



UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE

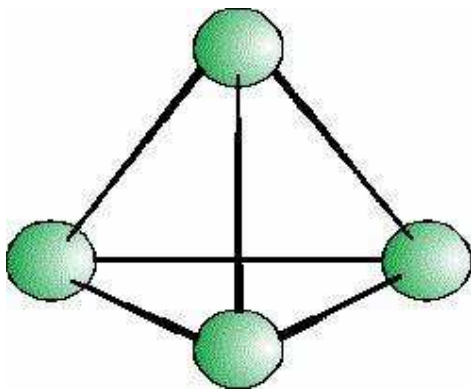
“AMEDEO AVOGADRO”

-Sede di Alessandria-

Facoltà di Scienze MFN

Corso Integrato di Chimica Generale

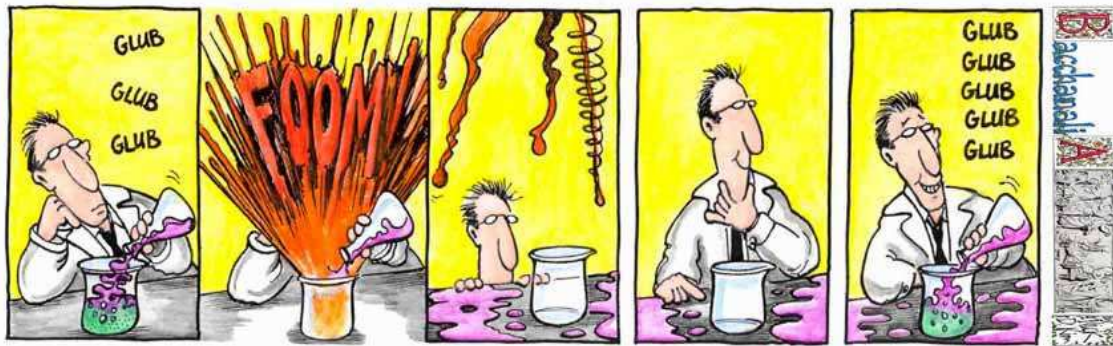
***APPUNTI delle lezioni di
STECIOMETRIA***



Guida Pratica alla Scienza Moderna:

1. Se è verde e si muove, è biologia.
2. Se puzza, è chimica.
3. Se non funziona, è fisica.
4. Se non si capisce, è matematica

CHIMICA: "studia le proprietà della materia ed i cambiamenti che la materia può subire"



Nasce come disciplina esclusivamente empirica per classificare le sostanze, le loro proprietà e le loro trasformazioni durante le reazioni chimiche. Al crescere di questa conoscenza diviene fondamentale cominciare a correlare i "fatti" per spiegare perché le sostanze si comportano in una certa maniera.

chimica = scienza sperimentale = incertezza nella misura = errori

- **attendibilità:** è la qualità globale di un dato. Dipende da:
 - ♦ *sensibilità:* è la più piccola quantità che si riesce a determinare, cioè a distinguere sicuramente da zero.
 - ♦ *accuratezza:* è la concordanza tra il valore determinato in una serie di misure e quello "vero"
 - ♦ *precisione:* è la concordanza tra i valori determinati all'interno di una stessa serie di misure
- **errori determinati (sistematici):** collegati al metodo di misura e allo strumento
- **errori indeterminati (accidentali):** collegati all'impossibilità di mantenere sotto controllo TUTTI i fattori ambientali che influenzano il risultato.

Il risultato di una misura DEVE quindi essere scritto con l'appropriato numero di cifre. Se scrivo **3.456** implicitamente dico che sono assolutamente sicuro del valore **3.45**, mentre l'incertezza sta nell'ultima cifra decimale.

$$\mathbf{3.456} = \text{valore vero } \mathbf{3.455 \div 3.457}$$

$$\text{precisione } \pm \mathbf{0.001} \Rightarrow 4 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$$

eccezione: grandezze convenzionali possono avere qualsiasi numero di cifre.

