misura non SI	A3
A.1.4	Prefissi da aggiungere alle unità di misura nel sistema SI	A4
A.1.5	Norme per la scrittura delle unità di misura nel sistema SI	A4
A.2	Alcune grandezze ed unità del sistema internazionale di misura importanti in chimica	A5
A.2.1	La lunghezza	A5
A.2.2	Il volume	A5
A.2.3	La massa	A6
A.2.4	La densità e il peso specifico	A6
A.3	Cifre significative e calcoli	A7
A.3.1	Regole per determinare il numero di cifre significative in un numero	A7
A.3.2	Regole pratiche per determinare le cifre significative nelle operazioni matematiche	A8
A.3.3	Regole pratiche per l'arrotondamento nelle operazioni matematiche	A8
Indice analitico		I1

3

LA MECCANICA QUANTISTICA – L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

SOMMARIO

- 3.1 La crisi della fisica classica
- 3.2 Generalità sulle onde elettromagnetiche
- 3.3 La teoria ondulatoria di Maxwell
- 3.4 La nascita della teoria dei quanti
- 3.5 La teoria corpuscolare di Planck
- 3.6 Il modello atomico dell'atomo di idrogeno di Bohr-Sommerfeld
- 3.7 La critica del modello atomico di Bohr-Sommerfeld
- 3.8 Il principio di indeterminazione di Heisenberg
- 3.9 L'equazione di De Broglie
- 3.10 L'equazione di Schrödinger generale

3.1 La crisi della fisica classica

Come sottolineato in precedenza, il modello atomico di Rutherford, pur rendendo conto dei risultati riguardanti la diffusione di particelle α da parte degli atomi di un sottile foglio metallico, era tuttavia in contrasto con le leggi dell'elettromagnetismo classico. L'incapacità di questo modello di render conto della stabilità degli atomi alla luce delle leggi classiche della fisica non deve essere considerata del tutto sorprendente. Infatti queste leggi erano state ricavate per sistemi macroscopici e la loro applicazione a sistemi infinitamente piccoli, come quello costituito da un elettrone che si muove intorno al nucleo atomico, non deve essere considerata necessariamente lecita. Così, al problema di studiare e proporre un modello dell'atomo sempre più preciso si univa l'esigenza di ricavare delle leggi fisiche applicabili a sistemi di dimensioni infinitesime.

3.2 Generalità sulle onde elettromagnetiche

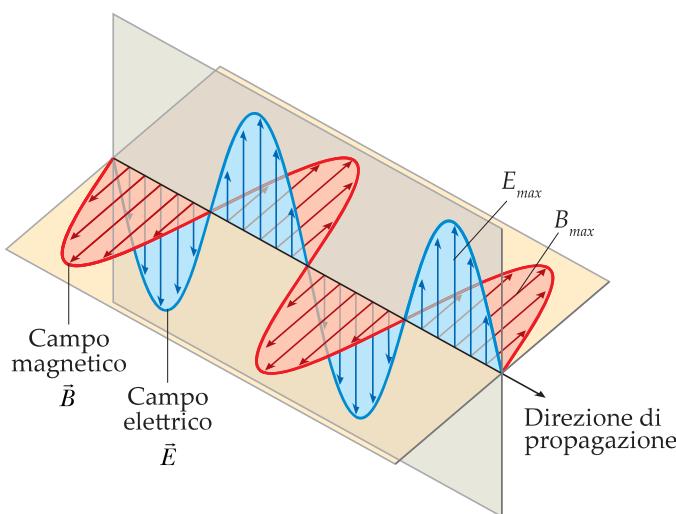
✓ Numerosi scienziati si dedicarono per molti anni allo studio della luce e, fra tutte le teorie formulate per spiegarne l'origine e la natura, quella che si dimostrò più valida per interpretare i fenomeni da essa provocati fu quella proposta da Maxwell, che prese il nome di *teoria elettromagnetica ondulatoria*.

