

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 **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**.

# 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

<b>1</b>	<b>LA STRUTTURA ATOMICA DELLA MATERIA</b>	
	<b>LE PARTICELLE FONDAMENTALI ED I PRIMI MODELLI ATOMICI</b>	
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
<b>2</b>	<b>LA STRUTTURA ATOMICA DELLA MATERIA</b>	
	<b>LA STRUTTURA DEL NUCLEO ATOMICO</b>	
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
<b>3</b>	<b>LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI</b>	
	<b>LA MECCANICA QUANTISTICA E L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER</b>	
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	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	A.6.1 L'equazione non lineare.....	28
A.6.2	A.6.2 L'equazione differenziale.....	28
A.6.3	A.6.3 L'equazione differenziale alle derivate parziali .....	28
A.7	A.7 I calcoli matematici nell'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari.....	29

<b>4</b>	<b>LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI</b>	
	<b>L'ATOMO DI IDROGENO SECONDO LA MECCANICA QUANTISTICA</b>	
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 <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i> e <i>f</i> . . . . .	38
4.5.1	Gli orbitali atomici di tipo <i>s</i> . . . . .	38
4.5.2	Gli orbitali atomici di tipo <i>p</i> . . . . .	39
4.5.3	Gli orbitali atomici di tipo <i>d</i> . . . . .	40
4.5.4	Gli orbitali atomici di tipo <i>f</i> . . . . .	40
A.8	La forma della funzione radiale per l'atomo di idrogeno . . . . .	41
<b>5</b>	<b>LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI</b>	
	<b>GLI ATOMI POLIELETTRONICI SECONDO LA MECCANICA QUANTISTICA</b>	
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
5.2.2	Alcune configurazioni elettroniche inattese . . . . .	52
5.2.3	Gli elettroni di valenza . . . . .	53
<b>6</b>	<b>LA STRUTTURA ELETTRONICA DEGLI ATOMI</b>	
	<b>LA TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI E LE PROPRIETÀ PERIODICHE</b>	
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

<b>7</b>	<b>IL LEGAME CHIMICO</b>	
	<b>PROPRIETÀ GENERALI DEL LEGAME CHIMICO E IL LEGAME IONICO</b>	
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
<b>8</b>	<b>IL LEGAME CHIMICO</b>	
	<b>IL LEGAME COVALENTE: LA TEORIA DI LEWIS E LA TEORIA VSEPR</b>	
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
<b>9</b>	<b>IL LEGAME CHIMICO</b>	
	<b>IL LEGAME COVALENTE: LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA E LA TEORIA DELL'IBRIDAZIONE</b>	
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 <sub>2</sub> nella teoria del legame di valenza .....	106
9.1.3	La molecola di N <sub>2</sub> 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 <i>s</i> e orbitali <i>p</i> .....	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 $\sigma$ e $\sigma^*$ .....	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
<b>13.2</b>	La mole e il numero di Avogadro . . . . .	159
<b>13.3</b>	La massa di una mole: la massa molare . . . . .	160
13.3.1	Il numero di moli . . . . .	161
<b>13.4</b>	Le formule chimiche . . . . .	161
<b>13.5</b>	Gli elementi e i composti . . . . .	163
13.5.1	Il significato dei simboli e delle formule chimiche . . . . .	163
<b>13.6</b>	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**

<b>14.1</b>	Introduzione . . . . .	170
<b>14.2</b>	La rappresentazione delle equazioni chimiche . . . . .	170
<b>14.3</b>	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-ossidoriduzione e di ossidoriduzione . . . . .	173
<b>14.4</b>	Le reazioni di ossidoriduzione . . . . .	174
<b>14.5</b>	Le reazioni di non-ossidoriduzione . . . . .	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**

<b>15.1</b>	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
<b>15.2</b>	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
<b>A.10</b>	Elettroliti forti, elettroliti deboli e non elettroliti . . . . .	196
<b>A.11</b>	Ulteriori considerazioni nel passaggio dalla forma molecolare alla forma ionica di una reazione chimica . . . . .	196

## **16 LE REAZIONI CHIMICHE**

### **I CALCOLI CHIMICI**

<b>16.1</b>	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 esprimere 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

