

# Nozioni di chimica.

**A cura di Pierpaolo N.**

Si tratta della schematizzazione di due capitoli della chimica riguardanti la stechiometria e le reazioni inorganiche. Venne realizzata durante il primo anno accademico della facoltà di Ing. Elettrica del Politecnico di Bari.

Nella speranza di averVi fatta cosa gradita, Vi ringrazio della preferenza.

Il file è di proprietà di Pierpaolo N. Se ne autorizza la copia purché non sia a scopo di lucro. Il file è scaricabile dal mio sito web all'indirizzo: <http://utenti.quipo.it/presepando> nella home page della sezione dedicata a Melfi.

## CAPITOLO 1: STECHIOMETRIA E LA TEORIA ATOMICA DELLA MATERIA.

Una delle prime suddivisioni della materia, è quella che distingue, la materia stessa, in sostanze e miscele. Per sostanza si intende il tipo di materia, avente certe proprietà, che non può essere divisa con metodi fisici (fusione, cristallizzazione, ebollizione...) in due o più tipi di materia con proprietà differenti; mentre per miscela si intende un tipo di materia che è possibile suddividere, con metodi fisici, in più sostanze.

Le sostanze, a loro volta, sono costituite da elementi che vengono definite come sostanze che non possono essere divise, con metodi chimici, in sostanze più elementari e che presentano atomi dello stesso tipo; gli elementi finora identificati sono 111, più elementi formano un composto.

L'esistenza dell'atomo fu già supposta dal filosofo greco Democrito (460-370 a.C.), tuttavia la verifica sperimentale dell'esistenza degli atomi, la si ebbe grazie al chimico inglese John Dalton con l'affermazione della teoria atomica (... di Dalton).

Egli mostrò che le relazioni tra le masse, di Lavoisier e Proust, potevano essere interpretate in modo semplice postulando l'esistenza degli atomi. Nel 1808, pertanto, Dalton pubblicò il testo: *un nuovo sistema di filosofia chimica* con i seguenti principi della teoria atomica della materia:

- la materia è composta da atomi indivisibili;
- tutti gli atomi dello stesso elemento hanno la stessa massa e le stesse proprietà;
- elementi diversi hanno atomi differenti: e in particolare i loro atomi hanno masse differenti;
- gli atomi sono indistruttibili e mantengono la loro identità nelle reazioni chimiche;
- un composto si forma dagli elementi mediante la combinazione degli atomi di elementi diversi secondo rapporti di numeri interi.

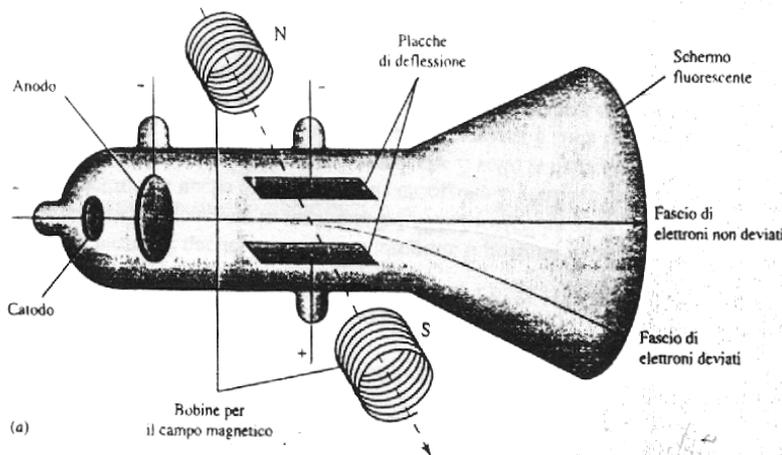
Lavoisier è l'autore della legge di conservazione della massa; infatti egli sosteneva che la somma delle masse dei prodotti, di una reazione chimica, è uguale a quella dei reagenti. Egli mise a scaldare del mercurio in una beuta sigillata contenente anche dell'aria e, dopo alcuni giorni, si formò una sostanza rossa (ossido di mercurio) mentre la massa di gas era minore ad esso. Successivamente Lavoisier prese una massa ben pesata di ossido di mercurio e la scaldò fortemente; dopo pesò sia il mercurio che il gas che si era prodotto riuscendo a dimostrare che la somma delle loro masse era uguale a quella dell'ossido iniziale. Dopo altri esperimenti egli enunciò la seguente legge: *in ogni procedimento chimico la quantità di materia prima e dopo il procedimento rimane la stessa.*