Prima di affrontare le teorie sulla struttura dell'atomo elaborate dopo il modello atomico proposto da Rutherford, è indispensabile prendere in esame alcune proprietà caratteristiche delle onde elettromagnetiche. Le *onde elettromagnetiche* sono una forma di energia che si propaga nello spazio con una velocità che nel vuoto è di circa 300000 km/s e comprendono la luce visibile e le radiazioni invisibili come le *onde radio*, i *raggi ultravioletti* (UV), i *raggi infrarossi* (IR), i *raggi X* e i *raggi γ* . Mentre alcuni fenomeni ottici provocati dalle onde elettromagnetiche (come la riflessione, la rifrazione, l'interferenza, la diffrazione, ecc.) vengono interpretati ammettendone la natura ondulatoria, altri fenomeni (come l'emissione di radiazioni da parte di un corpo incandescente e l'effetto fotoelettrico) possono essere spiegati solo ammettendo l'ipotesi che le onde elettromagnetiche siano di natura corpuscolare; con quest'ultima ipotesi, però, i fenomeni come la riflessione, la rifrazione, ecc. non trovano una valida interpretazione. Per questa ragione è stato necessario ammettere una natura dualistica delle onde elettromagnetiche, nel senso che quando queste interagiscono con la materia manifestano, a seconda dei casi, un *carattere ondulatorio* (*teoria ondulatoria di Maxwell*) oppure un *carattere corpuscolare* (*teoria corpuscolare di Planck*).

3.3 La teoria ondulatoria di Maxwell

La teoria elettromagnetica-ondulatoria proposta da J. C. Maxwell nel 1873 può essere riassunta nei seguenti punti:

1. le onde elettromagnetiche sono caratterizzate da una variazione periodica (di tipo sinusoidale, se si considerano onde monocromatiche, cioè tutte di una stessa lunghezza d'onda) di un campo elettrico (\vec{E}) e di un campo magnetico (rappresentabile tramite il vettore induzione magnetica \vec{B}) tra loro perpendicolari, la cui intersezione coincide con la direzione di propagazione dell'onda. Nella **FIGURA 3.1** è rappresentata un'onda elettromagnetica piana mediante l'andamento nello spazio, a un determinato istante, della componente elettrica e di quella magnetica;



◀ FIGURA 3.1

Rappresentazione di un'onda elettromagnetica piana.

2. le onde elettromagnetiche si propagano nello spazio circostante in tutte le direzioni con un movimento ondulatorio descritto da una curva sinusoidale simile a quella rappresentata in **FIGURA 3.2**, nella quale viene riportato in ascisse il tempo di durata del fenomeno ondulatorio e in ordinate l'altezza (ampiezza) dell'onda;
3. i parametri che caratterizzano una simile onda, che è *un'onda di tipo trasversale* (le grandezze che oscillano \vec{E} e \vec{B} hanno una direzione perpendicolare a quella di propagazione dell'onda), sono:
 - 3a. l'*ampiezza* (simbolo E_{max} oppure B_{max}), che è l'altezza massima (positiva) o minima (negativa) raggiunta dalla cresta dell'onda. Il quadrato di questa grandezza, secondo la teoria ondulatoria, è proporzionale all'intensità media I_{media} dell'onda; quest'ultima è definita come l'energia dell'onda elettromagnetica per unità di volume, ossia la densità di energia trasportata da un'onda elettromagnetica secondo la relazione:

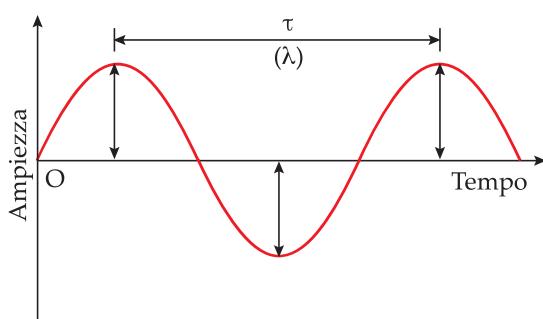
$$I_{media} = K E_{max}^2 \quad (3.1)$$

oppure:

$$I_{media} = K B_{max}^2 \quad (3.2)$$

✓ Si ricorda che in ogni punto dell'onda risulta $\vec{E} = c\vec{B}$, dove c è la velocità della luce.