Mentre le cifre 1-9 sono sempre significative. Per gli zeri, dipende...

- se precedono numeri diversi! da 0 in cifre decimali **non sono cifre significative** $0.00387 \Rightarrow 3 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$

poichè la precisione non deve dipendere dall'unità di misura usata.

$$\mathbf{0.023 \text{ g} = 23 \text{ mg}} \Rightarrow 2 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$$

- in numeri decimali terminanti con 0 **sono cifre significative**

$$\mathbf{1.380} \Rightarrow 4 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$$

- in numeri interi terminanti con 0 dipende...

E' preferibile scrivere il numero in notazione esponenziale

$$\mathbf{380} = 3.8 \times 10^2 \Rightarrow 2 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$$

$$\mathbf{380} = 3.80 \times 10^2 \Rightarrow 3 \text{ CIFRE SIGNIFICATIVE}$$

cifre significative nei calcoli:

- **somme e sottrazioni:** l'ultima cifra a destra corrisponde alla colonna in cui tutti i dati hanno cifre dubbie

$$1.23456 \quad + \quad 6 \text{ c.s.}$$

$$7.89 \quad = \quad 3 \text{ c.s.}$$

$$9.12456 \quad 3 \text{ c.s.}$$

$$\mathbf{9.12}$$

$$1280.187 \quad + \quad 7 \text{ c.s.}$$

$$1.5 \quad = \quad 2 \text{ c.s.}$$

$$1281.687 \quad 5 \text{ c.s.}$$

$$\mathbf{1281.7}$$

- **moltiplicazioni:** il risultato deve avere un numero di cifre significative uguale o al massimo aumentato di 1 rispetto alla misura peggiore.

$$1.23 \quad \times \quad 3 \text{ c.s.}$$

$$4.567 \quad = \quad 4 \text{ c.s.}$$

$$\mathbf{5.617} \quad 3 \text{ c.s.}$$

$$124.2 \quad : \quad 4 \text{ c.s.}$$

$$143.286 \quad = \quad 6 \text{ c.s.}$$

$$\mathbf{0.86679} \quad 4 \text{ c.s.}$$

arrotondamenti:

- se la prima cifra eliminata è <5 la cifra precedente **resta uguale**
- se la prima cifra eliminata è >5 la cifra precedente **viene aumentata di 1**
- se la prima cifra eliminata è 5 e la cifra precedente è pari **resta uguale**
- se la prima cifra eliminata è 5 e la cifra precedente è dispari **viene aumentata di 1**

prima eliminata

↓

$$26.48 \ 3 \quad \Rightarrow \quad 26.48$$

$$26.48 \ 7 \quad \Rightarrow \quad 26.49$$

$$26.48 \ 5 \quad \Rightarrow \quad 26.48$$

$$26.47 \ 5 \quad \Rightarrow \quad 26.48$$

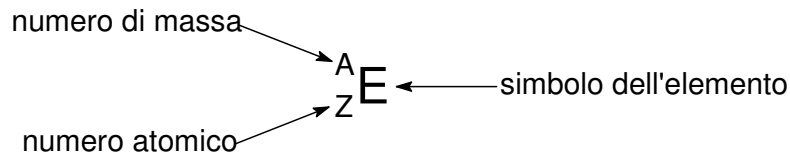
LA MATERIA

Atomi ed Isotopi

atomo = è la porzione più piccola di un elemento

numero atomico Z = numero di protoni nel nucleo

numero di massa A = numero di protoni + numero di neutroni nel nucleo
(= numero di *nucleoni*)



- tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero atomico
- carica elettrica atomica netta = 0 \Rightarrow numero protoni = numero elettroni.
- numero protoni non necessariamente uguale al numero neutroni.

isotopi = atomi dello stesso elemento con numero diverso di neutroni (**nuclide**).

Il neutrone ha una massa leggermente diversa dal protone, quindi gli isotopi hanno masse differenti. Sono presenti in natura in percentuali diverse.

