

M. SCHIAVELLO • L. PALMISANO

Quarta edizione

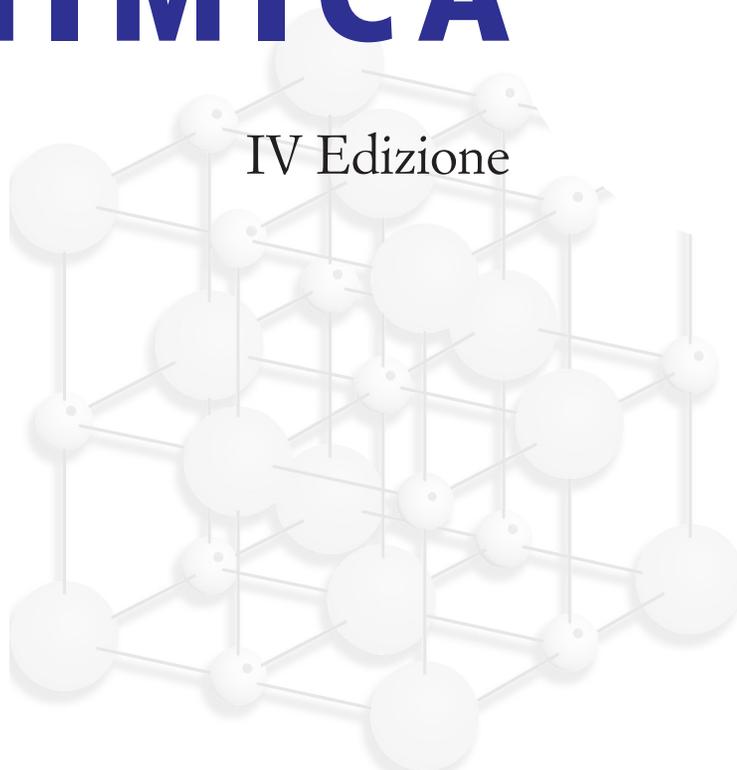
Fondamenti di **Chimica**



Con esercizi
di ricapitolazione

Fondamenti di **CHIMICA**

IV Edizione



Mario Schiavello
Leonardo Palmisano



M. SCHIAVELLO, L. PALMISANO
FONDAMENTI DI CHIMICA - IV EDIZIONE
Copyright © 2013, 2010, 2006, 2002 EdiSES S.r.l. - Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1
2017 2016 2015 2014 2013

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata



A norma di legge, le pagine di questo volume non possono essere fotocopiate o ciclostilate o comunque riprodotte con alcun mezzo meccanico. La casa editrice sarebbe particolarmente spiacente di dover promuovere, a sua tutela, azioni legali verso coloro che arbitrariamente non si adeguano a tale norma.

L'Editore

a cura di:

PROF. MARIO SCHIAVELLO E PROF. LEONARDO PALMISANO

Università degli Studi di Palermo

E-mail: palmisano@dicpm.unipa.it

In copertina:

Il mare in tempesta
è una suggestiva rappresentazione
dell'evoluzione tumultuosa
di una disciplina come la Chimica
L.P.

Fotocomposizione: EdiSES s.r.l. – Napoli

Stampato presso la

Tipolitografia Sograte srl Città di Castello (PG)

per conto della

EdiSES s.r.l. – Napoli –

<http://www.edises.it> E-mail: info@edises.it

ISBN 97888795957821

Introduzione

Dedicato alle nostre mogli e ai nostri figli per la pazienza dimostrata durante la preparazione di questo libro.

Il sapere umano è legato indissolubilmente a conoscenze fondamentali di Chimica

Questa introduzione è dedicata allo studente che sta per iniziare lo studio di una disciplina come la Chimica che viene considerata spesso complessa ed ostica.

Senza volere entrare nel dettaglio ed evitando una presentazione esclusivamente storiografica della disciplina (si rimanda per questo il lettore interessato a testi di “Storia della Chimica”), è importante che lo studente, prima di affrontare lo studio di principi fondamentali, leggi e modelli, capisca come e perché sia nata la Chimica e soprattutto cosa rappresenti nel panorama delle discipline scientifiche moderne, abbia cioè cognizione del suo immenso contributo allo sviluppo della società. Questo lo aiuterà ad avere nei confronti della disciplina un atteggiamento positivo e a capire che i suoi sforzi saranno finalizzati, in definitiva, verso una comprensione migliore della realtà che lo circonda.

L’etimologia della parola “Chimica” è molto incerta; infatti, fra le tante ipotesi, una ipotizza che essa potrebbe derivare dal termine greco χέω, versare, un’altra dalla parola kema, un libro sui segreti dell’arte egizia. Nello stesso termine “Chimica”, quindi, aleggia un alone di mistero e le origini della disciplina vengono spesso considerate esoteriche. Si tende a considerare come “infanzia” della Chimica il periodo che va dalla seconda metà del 1500 alla fine del 1700, durante il quale lo studio della natura fu affidato all’alchimia. Ma la figura dell’alchimista, più che a quella di uno scienziato moderno, può essere ricondotta a quella di un “mago naturale”.

Infatti gli obiettivi dell’alchimista, cioè la trasformazione dei metalli vili in oro e la scoperta di medicine utili per guarire ogni malattia, devono essere interpretati più in senso filosofico-esoterico che prettamente scientifico.

La tradizione sperimentale, che era del tutto assente nelle pratiche degli alchimisti, si affermò soltanto con la nascita della scienza moderna, cioè a partire da Lavoisier che, a ragione, viene chiamato il “padre della Chimica”.

Nel Capitolo 1 di questo libro, il lettore si renderà conto della straordinaria novità introdotta dallo scienziato francese nello studio dei fatti sperimentali.