in cui K è una costante di proporzionalità (si veda il Paragrafo A.1 degli Approfondimenti a fine capitolo). Quindi più grande è l'ampiezza dell'onda maggiore è la sua densità di energia. Caratteristica importante di questa equazione è che la densità di energia di un'onda dipende soltanto dalla sua ampiezza e non dalla sua frequenza o lunghezza d'onda;



◀ FIGURA 3.2

Propagazione di un'onda elettromagnetica nel tempo.

22.4.5 Eterogeneità interna al sistema della fase liquida circostante

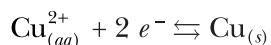
Fenomeni di corrosione possono verificarsi quando, ad esempio, nella fase liquida circostante l'oggetto metallico si verificano differenze nella concentrazione degli ioni del metallo di cui è formata la struttura. Una situazione di questo genere si ha quando un metallo, per esempio rame, è immerso in un liquido che fluisce in modo irregolare, formando delle zone di ristagno e delle zone ad elevata velocità. In queste ultime la concentrazione degli ioni rame è minore di quella esistente nelle zone di ristagno e, quindi, si genera una pila (pila a concentrazione per diluizione di una soluzione) che ha per anodo il metallo esposto alla corrente liquida e per catodo quello esposto al liquido stagnante. Un altro fenomeno particolarmente importante si ha nelle strutture nelle quali si verificano differenze nella concentrazione dell'ossigeno (pile a concentrazione per espansione di un gas).

22.4.5.1 La corrosione dovuta a differenze di concentrazione delle soluzioni

Un tipo di corrosione assai comune e pericoloso negli impianti e nelle apparecchiature chimiche è quella che si verifica negli spazi morti delle strutture metalliche e, comunque, in tutte le parti di tali strutture in cui sussiste una differente concentrazione di ioni metallici.

✓ Si ricorda che quando si applica l'equazione di Nernst ad un semielemento, bisogna scrivere la reazione elettrodica come riduzione.

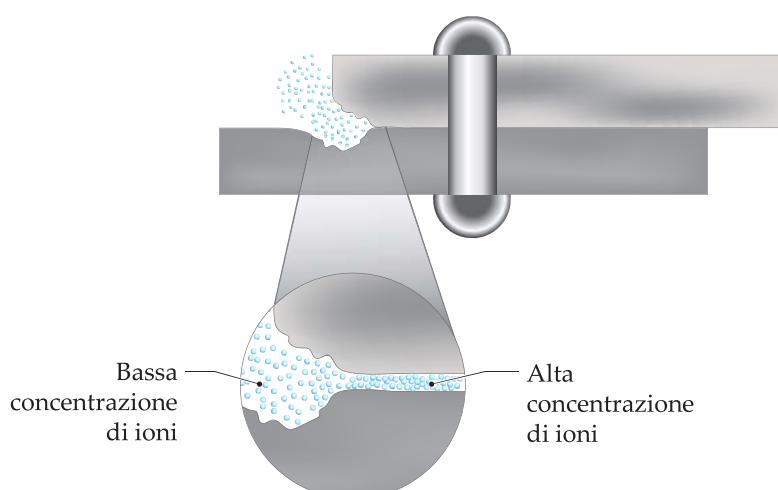
Nella **FIGURA 22.14** è illustrato l'evidente fenomeno di corrosione di strutture metalliche, imputabili a differenza di concentrazione di ioni nelle soluzioni che vengono a trovarsi a loro contatto. Per comprendere come si verifica il fenomeno in questione e per capirne esattamente le conseguenze, si deve tenere conto che l'espressione della fem che si genera tra due conduttori metallici dello stesso tipo (es. di rame) immersi nelle soluzioni dei loro ioni ad attività differenti (con, ad esempio, $a_1 > a_2$) a 25 °C si ottiene partendo dalla relazione:



ed applicando l'equazione di Nernst per un semielemento (con $a_{\text{Cu}} = 1$ perché solido puro):

FIGURA 22.14 ▶

Corrosione dovuta a differenze di concentrazione.



