

R. Bertani • F. Lanero • M. Mozzon • P. Sgarbossa

Elementi di **Chimica** per le **Tecnologie**



Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

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



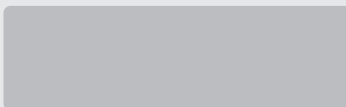
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

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**.

ELEMENTI DI CHIMICA PER LE TECNOLOGIE

BERTANI ROBERTA

LANERO FRANCESCO

MOZZON MIRTO

SGARBOSSA PAOLO

*Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria industriale*



Elementi di chimica per le tecnologie

Bertani Roberta, Lanero Francesco, Mozzon Mirto, Sgarbossa Paolo

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.

Progetto grafico e fotocomposizione:

doma book di Massimo Di Grazia – Napoli

Stampato presso la

PrintSprint S.r.l. – Napoli

Per conto della

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

www.edises.it

assistenza.edises.it

ISBN 978 88 3623 205 5

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

Con il rapido sviluppo delle nuove tecnologie che si basano su materiali innovativi dalle proprietà avanzate, la Chimica sta diventando uno strumento fondamentale nelle mani dell'ingegnere moderno. Questo libro vuole essere un compendio e un'introduzione alle conoscenze della chimica generale a supporto degli studenti universitari, trasversalmente alle diverse discipline dell'Ingegneria. In esso sono presentati gli argomenti trattati nei corsi di *Chimica Generale* e di *Elementi di Chimica* dei Corsi di Laurea in Ingegneria.

Se molti degli studenti che affrontano questi corsi hanno ricevuto una preparazione in chimica nella Scuola Secondaria, altri non sono stati mai iniziati a questa importante materia di base. La struttura data al testo permetterà di affrontare il programma di chimica generale senza particolari conoscenze pregresse. Ci siamo soffermati sui principi fondamentali della chimica, in quanto lo studente che raggiunga una buona conoscenza dei tali principi sarà in grado di applicarla a qualunque attività futura, ampliandola a piacere in base alle proprie necessità.

Il nostro libro segue la stesura classica di un testo di questo tipo, ossia si divide in una prima parte che riguarda la struttura elettronica degli atomi e delle molecole con il legame chimico. Segue lo studio delle reazioni chimiche, in maniera tale da permettere agli studenti di acquisire le basi per la risoluzione degli esercizi di stechiometria. Sono presentati poi i fondamenti della termodinamica chimica e dell'equilibrio chimico, che consentono di procedere alla comprensione dei fenomeni dell'elettrochimica. Si conclude con una breve trattazione della cinetica chimica e la presentazione schematica della nomenclatura inorganica.

Alla fine di alcuni capitoli, sotto la voce *Approfondimenti*, per evitare a chi studia il disagio di imbattersi in simbologie matematiche nuove o concettualmente non aderenti all'uso richiesto dallo studio che stanno per intraprendere, abbiamo ritenuto necessario richiamare alcuni complementi di matematica e di fisica, facendolo in maniera chiara e pratica, pur nel rispetto del rigore scientifico della trattazione. In altri capitoli gli *Approfondimenti* contengono ulteriori considerazioni di approfondimento sugli argomenti sviluppati nel capitolo stesso.

Per non appesantire il volume fisico, si è deciso di rendere disponibili in versione online, accessibile a tutti i possessori del testo, le soluzioni commentate e non alle domande e agli esercizi presenti nelle Appendici A e B.

Gli Autori, sperando che questo libro possa essere di supporto agli studenti nello studio della Chimica Generale, desiderano ringraziare tutto il personale della Casa Editrice EDISES per avere preso a cuore questa iniziativa editoriale.

GLI AUTORI

Padova, 4 Ottobre 2024

INDICE GENERALE

1	LA STRUTTURA ATOMICA DELLA MATERIA	
	LE PARTICELLE FONDAMENTALI ED I PRIMI MODELLI ATOMICI	
1.1	Uno sguardo alla storia	2
1.1.1	Principali caratteristiche delle particelle subatomiche	2
1.2	I primi modelli atomici	2
1.2.1	Il modello atomico di Dalton	3
1.2.2	Il modello atomico di Thomson	3
1.2.3	Il modello atomico di Rutherford	3
1.2.4	Il modello atomico dell'atomo di idrogeno di Bohr-Sommerfeld	5
A.1	La crisi della fisica classica	10
A.2	Generalità sulle onde elettromagnetiche	10
A.3	La teoria ondulatoria di Maxwell (1873)	10
A.4	La nascita della teoria dei quanti	12
A.5	La teoria corpuscolare di Planck (1901)	12
2	LA STRUTTURA ATOMICA DELLA MATERIA	
	LA STRUTTURA DEL NUCLEO ATOMICO	
2.1	Introduzione	16
2.2	I nucleoni, il numero atomico ed il numero di massa	16
2.3	I nuclidi	16
2.4	Gli isotopi	17
3	LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI	
	LA MECCANICA QUANTISTICA E L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER	
3.1	La critica del modello atomico di Bohr-Sommerfeld	22
3.2	Il principio di indeterminazione di Heisenberg	23
3.3	L'equazione di De Broglie	24
3.4	L'equazione di Schrödinger generale	25
3.4.1	L'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari	26
A.6	Equazione non lineare, equazione differenziale ed equazione differenziale alle derivate parziali	28
A.6.1	L'equazione non lineare	28
A.6.2	L'equazione differenziale	28
A.6.3	L'equazione differenziale alle derivate parziali	28
A.7	I calcoli matematici nell'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari	29