La Chimica, quindi, è una scienza giovanissima rispetto ad altre discipline quali ad esempio la Medicina, la Biologia, la Fisica. È da tenere presente, però, che nel breve volgere di un paio di secoli, si è accumulato un numero enorme di conoscenze grazie alla interazione proficua con le altre scienze ed oggi è necessario suddividere il sapere chimico in aree sempre più specialistiche e differenziate l’una dall’altra.

Alla luce del nuovo ordinamento degli studi universitari (laurea, laurea specialistica, dottorato, master), si è voluto scrivere un libro senza particolari caratterizzazioni che possa servire agli studenti di tutti i corsi di studio in cui sono presenti uno o due moduli di Chimica.

Nel libro saranno presentati leggi, principi e concetti riguardanti la cosiddetta “Chimica generale”, cioè comuni ed applicabili a qualsiasi branca della Chimica. Fra i molti argomenti trattati alcuni riguarderanno la Chimica inorganica (si interessa dello studio sistematico di tutti gli elementi e composti ad eccezione di quelli formati dall’atomo di carbonio), la Chimica organica (si interessa dello studio sistematico dei numerosissimi composti formati dal carbonio con altri elementi come ad esempio idrogeno, ossigeno ed azoto), la Chimica biologica (si interessa principalmente dello studio delle molecole organiche che costituiscono gli organismi viventi) e qualche breve cenno di Chimica ambientale (si interessa dello studio delle reazioni chimiche coinvolte nei cicli naturali, di quei fattori esterni antropici che possono alterarli e dei metodi chimici e delle tecnologie usate per bonificare l’ambiente).

Ricordiamo che la Chimica è una disciplina il cui principale obiettivo è la conoscenza, anche da un punto di vista microscopico, della natura che ci circonda, molto varia e differenziata. La Chimica dà una risposta ad alcuni dei “perché” che l’uomo si pone: ad esempio può spiegarci il perché della formazione di

alcune sostanze e di alcuni materiali o può aiutarci a prevedere, studiandone anche la velocità, se certi processi (“trasformazioni della materia”) avvengono spontaneamente o no.

La Chimica è una disciplina altamente formativa che ci fornisce una chiave per aprire però solo parzialmente le porte di una realtà naturale in cui esistono complesse e immutabili leggi, l’origine delle quali esula spesso dalle limitate capacità dell’intelletto umano.

Un sentito ringraziamento va all’amico e collega Prof. Agatino Di Paola che ha contribuito alla preparazione di alcuni dei capitoli più significativi di questo volume, agli amici e colleghi Prof. Vincenzo Augugliaro, Prof. Maurizio Bruno, Prof. Maria Domenica Grillone, Ing. Giuseppe Marci, Prof. Amedeo Bonelli, Prof. Jan Kašpar, Dr. Francesco Recupero, Dr. Elisa García-López e Ing. Maurizio Addamo, per i molti suggerimenti e per l’aiuto prestato.

Infine invitiamo i colleghi e gli studenti a segnalarci eventuali imprecisioni o errori in questa edizione del libro.

Palermo 9 gennaio 2002

Leonardo Palmisano

Mario Schiavello

Dopo il buon successo ottenuto dal libro nella sua prima edizione e nelle ristampe successive, presentiamo la nuova edizione che è nata dopo i suggerimenti ricevuti da molti colleghi e studenti che hanno adottato il testo. A tutti va il nostro sentito ringraziamento con la consapevolezza che l’aggiornamento continuo per un libro didattico è essenziale. Nella nuova versione sono stati inseriti alcuni argomenti che si trovavano come approfondimenti nel CD allegato al libro. È stato aumentato anche il numero degli esercizi, alcuni dei quali erano già presenti nella versione in lingua spagnola. La tavola periodica, inoltre, è stata aggiornata alla luce delle ultime decisioni prese dalla IUPAC. Ovviamente il libro deve essere usato da docenti e discenti in relazione alle proprie esigenze didattiche ed al numero di crediti a disposizione. Alcuni argomenti possono essere trascurati ed altri ulteriormente approfonditi, ma generalmente il testo è auto-sufficiente almeno per i corsi introduttivi alla Chimica.

Nel caso di corsi di laurea in cui l’insegnamento della Chimica venga ripreso in anni successivi al primo o nella laurea specialistica, il libro può essere riutilizzato proponendo agli studenti argomenti e/o approfondimenti che non era stato possibile svolgere nel corso del primo anno.

Un nostro sentito ringraziamento va all’Editore per la sensibilità mostrata nel recepire le indicazioni degli autori e a tutti i suoi collaboratori per l’attenzione e la professionalità dimostrata. Tra essi uno speciale “grazie” va a Luca Gullo, Lorena Merchione, Dora Soricelli e all’Ing. Maurizio Addamo che ha dato un contributo essenziale nella revisione delle bozze.

Palermo 5 giugno 2006

Leonardo Palmisano

Mario Schiavello

Questa terza edizione del libro contiene alcune differenze rispetto alla seconda, ma mantiene assolutamente l’impostazione delle prime edizioni che hanno avuto successo tra i docenti che preferiscono un approccio didattico più “europeo” rispetto a quello “americano”. Oltre alla correzione di alcune imprecisioni ed errori tipografici, sono stati inseriti alcuni inserti e frasi con l’obiettivo di migliorare la chiarezza espositiva, seguendo i consigli di colleghi e studenti che numerosi ci hanno contattato e che ringraziamo di cuore. Infine circa duecento esercizi di ricapitolazione con risposta sono stati aggiunti alla fine del libro. Un ringraziamento a tutta la redazione dell’EdiSES che ha collaborato in modo esemplare per rendere l’opera più gradevole e moderna dal punto di vista tipografico, e all’Ing. Giuseppe Marci che ha aiutato nell’opera di revisione e nella preparazione degli esercizi.