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}; \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

da cui:

$$E_C = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{a_1} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0591}{2} \log a_1$$

$$E_A = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{1}{a_2} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.0591}{2} \log a_2$$

e pertanto:

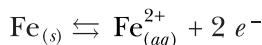
$$E_{\text{pila}} = E_C - E_A = \frac{0.0591}{2} \log \frac{a_1}{a_2}$$

dove a_1 e a_2 sono le attività nei due punti del conduttore metallico. Questa espressione sta a significare che insorge una corrente elettrica di corrosione tra i punti di uno stesso conduttore immersi in soluzioni di attività differente e inoltre che delle due zone d'uno stesso elettrolita che sono caratterizzate da attività differenti, tenderà ad essere corrosa la zona in cui sussiste la concentrazione minore (a_2), rispetto a quella in cui la concentrazione risulta maggiore (a_1).

22.4.5.2 La corrosione dovuta a differenze di concentrazione di ossigeno: la corrosione per aerazione differenziale

Un altro fenomeno di corrosione si verifica quando un metallo è ricoperto da un liquido, per esempio acqua o umidità condensata, nella quale la concentrazione di ossigeno disiolto è diversa nei diversi punti. Questo fenomeno di corrosione, la cui teoria si deve all'inglese Evans nel 1960, prende il nome di *corrosione per aerazione differenziale*. Questa teoria, nota anche con il nome di *teoria dell'aerazione differenziale*, spiega esaurientemente perché le superfici di una vite di ferro meno esposte all'aria sono soggette ad arrugginirsi di più rispetto alle superfici più esposte all'aria; come anche il perché le tubazioni di acqua si corrodono più facilmente nei punti in cui si ha un ristagno idrico (minore ossigenazione), rispetto ai punti nei quali il flusso continuo di acqua corrente assicura una maggiore ossigenazione. Fra i vari casi di corrosione di questo tipo (palo metallico infisso in un terreno sabbioso ricoperto d'acqua, tubo metallico che attraversa tipi differenti di terreno, parti metalliche parzialmente sovrapposte, ecc.) il più importante, quello che verrà affrontato in seguito, è sicuramente il caso di una goccia d'acqua su una superficie metallica orizzontale.

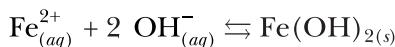
Se viene deposta una goccia d'acqua in presenza di aria su una superficie di ferro purissimo (onde escludere la corrosione galvanica), al *tempo zero* (FIGURA 22.15) da tutta la superficie del ferro coperta dalla goccia vanno in soluzione ioni Fe^{2+} secondo la semireazione:



nel metallo si forma così un eccesso di elettroni che riducono l'ossigeno dell'aria disiolto nell'acqua secondo la semireazione:

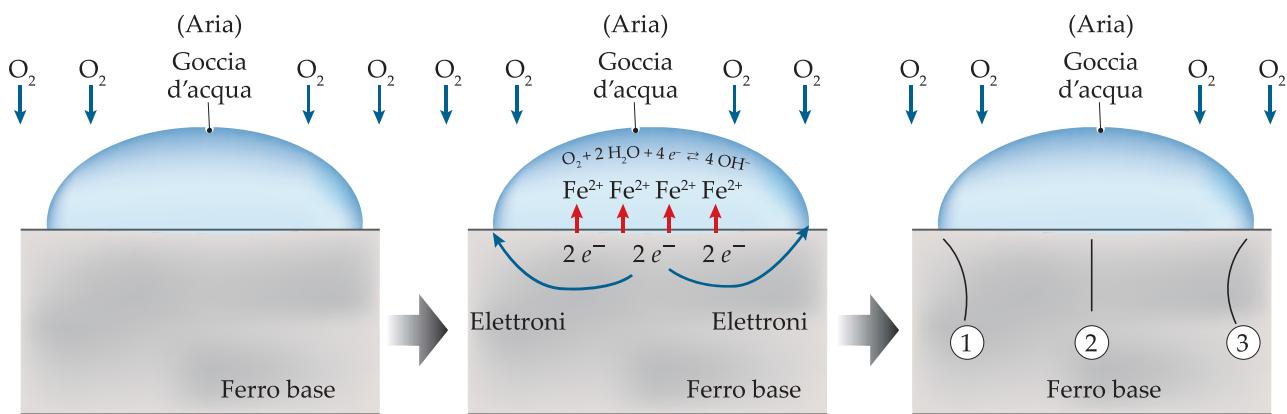


provocando la precipitazione di $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$:



su tutta la superficie omogeneamente.

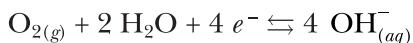
✓ Si ricorda che si ha formazione di ioni $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$ mettendo a contatto una lamina di $\text{Fe}_{(s)}$ con acqua pura, oltre che mettendo a contatto una lamina di $\text{Fe}_{(s)}$ con una soluzione acquosa di ioni $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$. In quest'ultimo caso il processo è più veloce che nel primo.



▲ FIGURA 22.15

Corrisione per aerazione differenziale, reazioni e movimenti elettronici coinvolti: zone 1 e 3 ai bordi (+), più ossigenate, risentono di una corrosione minore; zona 2 centrale (-), meno ossigenata, risente in modo maggiore della corrosione.

L'ossigeno consumato non viene però reintegrato dall' O_2 dell'aria in tutti i punti della superficie del ferro con uguale velocità: infatti perché l'ossigeno dell'aria vada a rimpiazzare quello consumato nella zona di metallo sottostante alla parte centrale della goccia, deve diffondere attraverso uno strato liquido maggiore di quanto non debba fare per rimpiazzare l'ossigeno consumato nella zona periferica della goccia stessa. Ciò provoca una differenza di concentrazione di ossigeno sulla superficie del ferro sottostante alla goccia. Si può infatti constatare che si genera una pila di concentrazione formata da due semielementi ad ossigeno per cui vale la seguente semireazione redox:



ed applicando l'equazione di Nernst per un semielemento:

$$E_{O_2, H_2O/OH^-} = E_{O_2, H_2O/OH^-}^0 - \frac{0.0591}{4} \log \frac{a_{OH^-}^4}{a_{O_2} a_{H_2O}^2}$$

ed essendo $a_{H_2O} = 1$ perché liquido puro e ponendo $a_{O_2} = P_{O_2}$ si ha:

$$E_{O_2, H_2O/OH^-} = E_{O_2, H_2O/OH^-}^0 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{P_{O_2}}{a_{OH^-}^4}$$

Da questa relazione si può osservare che quanto maggiore è P_{O_2} , tanto più positivo è il valore del potenziale del semielemento: ne consegue pertanto che la zona in cui la concentrazione di O_2 è maggiore si comporta da catodo e quella in cui è minore da anodo, formando così una pila cortocircuitata dal metallo. La zona centrale, rifornita di ossigeno più lentamente, cioè a concentrazione di ossigeno minore, diventa negativa rispetto alla zona periferica (FIGURA 22.15), verso la quale migreranno così gli elettroni; l' O_2 quindi si riduce più facilmente su questa zona periferica, e sarà la zona centrale a fornire elettroni per questa riduzione mandando in soluzione altri ioni Fe^{2+} e continuando così a corrodere.