4	LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI	
	L'ATOMO DI IDROGENO SECONDO LA MECCANICA QUANTISTICA	
4.1	L'equazione di Schrödinger in coordinate cartesiane applicata all'atomo di idrogeno	32
4.2	L'equazione di Schrödinger in coordinate polari applicata all'atomo di idrogeno	32
4.2.1	Autovalori, autofunzioni e condizioni al contorno	33
4.3	Gli orbitali	34
4.4	Le funzioni d'onda orbitali atomici	35
4.4.1	Le espressioni analitiche delle funzioni d'onda	36
4.4.2	La rappresentazione degli orbitali atomici	36
4.5	Approfondimenti sulla rappresentazione con le superfici di equiprobabilità degli orbitali atomici s , p , d e f	38
4.5.1	Gli orbitali atomici di tipo s	38
4.5.2	Gli orbitali atomici di tipo p	39
4.5.3	Gli orbitali atomici di tipo d	40
4.5.4	Gli orbitali atomici di tipo f	40
A.8	La forma della funzione radiale per l'atomo di idrogeno	41
5	LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI	
	GLI ATOMI POLIELETTRONICI SECONDO LA MECCANICA QUANTISTICA	
5.1	Gli atomi con più elettroni	44
5.1.1	Il diagramma scissione livelli energetici negli atomi polielettronici	45
5.1.2	Il diagramma successione livelli energetici negli atomi polielettronici	46
5.1.3	Lo spin dell'elettrone e il numero quantico di spin	47
5.1.4	Il principio di esclusione di Pauli	48
5.1.5	La regola della massima molteplicità di Hund	48
5.2	Le configurazioni elettroniche degli atomi	49
5.2.1	Gli elettroni interni e le configurazioni elettroniche abbreviate	51
5.1.2	Alcune configurazioni elettroniche inattese	52
5.1.3	Gli elettroni di valenza	53
6	LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI	
	LA TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI E LE PROPRIETÀ PERIODICHE	
6.1	La tavola periodica di Mendeleev. Cenni storici	56
6.1.1	I periodi	57
6.1.2	I gruppi	57
6.1.3	I blocchi	58
6.1.4	La legge periodica	58
6.2	Le proprietà periodiche degli elementi	59
6.2.1	Il raggio atomico	60
6.2.2	L'energia di ionizzazione	61
6.2.3	L'energia di affinità elettronica	62
6.2.4	L'elettronegatività	63
6.2.5	Il carattere metallico	63
A.9	I valori di elettronegatività secondo Pauling	65

7	IL LEGAME CHIMICO	
	PROPRIETÀ GENERALI DEL LEGAME CHIMICO E IL LEGAME IONICO	
7.1	Il legame metallico	68
7.2	I parametri della struttura molecolare	68
7.2.1	Lunghezza di legame	68
7.2.2	Energia di legame	69
7.2.3	Angolo di legame	70
7.3	I simboli di Lewis	71
7.4	La classificazione dei legami chimici	71
7.5	Il legame ionico	72
7.5.1	Generalità	72
7.5.2	La regola dell'ottetto nel legame ionico	72
7.5.3	La teoria di Lewis sul legame ionico	73
7.5.4	Come si scrivono le formule di struttura di Lewis dei composti con legame ionico	73
7.5.5	I fattori coinvolti nel legame ionico	74
7.5.6	Il ciclo di Born-Haber	76
7.5.7	La valenza ionica	77
8	IL LEGAME CHIMICO	
	IL LEGAME COVALENTE: LA TEORIA DI LEWIS E LA TEORIA VSEPR	
8.1	Introduzione	80
8.2	La teoria di Lewis nel legame covalente	80
8.2.1	I legami singoli	80
8.2.2	I legami multipli	81
8.2.3	Il legame covalente omopolare	82
8.2.4	Il legame covalente polare	82
8.2.5	Il legame covalente dativo nella teoria di Lewis	83
8.2.6	La regola dell'ottetto nel legame covalente	83
8.2.7	Le eccezioni alla regola dell'ottetto	84
8.3	Le formule di struttura elettroniche (o formule di Lewis)	84
8.3.1	Come si scrivono le formule di struttura di Lewis dei composti con legame covalente	85
8.3.2	La carica formale degli atomi nei composti con legame covalente	89
8.3.3	La teoria di Lewis ed il concetto di risonanza	91
8.4	La forma delle molecole e la teoria VSEPR	92
8.4.1	La teoria VSEPR	92
8.4.2	Determinazione della geometria di una molecola attraverso la teoria VSEPR	95
8.4.3	La polarità delle molecole	99
9	IL LEGAME CHIMICO	
	IL LEGAME COVALENTE: LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA E LA TEORIA DELL'IBRIDAZIONE	
9.1	La teoria del legame di valenza	104
9.1.1	Il criterio della massima sovrapposizione degli orbitali atomici	104
9.1.2	La molecola di H_2 nella teoria del legame di valenza	106
9.1.3	La molecola di N_2 nella teoria del legame di valenza	107

9.1.4	Lo stato di valenza degli atomi	108
9.1.5	Lo stato di ibridazione degli atomi	111
9.1.6	La forma delle molecole e la teoria dell'ibridazione degli orbitali	111
9.1.7	L'ibridazione tra orbitali s e orbitali p	112
9.1.8	Il legame covalente dativo nella teoria del legame di valenza	120
9.1.9	La teoria del legame di valenza ed il concetto di risonanza	121

10

IL LEGAME CHIMICO

IL LEGAME COVALENTE: LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

10.1	La teoria degli orbitali molecolari	126
10.1.1	Il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)	127
10.1.2	Gli orbitali molecolari nelle molecole	129
10.1.3	Gli orbitali molecolari di tipo σ e σ^*	129
10.1.4	I diagrammi dei livelli energetici nelle molecole	130
10.1.5	La configurazione elettronica nelle molecole	132
10.1.6	L'ordine di legame nelle molecole	133
10.1.7	Le proprietà magnetiche nelle molecole	134