Proust enunciò la seguente legge detta delle proporzioni definite: *in un dato composto chimico i rapporti in massa degli elementi di cui esso è costituito sono costanti indipendentemente dall'origine del composto o dal modo di preparazione.*

Un'altra importante legge è la legge delle proporzioni multiple: *quando due elementi formano più di un elemento tra loro, le masse di uno degli elementi che si combinano con una massa uguale dell'altro elemento sono tra loro secondo rapporti dati da numeri interi e piccoli.*

Joseph Gay Lussac formulò la legge dei rapporti in volume: *i volumi di due gas che reagiscono tra loro, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono secondo rapporti dati da numeri piccoli ed interi. Inoltre, anche il rapporto del volume di ciascun prodotto gassoso al volume di ciascun gas adiacente è dato da numeri piccoli e interi.*

Tale legge fu ripresa dal chimico italiano Amedeo Avogadro che, nel 1811, formulò un postulato



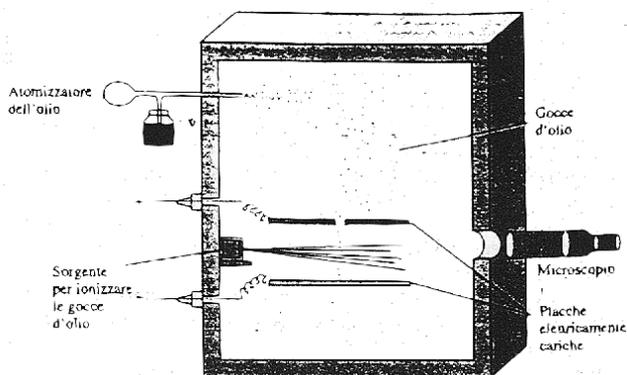
noto come ipotesi di Avogadro: *volumi uguali di gas diversi, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle.*

Fin dai tempi dei greci si supposeva che l'atomo fosse l'ultima e indivisibile particella della materia; ma verso la fine del secolo si iniziò ad ipotizzare che l'atomo potesse essere

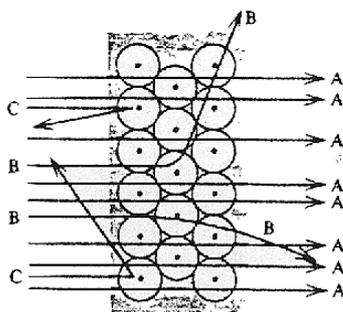
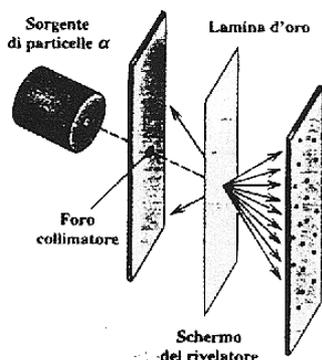
costituito da particelle più piccole. Fu su questa ipotesi che nel 1897 il fisico britannico J.J. Thomson scoprì l'esistenza degli elettroni. Il suo esperimento, con il quale Thomson dimostrò che i raggi catodici erano dovuti ad un flusso di cariche elettriche negative, è schematizzato nella figura sopra riportata. In un tubo sottovuoto un fascio di raggi catodici attraversava le placche di deflessione, caricate positivamente o negativamente per formare un campo elettrico perpendicolare al fascio di raggi subendo una deviazione verso il basso. Lo spostamento del punto luminoso sullo schermo permette di calcolare accuratamente l'entità della deviazione. Regolando il campo magnetico, affinché la sua forza fosse uguale e contraria a quella del campo elettrico, Thomson riuscì ad ottenere deviazione zero, ovvero il fascio di raggi catodici non veniva deviato. Da questi esperimenti Thomson riuscì a determinare il rapporto carica/massa per l'elettrone che è accettato come  $e/m_e = 1,7588196 \times 10^{-11}$ . Il valore assoluto della carica elementare, fu invece misurato nel 1906 dal fisico americano Robert Millikan ed un suo studente: H.A. Fletcher. L'esperimento consisteva nel caricare elettricamente delle minuscole gocce d'olio mediante collisioni con aria ionizzata e, bilanciando la forza di gravità, che la porta verso il basso e quella del prodotto QE (Q carica particella olio) che la porta verso l'alto; misurando indipendentemente la massa delle gocce dalla velocità di caduta (in assenza di campo elettrico) Millikan dimostrò che Q era sempre un multiplo intero di una stessa carica fondamentale:  $1,59 \times 10^{-19}$  C. Il valore oggi accettato è:  $e = 1,6021773 \times 10^{-19}$  C; e con il valore del rapporto  $e/m_e$  di Thomson si ottiene la massa dell'elettrone  $m_e = 9,109390 \times 10^{-31}$  Kg.