Palermo 10 giugno 2009

Leonardo Palmisano

Il 20 luglio 2009 il maestro e amico Mario Schiavello ci ha lasciato. Il ricordo di Lui e della sua opera, ma soprattutto il suo sorriso e la sua modestia, mi accompagneranno sempre.

Leonardo Palmisano

Siamo giunti alla quarta edizione del libro che ha continuato a raccogliere lusinghieri apprezzamenti da parte di docenti e studenti. In questa edizione ho raccolto suggerimenti e richieste di correzioni di alcuni errori tipografici ed è stata apportata qualche piccola implementazione ad alcuni argomenti. Inoltre, sono stati inseriti altri esercizi nell'ottica di rendere il libro onnicomprensivo per i corsi del 1° anno.

Ringrazio tutti i colleghi che gentilmente mi hanno segnalato correzioni da apportare ed in particolare il Prof. Agatino Di Paola, il Dott. Stefano Vecchio, il Prof. Francesco Anfuso, l'Ing. Giuseppe Seminara e l'Ing. Marianna Bellardita.

Palermo 28 giugno 2013
Leonardo Palmisano

Ringraziamenti

Si ringraziano i seguenti colleghi ed amici che hanno contribuito con suggerimenti, arricchimenti e correzioni alla preparazione delle varie edizioni di “Fondamenti di Chimica”, con l’augurio che questo processo di revisione e crescita possa continuare nel tempo.

Prof. Abate Lorenzo
Prof. Aime Silvio
Prof. Alonzo Giuseppe
Prof. Barbieri Luisa
Prof. Bolis Vera
Prof. Bottino Francesco
Prof. Campostrini Renzo
Prof. Caronna Tullio
Prof. Ceccato Riccardo
Dr. Ciofalo Maurizio
Prof. Corradi Anna
Prof. Drioli Enrico
Prof. Faraone Felice
Prof. Faucitano Antonio
Prof. Fornasiero Paolo
Prof. Galvagno Signorino
Dr. García-López Elisa
Prof. Garrone Edoardo
Dr. Gorrasi Giuliana
Dr. Golemme Giovanni
Prof. Kašpar Jan
Prof. Lanza Santo
Dr. Marcì Giuseppe
Dr. Mele Giuseppe
Prof. Milone Candida
Prof. Minisci Francesco
Prof. Molinari Raffaele
Prof. Moretti Giuliano
Prof. Pepe Franco
Prof. Polcaro Anna Maria
Prof. Portanova Roberto
Prof. Priola Aldo
Dr. Recupero Francesco
Prof. Sunseri Carmelo
Dr. Tuti Simonetta
Prof. Vasapollo Giuseppe
Dr. Vecchio Stefano
Prof. Vittoria Vittoria

Università di Catania
Università di Torino
Università di Palermo
Università di Modena e Reggio Emilia
Università del Piemonte Orientale
Università di Catania
Università di Trento
Università di Bergamo
Università di Trento
Università di Palermo
Università di Modena e Reggio Emilia
Università della Calabria
Università di Messina
Università di Pavia
Università di Trieste
Università di Messina
Università di Palermo
Politecnico di Torino
Università di Salerno
Università della Calabria
Università di Trieste
Università di Messina
Università di Palermo
Università di Lecce
Università di Messina
Politecnico di Milano
Università della Calabria
Università di Roma “La Sapienza”
Università di Roma Tre
Università di Cagliari
Università di Udine
Politecnico di Torino
Politecnico di Milano
Università di Palermo
Università di Roma Tre
Università di Lecce
Università di Roma “La Sapienza”
Università di Salerno

Sommario

CAPITOLO 1

La natura atomica della materia 1

Introduzione	1
1.1 Legge della costanza delle masse o di Lavoisier	2
1.2 Legge delle proporzioni definite o di Proust	2
1.3 Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple	2
1.4 Determinazione dei pesi atomici: legge di Gay–Lussac, principio di Avogadro, regola di Cannizzaro	5
1.5 Scala dei pesi atomici	7
1.6 Peso equivalente	9
1.7 La mole	10
1.8 Formule chimiche	12
1.9 Calcoli stechiometrici	13
Esercizi e quesiti	18

CAPITOLO 2

La struttura dell'atomo 21

Introduzione	21
2.1 La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche	22
2.2 Modelli atomici di Thomson e di Rutherford	24
2.3 Numero atomico, numero di massa. Isotopi	26
2.4 Radiazione elettromagnetica	28
2.5 Spettri atomici	31
2.6 Spettro di emissione del corpo nero	33
2.7 L'effetto fotoelettrico	35
2.8 Il modello atomico di Bohr	37
2.9 Dualismo onda–particella	41
2.10 Principio di indeterminazione	43
2.11 Equazione di Schrödinger	44
2.12 Orbitali atomici e loro rappresentazione	49
2.13 Atomi polielettronici	53
2.14 Struttura elettronica degli atomi	57
Esercizi e quesiti	62

CAPITOLO 3

Il sistema periodico 65

Introduzione	65
3.1 Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità	66
3.2 Rappresentazione del sistema periodico	67
3.3 La struttura della tavola periodica	67
3.4 Descrizione della tavola periodica	71
3.5 Proprietà periodiche degli elementi	74
3.5.1 Dimensioni atomiche, 74	
3.5.2 Energia di ionizzazione, 77	
3.5.3 Affinità elettronica, 80	
3.6 Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi	81
Esercizi e quesiti	83