<b>20</b>	<b>LA TERMODINAMICA CHIMICA</b>	
	<b>LA FUNZIONE DI STATO ENTALPIA</b>	
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, $\Delta H_{reaz}$ , e l'entalpia standard di reazione, $\Delta H_{reaz}^0$ .....	246
20.3.3	L'entalpia molare standard di formazione, $\Delta H_{f,i}^\circ$ , e l'entalpia molare standard, $H_i^\circ$ ..	247
<b>21</b>	<b>LA TERMODINAMICA CHIMICA</b>	
	<b>LA FUNZIONE DI STATO ENTROPIA</b>	
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 $\Delta S_{reaz}$ e l'entropia standard di reazione $\Delta S_{reaz}^0$ .....	258
<b>22</b>	<b>LA TERMODINAMICA CHIMICA</b>	
	<b>LA FUNZIONE DI STATO ENERGIA LIBERA DI GIBBS</b>	
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 $\Delta G_{reaz}$ e l'energia libera standard di reazione $\Delta G_{reaz}^0$ .....	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
<b>23</b>	<b>L'EQUILIBRIO CHIMICO</b>	
	<b>EQUILIBRIO IN FASE GASSOSA</b>	
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
<b>23.3</b>	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
<b>23.4</b>	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
<b>A.14</b>	La questione delle dimensioni della costante di equilibrio .....	290
<b>A.15</b>	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**

<b>24.1</b>	Introduzione .....	292
<b>24.2</b>	Gli equilibri ionici in soluzione acquosa .....	292
24.2.1	L'equilibrio di dissociazione dell'acqua .....	292
<b>24.3</b>	Le soluzioni neutre, acide e basiche.....	293
24.3.1	Il concetto di pH .....	294
<b>24.4</b>	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
<b>24.5</b>	I sali e la reazione di idrolisi .....	300
<b>24.6</b>	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
<b>24.7</b>	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
<b>24.8</b>	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

<b>25</b>	<b>L'EQUILIBRIO CHIMICO</b>	
	<b>L'EQUILIBRIO IONICO IN SOLUZIONE ACQUOSA: REAZIONI DI EQUILIBRIO CON ELETTROLITI POCO SOLUBILI</b>	
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
<b>26</b>	<b>L'ELETTROCHIMICA</b>	
	<b>PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA DA PROCESSI SPONTANEI</b>	
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
<b>27</b>	<b>L'ELETTROCHIMICA</b>	
	<b>UTILIZZARE ENERGIA ELETTRICA PER FARE AVVENIRE UN PROCESSO NON SPONTANEO</b>	
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, $\eta$ .....	361
	27.2.5 La resistenza ohmica dell'elettrolita, $R_i$ / .....	362
	27.2.6 La tensione effettiva di elettrolisi, $V_{eff}$ .....	363

<b>28</b>	<b>L'ELETTROCHIMICA</b>	
	<b>L'ELETTROCHIMICA APPLICATA</b>	
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
<b>29</b>	<b>LA CINETICA CHIMICA</b>	
	<b>LE EQUAZIONI CINETICHE</b>	
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
<b>30</b>	<b>LA NOMENCLATURA IN CHIMICA INORGANICA</b>	
	<b>LA NOMENCLATURA TRADIZIONALE</b>	
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 . . . . .	11
----------------------------	----

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:

$$\frac{\binom{n_L^l}{e} \binom{n_M^m}{e} \dots}{\binom{n_A^a}{e} \binom{n_B^b}{e} \dots}$$

diminuisca e il numeratore parallelamente aumenti, sino a ripristinare l'ugualianza: 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 formatisi.

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

$$\Delta G_{reaz} = -RT \ln \frac{\binom{a_L^l}{e} \binom{a_M^m}{e} \dots}{\binom{a_A^a}{e} \binom{a_B^b}{e} \dots} + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots}$$

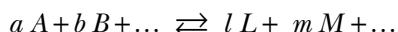
ossia:

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

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 formatisi. 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):

$$K_p = \frac{\binom{X_L^l}{e} \binom{X_M^m}{e} \dots}{\binom{X_A^a}{e} \binom{X_B^b}{e} \dots} P^{\Sigma_i v_i}$$

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-

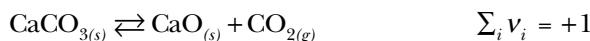
ponenti. La discussione che segue vale sia per reazioni omogenee in fase gassosa sia per reazioni eterogenee tra componenti in fasi diverse (di cui almeno uno gassoso).