11

IL LEGAME CHIMICO

IL LEGAME METALLICO

11.1	Il legame metallico	138
11.2	Le funzioni d'onda di Bloch	139
11.2.1	La teoria delle bande	139
11.2.2	I livelli di energia degli orbitali molecolari in un cristallo	140
11.2.3	Il diagramma energia contro distanza internucleare per gli orbitali molecolari in un cristallo	141
11.3	Le proprietà metalliche	143
11.3.1	La lucentezza nei metalli	143
11.3.2	La malleabilità e la duttilità nei metalli	144
11.3.3	La conduzione elettrica nei metalli	144

12

IL LEGAME CHIMICO

I LEGAMI DEBOLI

12.1	Introduzione	152
12.2	Il legame a idrogeno	152
12.3	I legami dipolari	153
12.3.1	Le interazioni ione-dipolo	153
12.3.2	Le interazioni di van der Waals	153

13

LE REAZIONI CHIMICHE

UNITÀ DI MASSA ATOMICA, MOLE, FORMULE CHIMICHE

13.1	La massa di un atomo: la massa atomica assoluta, l'unità di massa atomica, la massa atomica relativa	156
------	--	-----

13.1.1	La massa di un elemento: la massa atomica media (peso atomico)	156
13.1.2	La massa di una molecola: la massa molecolare (peso molecolare)	159
13.2	La mole e il numero di Avogadro	159
13.3	La massa di una mole: la massa molare	160
13.3.1	Il numero di moli	161
13.4	Le formule chimiche	161
13.5	Gli elementi e i composti	163
13.5.1	Il significato dei simboli e delle formule chimiche	163
13.6	Il numero di ossidazione	164
13.6.1	La determinazione del no degli elementi nei loro composti facendo uso delle regole empiriche	164

14 LE REAZIONI CHIMICHE TIPI DI REAZIONI CHIMICHE

14.1	Introduzione	170
14.2	La rappresentazione delle equazioni chimiche	170
14.3	La classificazione delle reazioni chimiche	171
14.3.1	Classificazione sulla base della completezza: le reazioni chimiche complete e di equilibrio	172
14.3.2	Classificazione sulla base del tipo di reazione: le reazioni chimiche di non-ossidazione e di ossidoriduzione	173
14.4	Le reazioni di ossidoriduzione	174
14.5	Le reazioni di non-ossidazione	175
14.5.1	Le reazioni di metatesi	175
14.5.2	Le reazioni di precipitazione	177

15 LE REAZIONI CHIMICHE IL BILANCIAMENTO DELLE REAZIONI CHIMICHE

15.1	Descrizione delle reazioni in soluzione acquosa	180
15.1.1	Regole per la trasformazione nella forma ionica di una reazione scritta in forma molecolare	180
15.2	Il bilanciamento delle reazioni chimiche	181
15.2.1	Il metodo empirico	182
15.2.2	Il metodo algebrico	185
15.2.3	Il metodo della variazione del numero di ossidazione	186
15.2.4	Il metodo delle semireazioni	188
A.10	Elettroliti forti, elettroliti deboli e non elettroliti	196
A.11	Ulteriori considerazioni nel passaggio dalla forma molecolare alla forma ionica di una reazione chimica	196

16 LE REAZIONI CHIMICHE I CALCOLI CHIMICI

16.1	I calcoli stechiometrici	200
16.1.1	Il rapporto molare in una reazione chimica	200

16.1.2	Il reagente limitante in una reazione chimica	201
16.1.3	Il rendimento in una reazione chimica	202

17 LE SOLUZIONI LIQUIDE

LA COMPOSIZIONE E LA PREPARAZIONE DELLE SOLUZIONI

17.1	Le soluzioni e i modi di esprimerne le composizioni	206
17.1.1	La frazione ponderale	206
17.1.2	La frazione ponderale percentuale	206
17.1.3	La frazione molare	207
17.1.4	La frazione molare percentuale	207
17.1.5	La concentrazione molare (o molarità)	208
17.1.6	La concentrazione in grammi/litro (o massa/volume di soluzione)	209
17.1.7	La concentrazione molale (o molalità)	209
17.1.8	La concentrazione normale (o normalità)	210
17.2	Le basi dell'analisi chimica quantitativa	211
17.2.1	Analisi gravimetrica	212
17.2.2	Analisi volumetrica	212

18 GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

LO STATO GASSOSO

18.1	Gli stati di aggregazione della materia	220
18.2	Il gas ideale o perfetto	221
18.2.1	L'equazione di stato dei gas ideali contiene le leggi classiche sui gas	222

19 LA TERMODINAMICA CHIMICA

LA FUNZIONE DI STATO ENERGIA INTERNA

19.1	Scopo e caratteristiche della termodinamica chimica	230
19.2	I sistemi termodinamici	230
19.3	Le grandezze estensive e le grandezze intensive	231
19.4	Le grandezze funzioni di stato	232
19.5	Lo stato di un sistema termodinamico	232
19.5.1	L'equilibrio termodinamico e le trasformazioni termodinamiche. Processi reversibili e processi irreversibili	232
19.6	Il lavoro di un sistema termodinamico	233
19.7	La convenzione termodinamica sui segni di calore e di lavoro	234
19.8	Il lavoro di volume (lavoro meccanico)	234
19.8.1	Il lavoro meccanico non è una funzione di stato	235
19.9	L'energia interna in termodinamica	236
19.10	Il primo principio della termodinamica	236
19.11	Lo stato standard	237
A.12	Il differenziale esatto	239