CAPITOLO 4

Il legame chimico I 85

Introduzione	85
4.1 Energia di legame	86
4.2 Tipi di legami chimici	86
4.3 Legame ionico	87
4.4 Energia reticolare	90
4.5 Valenza ionica o elettrovalenza	92
4.6 Legame covalente	93
4.6.1 Legame covalente omeopolare, 94	
4.6.2 Legame covalente eteropolare, 95	
4.6.3 Polarità dei legami, 97	
4.7 Elettronegatività	99
4.8 Strutture di Lewis	101
4.8.1 Strutture delle molecole poliatomiche, 101	
4.8.2 Strutture degli ioni poliatomici, 103	
4.9 Risonanza	105
4.10 Eccezioni alla regola dell'ottetto	106
4.11 Carica formale	109

4.12	Legame di coordinazione o dativo	111
	Esercizi e quesiti	113

CAPITOLO 5 **Il legame chimico II** **115**

	Introduzione	115
5.1	Teoria del legame di valenza	116
5.2	Orbitali ibridi	122
5.2.1	Ibridizzazione sp^3 , 122	
5.2.2	Ibridizzazione sp^2 , 124	
5.2.3	Ibridizzazione sp , 124	
5.2.4	Altri tipi di orbitali ibridi, 125	
5.2.5	Molecole con legami multipli, 127	
5.3.	Teoria VSEPR	130
5.4	Teoria degli orbitali molecolari	136
5.4.1	Il metodo LCAO, 136	
5.4.2	Regole di combinazione degli orbitali atomici, 139	
5.4.3	Distribuzione degli elettroni in alcune molecole biatomiche omonucleari, 141	
5.4.4	Molecole biatomiche eteronucleari, 146	
5.4.5	Molecole con sistemi elettronici delocalizzati, 149	
5.5	Legame metallico	151
5.5.1	Conduttori, isolanti e semiconduttori, 155	
5.6	Interazioni deboli	157
5.6.1	Legame a idrogeno, 157	
5.6.2	Forze di van der Waals, 160	
	Esercizi e quesiti	161

CAPITOLO 6 **Numero di ossidazione, nomenclatura e reazioni chimiche** **165**

	Introduzione	165
6.1	Il numero di ossidazione: concetto ed uso	166
6.2	Nomenclatura: generalità	169
6.2.1	Alcune regole IUPAC e d'uso per i composti binari, 169	

6.2.2	Regole IUPAC e d'uso per gli ioni e per i sali, 170	
6.2.3	Regole IUPAC e d'uso per gli acidi, 173	
6.3	Gli idruri: nomenclatura e proprietà	175
6.4	Gli ossidi: nomenclatura e proprietà	176
6.5	Le reazioni chimiche: generalità	179
6.5.1	Bilanciamento delle reazioni con il metodo per tentativi, 180	
6.5.2	Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione (redox) con il metodo della variazione del numero di ossidazione, 181	
6.5.3	Reazioni di combustione, 184	
6.6	Peso equivalente per le sostanze ossidanti e riducenti	188
	Esercizi e quesiti	191

CAPITOLO 7 **Lo stato gassoso** **193**

	Introduzione	193
7.1	Lo stato gassoso: generalità	194
7.1.1	Relazione tra volume e pressione a temperatura costante: Legge di Boyle, 195	
7.1.2	Relazioni tra volume e temperatura a pressione costante e tra pressione e temperatura a volume costante: Leggi di Charles-Gay Lussac, 196	
7.1.3	L'equazione generale di stato dei gas, 199	
7.2	Miscela gassosa. Pressioni parziali. Legge di Dalton	205
7.3	Legge di Graham o della diffusione	209
7.4	Un modello per i gas ideali: la teoria cinetica dei gas	211
7.5	Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann	216
7.6	I gas reali. L'equazione di van der Waals	217
7.7	La liquefazione dei gas	219
	Esercizi e quesiti	221

CAPITOLO 8

Termodinamica chimica: Primo principio e termochimica

225

Introduzione	225
8.1 Sistemi, stati e funzioni di stato	226
8.2 Energia, lavoro, calore	226
8.3 Primo principio della termodinamica	231
8.4 La funzione di stato entalpia	234
8.5 Relazione tra ΔE e ΔH	236
8.6 Termochimica	239
8.7 Entalpia di formazione	241
8.8 Legge di Hess	242
8.9 Dipendenza dei calori di reazione dalla temperatura	246
Esercizi e quesiti	249

CAPITOLO 9

Termodinamica chimica: entropia ed energia libera

253

Introduzione	253
9.1 Trasformazioni spontanee e disordine	254
9.2 Processi reversibili ed irreversibili	255
9.3 Entropia e secondo principio della termodinamica	257
9.4 Interpretazione statistico-molecolare dell'entropia	259
9.5 Entropia assoluta e terzo principio della termodinamica	261
9.6 Variazione di entropia nei sistemi isolati	264
9.7 Energia libera	265
Esercizi e quesiti	272

CAPITOLO 10

I solidi

275

Introduzione	275
10.1 Generalità	276
10.2 Concetti di struttura nei solidi cristallini	277
10.3 Sistemi cristallini. Reticoli di Bravais	279
10.4 Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli. Legge di Bragg	281

10.5 Tipi di solidi. Allotropia, polimorfismo e isomorfismo	283
10.5.1 Solidi ionici, 284	
10.5.2 Solidi covalenti, 285	
10.5.3 Solidi molecolari, 287	
10.5.4 Solidi metallici, 289	
10.6 Difetti nei cristalli e composti non stechiometrici	290
10.7 Solidi amorfi	294
Esercizi e quesiti	295