Si distinguono inoltre i tre casi seguenti:

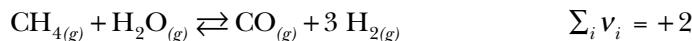
- $\sum_i v_i > 0$ : se la reazione avviene con aumento del numero di moli dei componenti gassosi, e quindi, a pressione costante, con aumento di volume, aumentando la pressione a cui è sottoposto il sistema, aumenta anche il fattore  $P^{\sum_i v_i}$ . Affinché il valore di  $K_p$  rimanga lo stesso,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



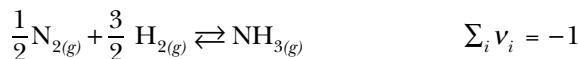
e la reazione tra metano e vapor d'acqua per produrre il gas d'acqua:



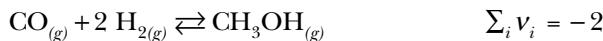
- $\sum_i v_i < 0$ : se la reazione avviene con diminuzione del numero di moli dei componenti gassosi, e quindi, a pressione costante, con diminuzione di volume, si verifica l'inverso di quanto descritto nel punto 1. Un aumento della pressione, facendo diminuire il termine  $P^{\sum_i v_i}$ , determina 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  $P^{\sum_i v_i}$ , comporta una diminuzione del suddetto rapporto, spostando l'equilibrio verso i reagenti. Come esempi importanti verranno riportate la sintesi dell'ammoniaca:



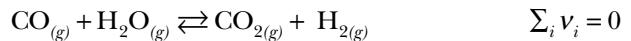
e la sintesi del metanolo:



- $\sum_i v_i = 0$ : se la reazione avviene senza variazione di volume, la costante di equilibrio  $K_p$  diventa:

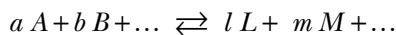
$$K_p = \frac{(X_L^l)_e (X_M^m)_e \cdots}{(X_A^a)_e (X_B^b)_e \cdots}$$

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:

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

dove  $\Delta H_{reaz}^0$  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:

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

dal confronto delle quali si ottiene:

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

ossia:

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

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  $\Delta H_{reaz}^0$  e  $\Delta S_{reaz}^0$  della reazione siano indipendenti dalla temperatura, e cioè costanti, si ottiene:

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

e, applicando le regole delle derivate, si ha:

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

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

✓ Si osservi che, anche se si continuerà a scrivere l'isobara di van 't Hoff nella forma dell'Equazione (23.38), dato che  $\Delta H_{reaz}^0$  (variazione di entalpia della reazione quando i reagenti e i prodotti sono tutti nei rispettivi stati standard) e il relativo  $\Delta H_{reaz}$  (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:

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

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.

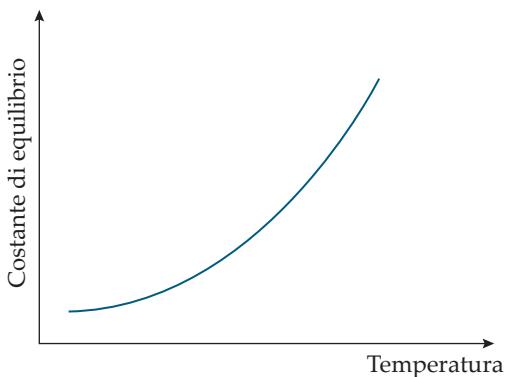
Da essa risulta che in ogni caso il segno della derivata  $d \ln K/dT$  è determinato dal segno del calore standard di reazione  $\Delta H_{\text{reaz}}^0$ .

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**);



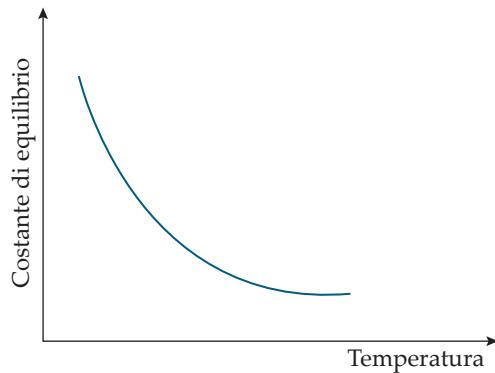
◀ FIGURA 23.1

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:

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

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

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

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

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:

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

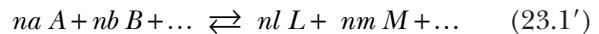
e queste ovviamente non sono più adimensionali, ma hanno rispettivamente le dimensioni di  $[P]^{\sum_i v_i}$  e di  $[C]^{\sum_i v_i}$ . Considerazioni analoghe valgono per le costanti di equilibrio di reazioni in soluzione.

### 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:

$$\Delta G^0' = \sum_i v'_i G_i^0$$

e dato che:

$$v'_i = n v_i$$

si ha:

$$\Delta G^0' = n \sum_i v_i G_i^0 = n \Delta G^0$$

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**.