20 LA TERMODINAMICA CHIMICA LA FUNZIONE DI STATO ENTALPIA

20.1	La funzione di stato entalpia	242
20.1.1	La relazione tra il calore scambiato a pressione costante Q_p e il calore scambiato a volume costante Q_v	243
20.2	La misura sperimentale del calore di reazione: il calorimetro	244
20.3	La termochimica	245
20.3.1	Le equazioni termochimiche	245
20.3.2	L'entalpia di reazione, ΔH_{reaz} , e l'entalpia standard di reazione, ΔH_{reaz}^0	246
20.3.3	L'entalpia molare standard di formazione, $\Delta H_{f,i}^0$, e l'entalpia molare standard, H_i^0	247

21 LA TERMODINAMICA CHIMICA LA FUNZIONE DI STATO ENTROPIA

21.1	Introduzione	252
21.2	L'entropia: trattazione attraverso proprietà microscopiche.	252
21.2.1	La probabilità termodinamica e la spontaneità	252
21.2.2	La probabilità termodinamica e l'entropia	255
21.3	L'entropia: trattazione attraverso proprietà macroscopiche	255
21.3.1	La funzione di stato entropia.	255
21.3.2	Trasformazioni in un sistema isolato	256
21.3.3	Trasformazioni in un sistema non isolato	256
21.3.4	Il secondo principio della Termodinamica	256
21.3.5	L'entropia di reazione ΔS_{reaz} e l'entropia standard di reazione ΔS_{reaz}^0	258

22 LA TERMODINAMICA CHIMICA LA FUNZIONE DI STATO ENERGIA LIBERA DI GIBBS

22.1	L'equilibrio e le trasformazioni spontanee per un sistema non isolato a temperatura e pressione costante.	262
22.2	La funzione di stato energia libera di Gibbs	264
22.2.1	Considerazioni sulle condizioni termodinamiche di spontaneità di una reazione chimica.	265
22.2.2	L'energia libera di reazione ΔG_{reaz} e l'energia libera standard di reazione ΔG_{reaz}^0	266
22.3	Dipendenza dell'energia libera dalla temperatura e dalla pressione	267
22.3.1	Soluzioni ideali gassose o liquide.	268
22.3.2	Soluzioni non ideali gassose o liquide.	269
22.3.3	I liquidi e i solidi puri	270
A.13	Le attività sono parametri adimensionali	271

23 L'EQUILIBRIO CHIMICO EQUILIBRIO IN FASE GASSOSA

23.1	L'equilibrio chimico da un punto di vista termodinamico. L'isoterma di reazione di van 't Hoff	274
23.2	Le diverse espressioni della costante di equilibrio	275
23.2.1	Equilibri chimici in sistemi omogenei	275

	23.2.2	Equilibri chimici in sistemi eterogenei	277
23.3		Il grado di avanzamento della reazione	278
	23.3.1	Calcolo della composizione di un sistema chimico all'equilibrio	280
	23.3.2	Calcolo del rendimento massimo di una reazione all'equilibrio	282
23.4		Lo spostamento dell'equilibrio	285
	23.4.1	Effetto della variazione delle quantità dei componenti sulla posizione dell'equilibrio	285
	23.4.2	Effetto della variazione della pressione sulla posizione dell'equilibrio	286
	23.4.3	Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. L'isobara di van 't Hoff	288
A.14		La questione delle dimensioni della costante di equilibrio	290
A.15		La relazione tra la costante di equilibrio e i coefficienti stechiometrici	290

24

L'EQUILIBRIO CHIMICO

L'EQUILIBRIO IONICO IN SOLUZIONE ACQUOSA: REAZIONI DI EQUILIBRIO CON ELETTROLITI SOLUBILI

24.1		Introduzione	292
24.2		Gli equilibri ionici in soluzione acquosa	292
	24.2.1	L'equilibrio di dissociazione dell'acqua	292
24.3		Le soluzioni neutre, acide e basiche	293
	24.3.1	Il concetto di pH	294
24.4		Gli acidi, le basi e la loro forza	294
	24.4.1	Gli acidi forti	295
	24.4.2	Gli acidi deboli	295
	24.4.3	Le basi forti	297
	24.4.4	Le basi deboli	297
	24.4.5	Relazione tra la forza di un acido K_a e la forza della base coniugata K_b	298
	24.4.6	Acidi e basi poliprotici	299
24.5		I sali e la reazione di idrolisi	300
24.6		Le soluzioni tampone	301
	24.6.1	Soluzione tampone formata da un acido (base) debole e dalla sua base (acido) coniugata	302
	24.6.2	L'azione tamponante	302
	24.6.3	Ulteriori considerazioni sulle soluzioni tampone	303
24.7		Il calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio: il procedimento algebrico	305
	24.7.1	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido forte	306
	24.7.2	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base forte monoprotica	307
	24.7.3	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un acido debole monoprotico	308
	24.7.4	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di una base debole monoprotica	311
	24.7.5	Calcolo delle concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio di un sale	313
24.8		Le basi dell'analisi chimica quantitativa volumetrica	318
	24.8.1	Tipi di analisi volumetriche	319
	24.8.2	Gli stadi che compongono il processo di titolazione	320
	24.8.3	Il principio dell'equivalenza applicato all'analisi volumetrica	320
	24.8.4	Le reazioni di neutralizzazione: acidimetria e alcalimetria	321

25

L'EQUILIBRIO CHIMICO

L'EQUILIBRIO IONICO IN SOLUZIONE ACQUOSA: REAZIONI DI EQUILIBRIO CON ELETTROLITI POCO SOLUBILI

25.1	Introduzione	324
25.2	Il prodotto di solubilità K_{PS}	324
25.3	La solubilità molare, s	328
25.3.1	Effetto dello ione a comune sulla solubilità di composti ionici poco solubili	329