Questo processo viene poi ulteriormente favorito dal fatto che lo straterello di ruggine che va formandosi nella zona più povera di ossigeno ostacola sem-

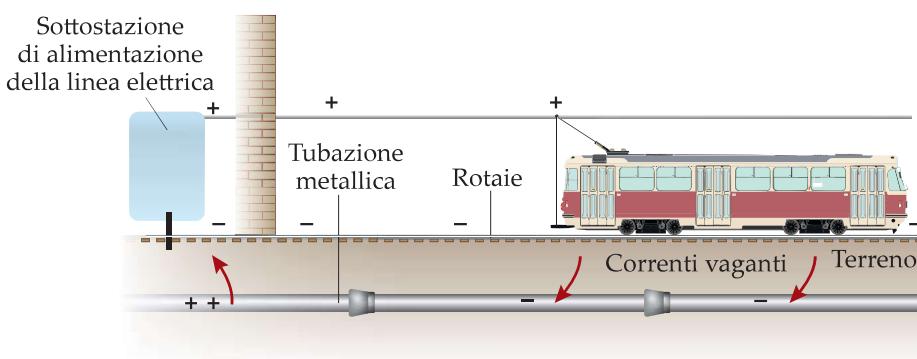
pre di più il rifornimento di ossigeno in quella zona, generando così ddp sempre maggiori e quindi processi corrosivi sempre più rapidi.

Questo esempio di corrosione per aerazione differenziale, riferito al caso di una goccia d'acqua sul ferro, vuole soltanto illustrare il meccanismo con cui questo tipo di corrosione procede, perché nella realtà essa interessa essenzialmente grosse strutture metalliche (di acciaio) immerse in acqua: si consideri un pilone di acciaio ancorato sul fondo di un fiume e con l'estremità superiore emersa; è ovvio che nella zona prossima alla superficie dell'acqua il rifornimento di ossigeno è assai facilitato rispetto alla zona ancorata al fondo, che diverrà perciò la zona di massima corrosione.

I danni per la corrosione da aerazione differenziale, inoltre, sono maggiori in acque stagnanti che in acque in movimento, perché in queste ultime è minore la possibilità che si formino zone con forti differenze della concentrazione di ossigeno (correttezza scientifica del vecchio proverbio "l'acqua cheta rovina i ponti").

22.4.6 Eterogeneità esterna al sistema: la corrosione elettrolitica

Le correnti vaganti vengono normalmente disperse nel terreno dalle linee di trazione elettrica con ritorno su rotaia (ferrovie, tranvie, FIGURA 22.16), dagli impianti radiofonici e telefonici, e in genere da tutti i macchinari elettrici con presa a terra. Queste correnti vaganti, incontrando nel loro percorso sotterraneo un materiale metallico, vi penetrano facilmente, data la minore resistenza opposta da questo materiale al passaggio della corrente; quindi ne fuoriescono perché per esempio captate da un'altra conduttrice metallica più facilmente attraversabile dalla corrente elettrica.



◀ FIGURA 22.16
Le correnti vaganti in una ferrovia.

Poiché il tratto di materiale metallico percorso dalla corrente vagante è un conduttore di prima classe, il punto di ingresso della corrente (flusso di elettroni) è quello a potenziale elettrico minore (-), mentre quello di uscita è quello a potenziale elettrico maggiore (+). Questi due punti del materiale metallico, essendo immersi in un elettrolita, e cioè il terreno in cui sono interrati, costituiscono gli elettrodi della cella elettrolitica, e cioè rispettivamente il catodo (-) e l'anodo (+).

Poiché la natura chimica dei due elettrodi è la stessa, dato che sono del medesimo materiale metallico, subisce il fenomeno della corrosione (ossidazione) la zona del metallo che si trova a potenziale elettrico maggiore (+). Infatti que-

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**.