CAPITOLO 11

I liquidi e i cambiamenti di stato nei sistemi ad un componente

297

Introduzione	297
11.1 I liquidi: generalità	298
11.2 L'evaporazione. La tensione o pressione di vapore e la sua dipendenza dalla temperatura	299
11.3 Passaggi di stato nei sistemi ad un componente: curve di riscaldamento e raffreddamento, principio di Le Chatelier	305
11.4 Esempi di diagrammi di stato: diagramma di stato dell'acqua, del biossido di carbonio e dello zolfo	308
Esercizi e quesiti	314

CAPITOLO 12

Sistemi a due o più componenti (parte I)

315

Introduzione	315
12.1 I sistemi a due o più componenti: generalità	316
12.2 Modi di esprimere la concentrazione	317
12.3 Principi generali per la formazione delle soluzioni	328
12.4 La tensione di vapore nelle soluzioni. La Legge di Raoult. Le proprietà colligative: abbassamento crioscopico ed innalzamento ebullioscopico	331
12.4.1 La distillazione frazionata, 336	
Esercizi e quesiti	341

CAPITOLO 13 Sistemi a due o più componenti (parte II) 343

Introduzione	343
13.1 L'osmosi: principi generali	344
13.2 Le proprietà colligative e la natura fisica del soluto: elettroliti e non elettroliti	353
13.3 Soluzioni ideali e non ideali. Miscele azotropiche	359
13.4 Regola delle fasi	363
13.5 Miscele di due liquidi	364
13.6 Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche	366
13.7 Altri esempi di diagrammi di stato	368
13.8 La regola della leva	374
Esercizi e quesiti	376

CAPITOLO 14 Cinetica chimica 379

Introduzione	379
14.1 Definizioni e generalità	380
14.2 Velocità di reazione	381
14.3 Legge cinetica	383
14.4 Legge cinetica integrata: reazioni del primo ordine	384
14.5 Reazioni del secondo ordine	388
14.6 Reazioni di ordine zero	390
14.7 Reazioni fotochimiche e reazioni a catena	391
14.8 Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura	392
14.9 Equazione di Arrhenius e teoria delle collisioni	393
14.10 Catalisi e catalizzatori	397
14.10.1 Catalisi omogenea, 398	
14.10.2 Catalisi eterogenea, 398	
14.10.3 Catalisi enzimatica, 401	
Esercizi e quesiti	405

CAPITOLO 15 Equilibrio chimico I 407

Introduzione	407
15.1 Generalità	408
15.2 La legge di azione di massa.	

La costante di equilibrio	409
15.3 La costante di equilibrio e le velocità di reazione	410
15.4 Vari modi di esprimere la costante di equilibrio: K_c e K_p	412
15.5 La costante d'equilibrio e le sue unità. Derivazione termodinamica	414
15.6 Fattori che influenzano l'equilibrio chimico	420
15.7 La costante di equilibrio e la temperatura	430
15.8 Gli equilibri nei sistemi eterogenei	432
15.9 La costante di equilibrio espressa in funzione del grado di dissociazione	434
Esercizi e quesiti	438

CAPITOLO 16 Equilibrio chimico II 441

Introduzione	441
16.1 Gli equilibri ionici acido-base: aspetti generali	442
16.2 Autoionizzazione dell'acqua	452
16.3 Soluzioni acquose contenenti acidi o basi forti, acidi o basi deboli monoprotici e poliprotici	455
16.4 Gli equivalenti di acidi, basi e sali	471
16.5 Soluzioni tampone	472
16.6 Gli ioni come acidi o basi	481
16.7 Titolazioni acido-base	487
16.8 Equilibri di solubilità	499
16.8.1 Effetto dello ione a comune sulla solubilità, 503	
16.8.2 Condizioni per la formazione di un precipitato e precipitazione frazionata o selettiva, 505	
16.8.3 Influenza del pH sulla solubilità, 508	
16.8.4 Solubilità e composti di coordinazione (complessi), 511	
16.9 Legge di Henry	514
Esercizi e quesiti	518

CAPITOLO 17 Elettrochimica 521

Introduzione	521
17.1 Le pile	522

17.2	Potenziale di un semielemento	524
17.2.1	Potenziale di un semielemento in cui l'elettrodo partecipa alla reazione elettroica, 525	
17.2.2	Potenziale di semielementi in cui l'elettrodo non partecipa alla reazione elettroica, 530	
17.2.3	Serie dei potenziali normali dei semielementi, 531	
17.3	Equazione di Nernst	532
17.4	Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox	536
17.5	Pile di concentrazione	538
17.6	Dipendenza del potenziale di un semielemento dal pH	543
17.7	Determinazione potenziometrica del pH	543
17.8	Relazione tra energia libera di reazione e f.e.m. di una pila	545
17.8.1	Spontaneità delle reazioni redox, 546	
17.8.2	Calcolo dei potenziali di elettrodo non tabellati, 547	
17.8.3	Reazioni di dismutazione e di condensazione, 548	
17.9	L'elettrolisi	550
17.9.1	Celle di elettrolisi, 550	
17.9.2	Sovratensione, 551	
17.9.3	Ordine di scarica, 552	
17.10	Produzione e raffinazione elettrolitica dei metalli	556
17.11	Aspetti quantitativi dell'elettrolisi: leggi di Faraday	557
17.12	Pile di uso pratico	564
17.12.1	Pila Leclanché, 564	
17.12.2	Pila Ruben–Mallory, 566	
17.12.3	Pile al litio ad elettrolita solido, 567	
17.12.4	Pile a combustibile, 567	
17.13	Accumulatori	568
17.13.1	Accumulatore acido al Pb, 568	
17.13.2	Accumulatore alcalino al ferro–nichel, 570	
17.13.3	Accumulatore al cadmio–nichel, 570	
17.14	Corrosione	571
	Esercizi e quesiti	575