26

L'ELETTROCHIMICA

PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA PROCESSI SPONTANEI

26.1	Introduzione	332
26.2	Le celle galvaniche	332
26.2.1	Decorso chimico dei processi ossidoriduttivi	332
26.2.2	Decorso elettrochimico dei processi ossidoriduttivi	333
26.2.3	Il potenziale assoluto di un semielemento	334
26.3	La realizzazione ed il funzionamento di una pila chimica	336
26.3.1	Considerazioni sul setto poroso e sul ponte salino	337
26.4	Tipi di semielementi	339
26.4.1	Rappresentazione schematica IUPAC di un semielemento e di una pila	340
26.5	La forza elettromotrice di una pila	341
26.6	Aspetti termodinamici in elettrochimica: energia libera, lavoro utile e lavoro elettrico	341
26.6.1	Relazione tra energia libera e lavoro utile	342
26.6.2	Relazione tra energia libera e lavoro elettrico	343
26.7	L'equazione di Nernst per una pila	344
26.7.1	L'equazione di Nernst per un semielemento	345
26.8	Semielementi di riferimento: l'elettrodo standard a idrogeno	346
26.9	Determinazione del potenziale standard di un semielemento. La serie elettrochimica dei potenziali standard	347
26.9.1	La previsione dello svolgimento qualitativo di una reazione redox	349
26.10	Il calcolo teorico della fem di una pila	351

27

L'ELETTROCHIMICA

UTILIZZARE ENERGIA ELETTRICA PER FARE AVVENIRE UN PROCESSO NON SPONTANEO

27.1	Introduzione	356
27.2	Il processo di elettrolisi e le celle elettrolitiche	356
27.2.1	Il passaggio della corrente elettrica nei conduttori di prima e seconda classe	357
27.2.2	Il potenziale di decomposizione, V_d	357
27.2.3	Il potenziale termodinamico di decomposizione, E_d	359
27.2.4	La sovratensione, η	361
27.2.5	La resistenza ohmica dell'elettrolita, R_l	362
27.2.6	La tensione effettiva di elettrolisi, V_{eff}	363

28 L'ELETTROCHIMICA L'ELETTROCHIMICA APPLICATA

28.1	Introduzione	366
28.2	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che realizzano le celle galvaniche.	366
28.2.1	Le pile a secco	366
28.2.2	Gli accumulatori	368
28.2.3	Le pile a combustibile	369
28.3	Applicazione dell'elettrochimica nei processi che impiegano celle elettrolitiche	371
28.3.1	Il processo di elettrolisi dell'acqua.	371
28.3.2	La purificazione elettrolitica del rame.	374
28.3.3	La produzione dell'alluminio per via elettrolitica.	376
28.3.4	L'elettrodeposizione	377
28.4	I processi di corrosione dei metalli.	378
28.4.1	La classificazione dei processi di corrosione	378
28.4.2	La corrosione elettrochimica	379
28.4.3	Eterogeneità interna al sistema della fase solida	379
28.4.4	La passivazione dei metalli.	381
28.5	Protezione contro la corrosione.	381

29 LA CINETICA CHIMICA LE EQUAZIONI CINETICHE

29.1	Introduzione	386
29.2	Velocità di reazione.	386
29.2.1	Espressioni della velocità di reazione ed equazioni cinetiche	388
29.2.2	Determinazione sperimentale dell'ordine di reazione.	389
29.2.3	Reazioni di primo ordine	391
29.2.4	Reazioni di secondo ordine	392

30 LA NOMENCLATURA IN CHIMICA INORGANICA LA NOMENCLATURA TRADIZIONALE

30.1	La nomenclatura nella chimica inorganica	396
30.1.1	Nomenclatura e costruzione della formula chimica dei composti inorganici.	397
30.2	I composti binari degli elementi con l'ossigeno	397
30.2.1	Gli ossidi (ossidi basici) e le anidridi (ossidi acidi)	397
30.2.2	I perossidi.	399
30.2.3	I superossidi.	399
30.3	I composti binari degli elementi con l'idrogeno	400
30.3.1	I composti dell'idrogeno con elementi metallici: idruri metallici	400
30.3.2	I composti dell'idrogeno con elementi non metallici dei gruppi 13, 14, 15 e l'ossigeno: idruri covalenti	400
30.3.3	I composti dell'idrogeno con elementi non metallici dei gruppi 17 e 16 (escluso l'ossigeno): idracidi	401
30.4	Gli idrossidi (basi)	402
30.5	Gli ioni positivi (cationi)	402
30.5.1	Gli ioni positivi monoatomici	402

30.5.2	Gli ioni positivi poliatomici	403
30.6	Gli acidi ossigenati (ossoacidi)	403
30.7	Gli ioni negativi (anioni)	406
30.7.1	I radicali acidi	406
30.7.2	Gli altri ioni negativi	408
30.8	I sali	408
30.8.1	I sali neutri	408
30.8.2	I sali acidi	409
30.8.3	I sali basici	410
30.8.4	I sali idrati	411
30.8.5	Gli ossosali	411
30.8.6	I tiocomposti: tiosali e tioacidi	411
30.9	I composti binari tra non metalli	412
30.10	I radicali	412

Appendice A

Test proposti	413
-------------------------	-----


Appendice B

Esercizi proposti	441
-----------------------------	-----


Appendice C

Esercizi proposti con riportato solo il risultato finale	451
--	-----

Appendice D

Commento alla risposta dei test proposti nell'Appendice A.	
--	---

Appendice E

Risoluzione degli esercizi proposti nell'Appendice B	
--	---

Indice analitico	II
----------------------------	----

il membro di destra di questa equazione assume un valore minore di quello della costante di equilibrio K_C che rappresenta il membro di sinistra di tale equazione. Il sistema reagirà consumando in parte il reagente aggiunto, di modo che il denominatore del rapporto:

$$\frac{(n_L^l)_e (n_M^m)_e \cdots}{(n_A^a)_e (n_B^b)_e \cdots}$$

diminuisca e il numeratore parallelamente aumenti, sino a ripristinare l'uguaglianza: pertanto si conclude dicendo che l'aggiunta di uno o più reagenti provoca uno spostamento dell'equilibrio verso destra. Lo stesso effetto si produce sottraendo una parte dei prodotti formati.