Thomson, durante il suo esperimento, notò che oltre alle cariche negative si formavano delle particelle di carica positiva, così ipotizzò una struttura atomica in cui l'atomo era considerato un'insieme di elettroni posti in un fluido di cariche positive (struttura a panettone). Fu solo nel 1911 che Ernest Rutherford scoprì l'attuale modello atomico. L'esperimento consisteva nel bombardare una sottile lamina d'oro con particelle alfa osservando le variazioni subite nell'attraversamento della lamina.

Dall'osservazione si notò che la maggior parte di particelle passavano indeviate mentre alcune deviavano o, addirittura, rimbalzavano indietro. Rutherford concluse ipotizzando che la massa degli atomi, di cui è costituita la lamina, è quasi tutta concentrata in una zona ristretta al centro dell'atomo detta nucleo e che il volume dell'atomo è occupato dagli elettroni; egli stimò che il



raggio di tale nucleo fosse minore di  $10^{-12}$  cm.



## CAPITOLO 2: PROPRIETÀ PERIODICHE E REAZIONI INORGANICHE.

Già verso il 1870 erano stati individuati più di 60 elementi che, successivamente, vennero classificati in base alle loro caratteristiche in: metalli, non

metalli e semimetalli (metalloidi). Da osservazioni successive gli elementi vennero ancora classificati in:

- metalli alcalini, (Li, Na, K, Rb, Cs) metalli teneri con basso punto di fusione e che formano composti 1:1 con il cloro (RbCl). Reagiscono con l'acqua liberando idrogeno;
- metalli alcalino-terrosi, (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) elementi che formano composti con il cloro in rapporto 1:2 (MgCl<sub>2</sub>);
- calcogeni, elementi non metalli (O, S, Se, Te, Po) che formano composti 1:1 con metalli alcalino-terrosi e composti 2:1 con metalli alcalini;
- alogeni, elementi non metallici (F, Cl, Br, I, At) che tendono ad acquisire un elettrone formando ioni monovalenti negativi. Essi formano composti 1:1 con metalli alcalini e composti 2:1 con metalli alcalino-terrosi.

Altre caratteristiche si scoprirono ordinando tali elementi nella tavola periodica che, presentata nella prima volta nel 1869-1870 dal chimico tedesco Lothar Meyer e indipendentemente dal chimico russo Dmitri Mendeleev, fecero supporre l'esistenza di altri elementi ancora sconosciuti.

Fu Mendeleev che ipotizzò l'esistenza di un elemento simile all'alluminio (eka-alluminio) e al silicio (eka-silicio) che furono scoperti solo nel 1875 e furono chiamati gallio e germanio. Nel 1898 John William Strutt, Lord Rayleigh e William Ramsay ipotizzarono l'esistenza di un nuovo gruppo di elementi, detti gas nobili, dopo aver scoperto l'elio e l'argon.

Nella tavola periodica moderna vi sono degli elementi di transizione detti lantanidi (o terra rara) e attinidi, quasi tutti artificiali ed instabili.