CAPITOLO 18 **Il nucleo** **579**

Introduzione	579	
18.1	Caratteristiche del nucleo: stabilità ed instabilità nucleare	580
18.2	La radioattività	582
18.3	Velocità delle disintegrazioni naturali	587
18.4	Caratteristiche energetiche del nucleo	589
18.5	Energia di fissione e di fusione	591
18.6	Applicazione degli isotopi radioattivi	596
18.7	Misura della radioattività	599
	Esercizi e quesiti	600

CAPITOLO 19 **Cenni di chimica inorganica** **601**

Introduzione	601	
19.1	L'idrogeno	602
19.1.1	Preparazione ed usi, 603	
19.1.2	Proprietà generali, 604	
19.1.3	Composti, 604	
19.2	Gruppo I A (Gruppo 1): metalli alcalini	605
19.2.1	Proprietà generali, 605	
19.2.2	Preparazione degli elementi ed esempi di composti, 606	
19.2.3	Usi, 608	
19.2.4	Alcune anomalie del litio, 608	
19.3	Gruppo II A (Gruppo 2): metalli alcalino–terrosi	609
19.3.1	Proprietà generali, 610	
19.3.2	Fonti, 610	
19.3.3	Preparazione, 611	
19.3.4	Usi, 612	
19.3.5	Composti, 612	
19.4	Gruppo III B (Gruppo 13)	614
19.4.1	Proprietà generali, 614	
19.4.2	Fonti e usi, 616	
19.4.3	Preparazione, 616	
19.4.4	Composti, 617	
19.5	Gruppo IV B (Gruppo 14)	619
19.5.1	Proprietà generali, 620	
19.5.2	Fonti e preparazione, 622	
19.5.3	Usi, 624	
19.5.4	Composti, 624	

19.6	Gruppo V B (Gruppo 15)	629
	19.6.1 Proprietà generali, 629	
	19.6.2 Fonti, 630	
	19.6.3 Preparazione ed usi, 631	
	19.6.4 Composti, 632	
19.7	Gruppo VI B (Gruppo 16)	639
	19.7.1 Proprietà generali, 639	
	19.7.2 Fonti e preparazione, 641	
	19.7.3 Usi, 642	
	19.7.4 Composti, 643	
19.8	Gruppo VII B (Gruppo 17)	648
	19.8.1 Proprietà generali, 648	
	19.8.2 Fonti e preparazione, 650	
	19.8.3 Usi, 651	
	19.8.4 Composti, 653	
19.9	Gruppo 0 (Gruppo 18): gas nobili	658
	19.9.1 Proprietà generali, 658	
	19.9.2 Usi, 659	
	19.9.3 Composti, 660	
19.10	Elementi di transizione	661
	19.10.1 Proprietà generali, 661	
	19.10.2 Cromo: Cr, 664	
	19.10.3 Manganese: Mn, 666	
	19.10.4 Ferro: Fe, 668	
	19.10.5 Gruppi I B e II B (Gruppi 11 e 12), 670	
19.11	Elementi di transizione interna: lantanidi e attinidi	671
	19.11.1 Lantanidi o terre rare: proprietà generali e fonti, 671	
	19.11.2 Attinidi, 673	
19.12	Composti di coordinazione	674
	19.12.1 Nomenclatura dei complessi, 676	
	19.12.2 Preparazione dei complessi, 678	
	19.12.3 L'isomeria nei composti di coordinazione, 678	
	19.12.4 Il legame nei composti di coordinazione, 683	
	19.12.5 Energia di stabilizzazione del campo cristallino, 689	
	Esercizi e quesiti	690

CAPITOLO 20 **Elementi di chimica organica 693**

Introduzione	693
20.1 Il ruolo del carbonio	694
20.2 I composti binari tra carbonio e idrogeno: gli idrocarburi. Classificazione e generalità	695
20.2.1 Gli alcani, 695	
20.2.2 Gli alcheni, 700	
20.2.3 Gli alchini, 706	
20.2.4 Gli idrocarburi aromatici, 708	
20.3 Altre classi di composti: generalità	714
20.3.1 Alcoli, fenoli ed eteri, 714	
20.3.2 Aldeidi e chetoni, 717	
20.3.3 Acidi ed esteri, 719	
20.3.4 Carboidrati, 720	
20.3.5 Ammine e ammidi, 722	
20.4 Il petrolio	725
20.5 I polimeri	727
Esercizi e quesiti	729

CAPITOLO 21 **Cenni di biochimica 731**

Introduzione	731
21.1 La cellula: cenni sulla struttura e sulle funzioni principali	732
21.2 Gli amminoacidi e le proteine	734
21.3 Gli enzimi	741
21.4 I carboidrati	742
21.5 I lipidi	746
21.6 Gli acidi nucleici	750
21.7 L'energia della cellula. La molecola ATP	755
Esercizi e quesiti	757

CAPITOLO 22 **La chimica e l'ambiente 759**

Introduzione	759
22.1 Il ciclo dell'ossigeno	760
22.2 La combustione	761
22.3 Il ciclo del carbonio	762
22.4 Il ciclo dell'azoto	764
Esercizi e quesiti	766

Appendici	767	Risoluzione di alcuni degli esercizi proposti	797
A1	Grandezze fisiche e unità di misura	767	
A2	Sistema Internazionale delle unità di misura	769	
A3	Dimensioni delle grandezze fisiche	771	
A4	Sensibilità degli strumenti di misura. Precisione ed accuratezza delle misure	774	Esercizi di ricapitolazione
A5	Cifre significative e notazione esponenziale	775	849
A6	Tabelle	776	Indice analitico
			869