Si poteva anche trattare questo aspetto con il seguente ragionamento. Se nella miscela di equilibrio si introduce una quantità aggiuntiva d'uno dei reagenti, per esempio di A, aumentandone la concentrazione, ricordando la relazione:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = -RT \ln \frac{(a_L^l)_e (a_M^m)_e \cdots}{(a_A^a)_e (a_B^b)_e \cdots} + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots}$$

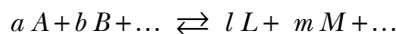
ossia:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = -RT \ln K + RT \ln Q$$

il quoziente di reazione Q diminuisce al di sotto del valore di K e perciò la reazione riprende spontaneamente da sinistra verso destra, facendo diminuire le concentrazioni degli altri reagenti che compaiono al denominatore e aumentare parallelamente quelle dei prodotti che compaiono al numeratore, così che Q possa riportarsi al valore di K . Lo stesso effetto si produce sottraendo una parte dei prodotti formati. Se invece viene aumentata la quantità di un prodotto (per esempio di L) il quoziente Q diventa maggiore di K e la reazione retrocede spontaneamente verso sinistra, facendo diminuire le concentrazioni degli altri prodotti al numeratore e aumentare contemporaneamente quelle delle specie al denominatore, in modo da riportare il valore di Q al valore di K . Questo gioco delle quantità dei vari componenti sulla posizione dell'equilibrio dà un senso al termine di *legge dell'azione di massa* con cui è tradizionalmente chiamata la *legge dell'equilibrio mobile*.

23.4.2 Effetto della variazione della pressione sulla posizione dell'equilibrio

Si consideri la generica reazione:



Per reazioni a cui partecipano componenti gassosi la posizione dell'equilibrio è influenzata anche dalla pressione. Per chiarire come questa agisce, si consideri l'espressione della costante di equilibrio data dalla (23.18):

$$K_P = \frac{(X_L^l)_e (X_M^m)_e \cdots}{(X_A^a)_e (X_B^b)_e \cdots} P^{\sum \nu_i}$$

L'espressione è valida solo se si opera in condizioni in cui si possono considerare con buona approssimazione uguali a 1 i coefficienti di attività dei vari com-

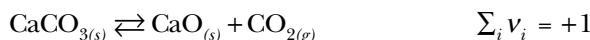
ponenti. La discussione che segue vale sia per reazioni omogenee in fase gassosa sia per reazioni eterogenee tra componenti in fasi diverse (di cui almeno uno gassoso).

Si distinguono inoltre i tre casi seguenti:

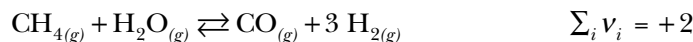
1. $\sum_i \nu_i > 0$: se la reazione avviene con aumento del numero di moli dei componenti gassosi, e quindi, a pressione costante, con aumento di volume, aumentando la pressione a cui è sottoposto il sistema, aumenta anche il fattore $P^{\sum_i \nu_i}$. Affinché il valore di K_P rimanga lo stesso, si riduce parallelamente la quantità:

$$\frac{(X_L^l)_e (X_M^m)_e \cdots}{(X_A^a)_e (X_B^b)_e \cdots}$$

Ciò significa che aumentando la pressione di lavoro diminuisce il rapporto tra le frazioni molari dei prodotti e le frazioni molari dei reagenti, ossia l'equilibrio si sposta verso i reagenti. Diminuendo invece la pressione il fattore $P^{\sum_i \nu_i}$ diminuisce e affinché K_P rimanga costante, deve aumentare parallelamente il rapporto fra le quantità dei prodotti e dei reagenti, ossia l'equilibrio si sposta verso i prodotti finali. Come esempi verranno riportate la reazione di decomposizione del carbonato di calcio:



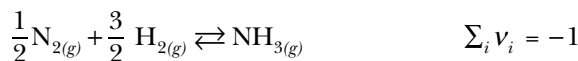
e la reazione tra metano e vapor d'acqua per produrre il gas d'acqua:



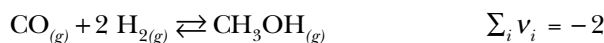
2. $\sum_i \nu_i < 0$: se la reazione avviene con diminuzione del numero di moli dei componenti gassosi, e quindi, a pressione costante, con diminuzione di volume, si verifica l'inverso di quanto descritto nel punto 1. Un aumento della pressione, facendo diminuire il termine $P^{\sum_i \nu_i}$, determina un aumento del rapporto tra le frazioni molari dei prodotti e quelle dei reagenti:

$$\frac{(X_L^l)_e (X_M^m)_e \cdots}{(X_A^a)_e (X_B^b)_e \cdots}$$

spostando così l'equilibrio verso i prodotti finali, mentre una diminuzione della pressione, facendo aumentare il fattore $P^{\sum_i \nu_i}$, comporta una diminuzione del suddetto rapporto, spostando l'equilibrio verso i reagenti. Come esempi importanti verranno riportate la sintesi dell'ammoniaca:



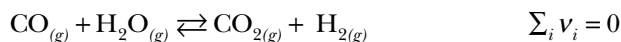
e la sintesi del metanolo:



3. $\sum_i \nu_i = 0$: se la reazione avviene senza variazione di volume, la costante di equilibrio K_P diventa:

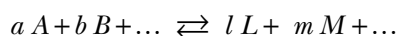
$$K_P = \frac{(X_L^l)_e (X_M^m)_e \cdots}{(X_A^a)_e (X_B^b)_e \cdots}$$

e la posizione dell'equilibrio (dipendendo K_p solo dalla temperatura) non è influenzata dalla pressione. Come esempio importante viene riportata la reazione di conversione del gas d'acqua:



23.4.3 Dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura. L'isobara di van 't Hoff

A differenza degli altri fattori considerati fin qui, la temperatura influisce sulla posizione dell'equilibrio in una reazione chimica in quanto condiziona direttamente il valore stesso della costante K . Si consideri la generica reazione:



L'effetto della temperatura sulla costante di equilibrio può essere determinato facendo uso della seguente equazione:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{reaz}}^0}{RT^2} \quad (23.38)$$

dove ΔH_{reaz}^0 è il calore standard di reazione. Questa equazione è nota come *isobara di van 't Hoff* e precisa la dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura mantenendo costante la pressione esterna.

L'isobara di van 't Hoff può essere ricavata in modo non esattamente rigoroso prendendo in esame le due note relazioni:

$$\Delta G_{\text{reaz}}^0 = -RT \ln K \quad \text{e} \quad \Delta G_{\text{reaz}}^0 = \Delta H_{\text{reaz}}^0 - T \Delta S_{\text{reaz}}^0$$

dal confronto delle quali si ottiene:

$$RT \ln K = -\Delta H_{\text{reaz}}^0 + T \Delta S_{\text{reaz}}^0$$

ossia:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{\text{reaz}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{reaz}}^0}{R}$$

✓ Si osservi che, anche se si continuerà a scrivere l'isobara di van 't Hoff nella forma dell'Equazione (23.38), dato che ΔH_{reaz}^0 (variazione di entalpia della reazione quando i reagenti e i prodotti sono tutti nei rispettivi stati standard) e il relativo ΔH_{reaz} (variazione di entalpia della medesima reazione quando reagenti e prodotti non sono tutti nei rispettivi stati standard) sono due grandezze che differiscono numericamente di poco fra loro, l'Equazione (23.38) può essere riscritta nella forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{reaz}}}{RT^2}$$

Poiché la variazione della costante di equilibrio con la temperatura viene espressa matematicamente dalla derivata di questa grandezza rispetto alla variabile T , derivando l'ultima espressione rispetto alla temperatura, e ammettendo che ΔH_{reaz}^0 e ΔS_{reaz}^0 della reazione siano indipendenti dalla temperatura, e cioè costanti, si ottiene:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta H_{\text{reaz}}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{reaz}}^0}{R} \right)$$

e, applicando le regole delle derivate, si ha:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta H_{\text{reaz}}^0}{RT} \right) + \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta S_{\text{reaz}}^0}{R} \right)$$

Poiché la derivata di una costante rispetto a una variabile è zero, allora la derivata rispetto alla temperatura del rapporto $\Delta S_{\text{reaz}}^0/R$ è zero, in quanto R è una costante, e ΔS_{reaz}^0 è costante per ipotesi; la derivata rispetto alla temperatura del rapporto $-\Delta H_{\text{reaz}}^0/RT$, dato che $-\Delta H_{\text{reaz}}^0$ si ammette costante, non è altro che la

derivata del prodotto di una costante $-\Delta H_{\text{reaz}}^0/R$ per la variabile $1/T$: il suo valore è quindi dato dal prodotto della costante $-\Delta H_{\text{reaz}}^0/R$ per la derivata di $1/T$, che è uguale a $-1/T^2$. Il risultato finale è perciò l'Equazione (23.38).

L'isobara di van 't Hoff è di validità generale ed è perciò applicabile sia alle reazioni omogenee in fase gassosa, sia alle reazioni in soluzione, sia, infine, a quelle tra componenti in fasi diverse.

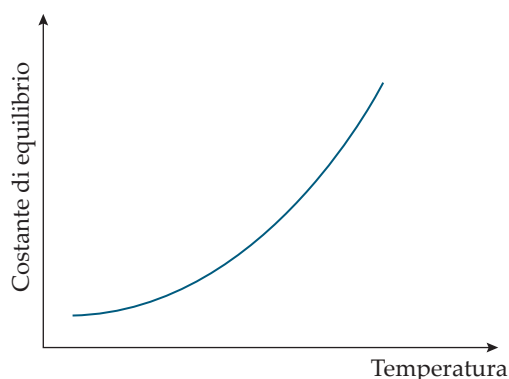
Da essa risulta che in ogni caso il segno della derivata $d \ln K/dT$ è determinato dal segno del calore standard di reazione ΔH_{reaz}^0 .

È utile distinguere pertanto i due casi seguenti:

1. $\Delta H_{\text{reaz}}^0 > 0$: per reazioni endotermiche, si deduce dall'Equazione (23.38):

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0$$

ossia $\ln K$, e quindi K , è una funzione crescente della temperatura: ciò significa che aumentando la temperatura aumenta K e con K aumenta il rapporto di conversione dei reagenti nei prodotti ossia la reazione si sposta verso destra (FIGURA 23.1);



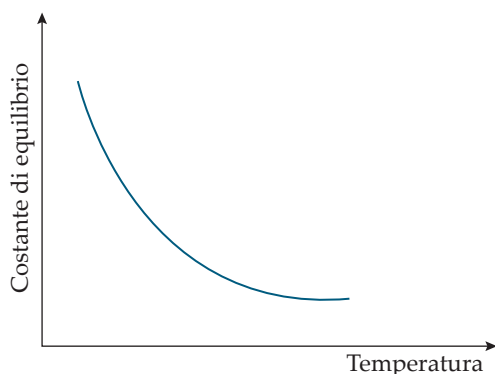
◀ FIGURA 23.1

Variazione di K al variare della temperatura per reazioni endotermiche.