Le proprietà fisiche degli elementi sono: conducibilità termica ed elettrica, densità, dimensioni atomiche, variazione di energia aggiungendo o sottraendo elettroni.

Aggiungendo o sottraendo degli elettroni agli atomi, si creano ioni di carica positiva o negativa chiamati cationi o anioni. Un composto costituito da due ioni deve avere carica elettrica neutra,

Il file è di proprietà di Pierpaolo N. Se ne autorizza la copia purché non sia a scopo di lucro. Il file è scaricabile dal mio sito web all'indirizzo: <http://utenti.quipo.it/presepano> nella home page della sezione dedicata a Melfi.

ovvero il numero di ioni negativi deve essere uguale al numero di ioni positivi; in tale composto, detto ionico, gli elettroni sono ceduti o acquisiti, mentre nel composto covalente, gli elettroni vengono messi in compartecipazioni dagli atomi. Per la rappresentazione di questi elettroni si usa una struttura proposta nel 1916 dal chimico americano G. N. Lewis e detta struttura di Lewis. In questa struttura vengono usati gli elettroni di valenza degli atomi (che coincidono con il numero del gruppo di appartenenza della tavola periodica) che vengono indicati con dei puntini attorno al simbolo dell'elemento; lo ione è rappresentato togliendo (catione) o aggiungendo (anione) dei puntini ed indicando la carica elettrica (+o -). Le coppie di elettroni non condivise sono dette coppie solitarie e non contribuiscono al legame tra gli atomi; i legami possono essere: semplici, doppi (solo tra C, N, O, S), tripli (solo tra C, N).

Generalmente per la struttura di Lewis la regola fondamentale è la regola dell'ottetto. Vi sono, tuttavia, tre casi in cui essa non è valida:

- molecole con numero dispari di elettroni;
- molecole elettrone-deficienti;
- espansione del guscio di valenza.

Infatti (punto 1) in una struttura di Lewis che soddisfa la regola dell'ottetto gli elettroni devono presentarsi a coppie di legame o a coppie solitarie. Alcune molecole (punto 2), benché stabili, hanno pochissimi elettroni per raggiungere l'ottetto; mentre (punto 3) in alcune molecole si postula di avere più di otto elettroni attorno all'atomo centrale tramite un processo detto espansione del guscio di valenza.

Per disegnare la struttura di Lewis si utilizzano le seguenti regole:

1. contare il numero totale di elettroni di valenza delle molecole. Se la specie è uno ione: (negativo) aggiungere valore assoluto della carica, se (positivo) sottrarre valore della carica;
2. calcolare il numero di elettroni per ottenere l'ottetto per ciascun atomo;
3. sottrarre il valore del punto 2 a quello del punto 1: si ottiene il numero di elementi formanti i legami;
4. assegnare due elettroni di legame ad ogni legame della molecola, ovvero ione;
5. se rimangono elettroni di legame formare legami doppi o tripli;
6. assegnare gli elettroni rimanenti come coppie solitarie su atomi affinché si rispetti la regola dell'ottetto;
7. calcolare la carica formale di ciascun atomo e controllare che la somma delle cariche formali sia pari alla carica formale giusta della molecola o ione poliatomico.

**Nel caso di espansione del guscio di valenza procedere come segue:**

1. riapplicare il punto 4;
2. saltare il punto 5 poiché non vi sono ulteriori elettroni condivisi;
3. assegnare coppie solitarie agli atomi terminali al fine di ottenere ottetti; se restano ancora elettroni assegnarli all'atomo centrale come coppie solitarie.

>>> **Carica formale:** carica che all'interno di una molecola un atomo assumerebbe se gli elettroni della struttura di Lewis fossero divisi equamente tra gli atomi che gli hanno in comune.

Carica formale di x:  $Cf_x = \text{numero gruppo} - \text{numero elettroni coppie solitarie} - \frac{1}{2} \text{ numero elettroni coppie di legame}$ .

>>> **Struttura di risonanza:** due o più strutture di Lewis che contribuiscono al legame in una molecola o ione.