CAPITOLO 1

La natura atomica della materia

Introduzione

- 1.1** Legge della costanza delle masse o di Lavoisier
- 1.2** Legge delle proporzioni definite o di Proust
- 1.3** Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple
- 1.4** Determinazione dei pesi atomici: legge di Gay-Lussac, principio di Avogadro, regola di Cannizzaro

- 1.5** Scala dei pesi atomici
- 1.6** Peso equivalente
- 1.7** La mole
- 1.8** Formule chimiche
- 1.9** Calcoli stechiometrici

Esercizi e quesiti

Introduzione

Le prime ipotesi sulla costituzione della materia risalgono alle scuole filosofiche greche le quali proposero modelli spesso molto diversi tra di loro ma con l'obiettivo comune di interpretare su basi prettamente razionali i fenomeni naturali.

Empedocle (492–432 a.C.) riteneva che gli elementi primordiali della natura fossero quattro e precisamente il fuoco, l'aria, la terra e l'acqua. In base a questa teoria, che fu ripresa anche da Aristotele (384–322 a.C.), dalle combinazioni di queste radici o principi traevano origine sia la materia sia le sue trasformazioni.

Democrito (468–370 a.C.) sosteneva che la materia fosse costituita da entità molto piccole e non ulteriormente divisibili, dette atomi. Dai movimenti e dagli urti reciproci di tali particelle traevano origine tutte le trasformazioni ed i fenomeni visibili.

Lucrezio (94–50 a.C.) nel “De rerum natura” mostrava di essere fautore della teoria atomistica, mentre Paracelso (1493–1541) dichiarava di condividere la teoria aristotelica.

A sostegno di queste teorie filosofiche venivano portate delle “prove” che erano soltanto descrizioni qualitative e soggettive di osservazioni. In realtà, solo con l'introduzione della sperimentazione scientifica e l'uso di apparecchiature che permettono di ottenere risultati quantitativi e riproducibili, è possibile verificare la bontà di una teoria rispetto ad un'altra. Tale modo di procedere sta alla base del cosiddetto “metodo scientifico”, l'unico che permette la verifica di ipotesi o idee mediante risultati che sono oggettivi perché ottenuti sperimentalmente.

In questo capitolo verranno esposte quelle che sono oggi conosciute come “leggi ponderali della Chimica” e che hanno permesso l'affermazione definitiva della teoria atomica della materia.





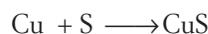
Antoine Lavoisier
(1743-1794)

1.1 Legge della costanza delle masse o di Lavoisier

A.L. Lavoisier (1743–1794) fu uno degli studiosi più convinti dell'introduzione del metodo scientifico nello studio dei fenomeni chimici. Egli cercò di evitare ogni deduzione soggettiva nell'analisi dei suoi risultati sperimentali ed in un passo del suo "Trattato elementare di Chimica" si trova scritto: "...mi sono dato come legge di procedere sempre dal noto all'ignoto, di non fare alcuna deduzione che non sgorgasse direttamente dagli esperimenti e dalla osservazione, ... di non colmare mai il silenzio dei fatti in affrettate conclusioni." Lavoisier, grazie al suo lavoro pionieristico, può essere considerato "padre" della Chimica moderna intesa come disciplina scientifica, in cui l'avanzamento della conoscenza è basato esclusivamente su fatti sperimentali interpretabili e riproducibili.

Le reazioni chimiche comportano variazioni notevoli delle proprietà delle sostanze reagenti, per cui se una sostanza A si trasforma in B, la massa di B è maggiore, minore o uguale di quella di A? *Lavoisier, riuscì a dimostrare che la massa totale delle sostanze reagenti coinvolte in una trasformazione chimica è uguale alla massa totale delle sostanze prodotte per effetto di quella trasformazione, cioè in natura nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma.*

Se, per esempio, in un recipiente ermeticamente chiuso si fanno reagire 50,0 g di rame e 25,0 g di zolfo, si trova che la massa finale dopo tale reazione non cambia. La reazione può essere così scritta:



e precisamente si osserva che da 50,0 g di rame e 25,0 g di zolfo si formano 75,0 g di CuS (solfuro di rame).

1.2 Legge delle proporzioni definite o di Proust

Una delle questioni più dibattute alla fine del XVIII secolo era la seguente: se abbiamo un composto, formato da atomi di elementi diversi, la composizione ponderale e quindi il rapporto di combinazione tra gli atomi di questi elementi diversi è sempre la stessa oppure no?

Proust (1754–1826) dimostrò con una serie di esperimenti controllati e riproducibili che un **composto è caratterizzato dall'aver rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti.**

Se, per esempio, consideriamo 100,0 g di ossido di rame (CuO), troveremo che essi contengono 79,8 g di rame e 20,2 g di ossigeno. Questo rapporto tra le masse di rame e ossigeno è sempre lo stesso qualunque sia il metodo di preparazione o la provenienza del composto, per cui se si fanno reagire esattamente 79,8 g di rame e 20,2 g di ossigeno, si otterranno 100,0 g di ossido di rame.

Ovviamente facendo reagire 79,8 g di rame con 30,2 g di ossigeno otterremo sempre 100,0 g di CuO perché $30,2 - 20,2 = 10,0$ g di ossigeno sono in eccesso.