2. $\Delta H_{\text{reaz}}^0 < 0$: per reazioni esotermiche, si deduce dalla (23.38):

$$\frac{d \ln K}{dT} < 0$$

ossia $\ln K$, e quindi K , è una funzione decrescente della temperatura: ciò significa che aumentando la temperatura diminuisce K e con K diminuisce il rapporto di conversione dei reagenti nei prodotti ossia la reazione si sposta verso sinistra (FIGURA 23.2).



◀ FIGURA 23.2

Variazione di K al variare della temperatura per reazioni esotermiche.



APPROFONDIMENTI

A.14 La questione delle dimensioni della costante di equilibrio

Il problema delle dimensioni della costante di equilibrio richiede un chiarimento, a evitare dubbi o facili equivoci. Dalla relazione che lega la costante stessa all'energia libera standard di reazione $\Delta G_{\text{reaz}}^0 = -RT \ln K$ si deduce che K è un numero *adimensionale*. La sua espressione generale, Equazione (23.10), in termini di attività lo mette in evidenza in modo altrettanto esplicito, dato che, come detto più volte, le attività sono parametri adimensionali. Tenendo conto delle precisazioni svolte quando si è introdotto il concetto di attività, la costante di equilibrio per una reazione in fase gassosa si dovrebbe scrivere propriamente nelle forme:

$$K_{P/P^0} = \frac{\chi_L^l \chi_M^m \cdots}{\chi_A^a \chi_B^b \cdots} \frac{(P_L/P^0)^l (P_M/P^0)^m \cdots}{(P_A/P^0)^a (P_B/P^0)^b \cdots} =$$

$$= \frac{\chi_L^l \chi_M^m \cdots}{\chi_A^a \chi_B^b \cdots} \frac{P_L^l P_M^m \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots} \left(\frac{1}{P^0} \right)^{\sum_i \nu_i}$$

$$K_{C/C^0} = \frac{(\gamma_C)_L^l (\gamma_C)_M^m \cdots}{(\gamma_C)_A^a (\gamma_C)_B^b \cdots} \frac{(C_L/C^0)^l (C_M/C^0)^m \cdots}{(C_A/C^0)^a (C_B/C^0)^b \cdots} =$$

$$= \frac{(\gamma_C)_L^l (\gamma_C)_M^m \cdots}{(\gamma_C)_A^a (\gamma_C)_B^b \cdots} \frac{C_L^l C_M^m \cdots}{C_A^a C_B^b \cdots} \left(\frac{1}{C^0} \right)^{\sum_i \nu_i}$$

dove l'indice P/P^0 o C/C^0 apposto alla costante indica il modo scelto per definire le attività: queste espressioni sono adimensionali.

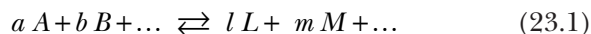
Ma nell'uso corrente, per comodità, e anche per l'abitudine derivata dal passato, si adottano le Equazioni (23.14) e (23.15), legate a quelle scritte sopra, più rigorose dal punto di vista formale, dalle espressioni:

$$K_P = K_{P/P^0} (P^0)^{\sum_i \nu_i} \quad \text{e} \quad K_C = K_{C/C^0} (C^0)^{\sum_i \nu_i}$$

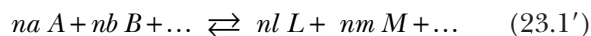
e queste ovviamente non sono più adimensionali, ma hanno rispettivamente le dimensioni di $[P]^{\sum_i \nu_i}$ e di $[C]^{\sum_i \nu_i}$. Considerazioni analoghe valgono per le costanti di equilibrio di reazioni in soluzione.

A.15 La relazione tra la costante di equilibrio e i coefficienti stechiometrici

È importante fare attenzione che il valore della costante di equilibrio d'una qualunque reazione dipende fondamentalmente dal modo in cui è scritta l'equazione, perché i coefficienti stechiometrici di questa determinano gli esponenti delle concentrazioni o delle pressioni parziali nell'espressione della costante. Questo fatto può essere dimostrato in vari modi. Si consideri ad esempio di nuovo la generica reazione (23.1):



moltiplicando tutti i coefficienti stechiometrici per un numero qualunque n si ottiene:



e si indichi con un apice le grandezze relative all'equilibrio appena scritto.

Per la reazione (23.1) si ha: $\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$

mentre per la reazione (23.1') si ha: $\ln K' = -\frac{\Delta G^{0'}}{RT}$

e inoltre: $\Delta G^{0'} = \sum_i \nu'_i G_i^0$

e dato che: $\nu'_i = n \nu_i$

si ha: $\Delta G^{0'} = n \sum_i \nu_i G_i^0 = n \Delta G^0$

per cui risulta: $\ln K' = -n \frac{\Delta G^0}{RT} = n \ln K$

ossia: $K' = K^n$

Pertanto quando i coefficienti stechiometrici di una equazione chimica con costante di equilibrio K sono moltiplicati per una costante n , la nuova costante di equilibrio K' si ottiene elevando K alla potenza n , cioè $K' = K^n$.

R. Bertani • F. Lanero • M. Mozzon • P. Sgarbossa

Elementi 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**.