>>> **Numero di ossidazione:** numero assegnato ad un atomo all'interno di una molecola che riflette il suo stato di ossidazione.

Essi vengono assegnati in modo tale che, nei composti ionici, il numero di ossidazione coincida con la carica dello ione; a tal fine si usano le seguenti regole:

1. la somma dei numeri di ossidazione degli atomi di una molecola neutra deve essere pari

Il file è di proprietà di Pierpaolo N. Se ne autorizza la copia purché non sia a scopo di lucro. Il file è scaricabile dal mio sito web all'indirizzo: <http://utenti.quipo.it/presepano> nella home page della sezione dedicata a Melfi.

- a zero e quella di uno ione deve essere pari alla carica dello ione;
2. gli atomi dei metalli alcalini hanno numero di ossidazione pari a +1 e quelli dei metalli alcalino-terrosi pari a +2 nei loro composti.
  3. il fluoro ha sempre numero di ossidazione pari a -1 nei suoi composti. Gli altri alogeni hanno numero di ossidazione pari a -1 nei loro composti, ad eccezione di quelli con l'ossigeno e con altri alogeni, dove essi possono avere numeri di ossidazione positivi;
  4. all'idrogeno viene assegnato un numero di ossidazione pari a +1 nei suoi composti a parte gli idruri metallici tipo LiH, per i quali prevale la regola 2 e l'idrogeno ha numero di ossidazione pari a -1;
  5. all'ossigeno è assegnato un numero di ossidazione pari a -2 nei composti. Esistono due eccezioni: nei composti con il fluoro prevale la regola 3 e nei composti che presentano legami O-O prevalgono le regole 2 e 4.

Alla base della chimica vi sono le reazioni chimiche che sono viste come processi in grado di trasformare combinazioni di sostanze in altre sostanze aventi proprietà differenti.

Si distinguono tre diversi tipi di reazioni, essi sono:

- reazione di solubilità e precipitazione;
- reazione acido-base;
- reazione di ossido riduzione, dette anche reazioni redox.

La reazione di solubilità è una reazione chimica in cui una sostanza si scioglie, mentre la reazione di precipitazione consiste in una formazione di sostanza solida da una soluzione; le due reazioni sono l'una l'inverso dell'altra.

Le reazioni acido-base avvengono in presenza di acidi o basi; un acido, in base al lavoro del chimico svedese Svante Arrhenius, è una sostanza che sciolta in acqua aumenta la quantità di ioni H, mentre una base è una sostanza che sciolta in acqua aumenta la quantità di ioni idrossido.

Al tempo di Lavoisier si pensava che l'ossigeno ricoprisse un ruolo importante nella formazione degli acidi, fu solo nel 1810, ad opera del chimico inglese Sir Humphry Davy, che si scoprì il ruolo dell'idrogeno nelle proprietà dell'idrogeno studiando l'acido cloridrico (HCl). È possibile descrivere una reazione acido-base tramite una struttura di Lewis in cui si ha una base di Lewis (qualunque specie in grado di donare coppie elettroniche solitarie) e un acido di Lewis (qualunque specie in grado di accettare coppie solitarie)

*Quando in una reazione si mescolano soluzioni acide con soluzioni basiche si ottiene una reazione di neutralizzazione.*

Le reazioni redox sono reazioni in cui si trasferiscono elettroni cambiando il numero di ossidazione di almeno uno degli elementi, e vengono descritte come le più importanti nella chimica.

Gli idruri e gli ossidi degli elementi, presentano delle variazioni sistematiche delle loro proprietà chimiche e fisiche attraverso la tavola periodica. L'idrogeno forma composti con metalli alcalini e alcalino-terrosi; questi ultimi, detti idruri salini, sono basi forti perché reagiscono completamente con l'acqua. Anche l'ossigeno, a sua volta, reagisce con i metalli alcalini (tipo Na<sub>2</sub>O) e con quelli alcalino-terrosi (tipo CaO) formando composti ionici costituiti da ioni metallici e ioni ossido (O<sup>2-</sup>).