John Dalton
(1766-1844)

1.3 Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple

Le leggi di Lavoisier e di Proust permisero a J. Dalton (1766–1844) di proporre un modello sulla natura della materia basato sui seguenti postulati:

- 1) La materia è formata da particelle piccolissime e indivisibili chiamate **atomi**;
- 2) gli atomi di uno stesso elemento sono tutti uguali tra di loro;
- 3) gli atomi di elementi diversi hanno masse differenti;
- 4) le reazioni chimiche consistono nella separazione e ricombinazione di atomi, ma nessun atomo di un elemento si trasforma nell'atomo di un altro elemento;
- 5) gli atomi si combinano tra di loro secondo rapporti definiti e costanti, espressi da numeri interi.

Secondo la teoria di Dalton, prendere una data massa di rame (Cu) e di zolfo (S) equivale a considerare un numero definito di atomi delle due specie. Quando questi due elementi reagiscono, il numero degli atomi non cambia e quindi la massa degli atomi del prodotto (CuS) risulterà uguale alla somma delle masse degli atomi dei reagenti.

Nei composti il rapporto in peso tra gli elementi costituenti è fisso poiché la massa degli atomi è costante ed essi, essendo indivisibili, entrano per intero nelle varie combinazioni.

Se due elementi reagiscono per dare origine a più composti, essi si combinano secondo rapporti ponderali diversi. In particolare, **se un elemento A reagisce con un elemento B formando una serie di composti, le masse di A nei vari composti che reagiscono con una massa fissa di B, stanno tra di loro secondo numeri interi, generalmente piccoli**. Questo enunciato è l'espressione della legge delle proporzioni multiple in peso, nota anche come legge di Dalton.

Consideriamo per esempio gli elementi azoto ed ossigeno: essi formano una serie di composti e precisamente N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 e N_2O_5 . In Tabella 1.1 vengono riportate le quantità di ossigeno che reagiscono con una quantità fissa di azoto.

TABELLA 1.1

Illustrazione della legge di Dalton

Composti	Elementi			
	a) azoto	b) ossigeno	c) azoto	d) ossigeno
N_2O	28	16	14	8
NO	14	16	14	16
N_2O_3	28	48	14	24
NO_2	14	32	14	32
N_2O_5	28	80	14	40

a) e b) grammi di azoto ed ossigeno nei vari composti;

c) quantità fissa in grammi di azoto;

d) quantità di ossigeno che reagiscono con la quantità fissa di azoto.

Come si può osservare tali quantità stanno tra di loro secondo i rapporti 8:16:24:32:40, cioè secondo i numeri interi piccoli 1:2:3:4:5.

Anche questa legge trova una spiegazione plausibile nei postulati della teoria atomica di Dalton. Infatti la quantità fissa di azoto rappresenta un numero

fisso di “atomi”, mentre le quantità di ossigeno intere e variabili nei vari composti indicano che gli atomi delle due specie reagiscono secondo rapporti interi di 1: 1, 1: 2, 1: 3 e così via.

Un'applicazione numerica della legge di Dalton si trova nell'Esempio 1.1.

Esempio 1.1

Il cromo (Cr) forma con il cloro (Cl) due composti (cloruri) in cui il cromo ha le seguenti percentuali in peso: 43,0% e 33,5%. Dimostrare che questi composti seguono la legge delle proporzioni multiple.

Dobbiamo provare che le quantità di cloro che nei due composti reagiscono con una quantità fissa di Cr (per es. 1,0 g), stanno tra di loro come numeri interi. Indichiamo i due composti come Cr_aCl_b e Cr_cCl_d e scriviamo le loro percentuali in peso:

$$\begin{array}{cc} \text{Cr}_a\text{Cl}_b & \text{Cr}_c\text{Cl}_d \\ 43,0 & 57,0 \\ 33,5 & 66,5 \end{array}$$

Si possono allora scrivere le seguenti proporzioni:

$$\begin{array}{l} 43,0 \text{ g} : 57,0 \text{ g} = 1,0 \text{ g} : x \quad \text{e} \\ 33,5 \text{ g} : 66,5 \text{ g} = 1,0 \text{ g} : y \end{array}$$

dove x e y sono le quantità di cloro che reagiscono con 1,0 g di cromo nei due composti. Risolvendo si ha:

$$x = 1,3 \text{ g} \quad \text{e} \quad y = 2,0 \text{ g}.$$

Se dividiamo 1,3 e 2,0 per 1,3 possiamo scrivere:

$$x : y = \frac{1,3}{1,3} : \frac{2,0}{1,3} = 1 : 1,5 \quad \text{o ciò che è lo stesso: } x : y = 2 : 3$$

e cioè le quantità di cloro che reagiscono con 1,0 g di cromo nei due composti stanno tra di loro come 2 : 3. La legge delle proporzioni multiple è quindi dimostrata. In particolare le formule dei due composti sono rispettivamente CrCl_2 e CrCl_3 .

Inserto 1.1

*Esistono dei composti che non seguono la legge di Dalton delle proporzioni multiple e vengono chiamati **non-daltonidi** o **berthollidi** in onore di C.L. Berthollet (1748–1822), il quale affermava che la composizione di una sostanza può essere cambiata variando le quantità degli elementi che reagiscono tra di loro. I berthollidi sono di solito composti intermetallici oppure ossidi o solfuri: per esempio l'ossido di ferro può avere composizione variabile tra FeO e Fe_3O_4 , cioè il rapporto tra il numero di atomi di ferro e quello degli atomi di ossigeno può assumere tutti i valori compresi tra 1 e 3/4. Proust dimostrò che tali composti non avevano infinite possibilità di composizioni intermedie ma erano piuttosto delle miscele di composti aventi ognuno delle proporzioni definite. In alcuni casi è tuttavia impossibile ottenere dei composti daltonidi.*



M. SCHIAVELLO • L. PALMISANO

Fondamenti di **Chimica**



www.edises.it

€ **59,00**

ISBN 978-88-7959-782-1



9 788879 597821