Gli isotopi prendono il nome dell'atomo che ha il loro stesso numero atomico.

		$^{12}_6\text{C}$	carbonio 12 \Rightarrow 6p + 6n		$^{14}_6\text{C}$	carbonio 14 \Rightarrow 6p + 8n
idrogeno	prozio	^1H	99.984 %			
	deuterio	^2H	0.0156 %			
	trizio	^3H	<1 su 10^{17} atomi			

$$\text{unità di massa atomica (u.m.a.)} = \frac{1}{12} \text{ massa di un } ^{12}\text{C} = 1.66054 \times 10^{-24} \text{ g}$$

- massa protone (1.0073 u.m.a.) \approx massa neutrone (1.0087 u.m.a.)
- il nucleo (protoni + neutroni) contiene in pratica tutta la massa dell'atomo
- gli elettroni hanno solo lo 0.05% della massa protonica (5.486×10^{-4} u.m.a.).

Se numero degli elettroni \neq numero dei protoni la carica netta \neq 0 \Rightarrow **ioni**, $\text{E}^{n\pm}$

idrogeno	^1_1H	ione idrogeno	$^1_1\text{H}^+$
cloro	$^{35}_{17}\text{Cl}$	ione cloruro	$^{35}_{17}\text{Cl}^-$

Suddivisione della materia

- *elementi*: contengono un solo tipo di atomo. Hanno nomi comuni e la loro abbreviazione consiste in una o due lettere. Sono sostanze pure che hanno una composizione invariabile e non possono essere decomposte con mezzi chimici in sostanze più semplici.
- *composti*: gli atomi di due o più elementi si combinano in proporzioni definite. Per esempio l'acqua pura è composta dagli elementi idrogeno (H) ed ossigeno (O) nel ben definito rapporto di 11% idrogeno ed 89 % di ossigeno, in peso. Sono sostanze pure, ma possono essere decomposte in più elementi. La più piccola unità di un composto che ne mantiene le caratteristiche chimiche è la **molecola**. La sua composizione è rappresentata dalla **formula molecolare**, che esprime il numero di atomi di ogni tipo in una molecola del composto.
- *miscele*: non coinvolgono specifiche interazioni tra gli elementi/composti che le costituiscono, e tali elementi possono essere presenti in rapporti variabili. *Nelle miscele ogni componente mantiene le proprie proprietà chimiche e fisiche. E' possibile separare i componenti sulla base delle differenti proprietà.*
 - *miscele eterogenee*: non sono uniformi in tutto il campione, ci sono regioni in cui l'aspetto e le proprietà sono differenti.
 - *miscele omogenee*: sono uniformi in tutto il campione; *soluzioni*: un solido (solute) è sciolto in un liquido (solvente).

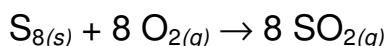
Legge delle proporzioni multiple: se due elementi possono combinarsi per formare più di un composto, il rapporto delle masse relative di ogni elemento che si combina può essere rappresentato da numeri interi caratteristici \Rightarrow **formula molecolare**, esprime il numero di atomi di ogni tipo in una molecola del composto.

Ammoniaca NH_3 è formata da 1 atomo di N e da 3 atomi di H uniti tra loro.

Ildrazina N_2H_4 è formata da 2 atomi di N e da 4 atomi di H uniti tra loro.

In un dato composto il numero ed il tipo relativo di atomi sono costanti.

Quando *più atomi o molecole interagiscono tra di loro per dare altri atomi o molecole*, il processo che avviene si chiama **reazione chimica** e viene descritto con una **equazione chimica bilanciata** che mostra le *quantità relative di reagenti e prodotti*.



Il pedice alla destra del simbolo dell'elemento indica il numero di atomi di quell'elemento nella molecola (se è omesso si sottintende 1), mentre il numero a sinistra della molecola (coefficiente stechiometrico) indica quante molecole di composto vengono a reagire.

Talvolta si indica anche lo stato fisico dei reagenti e prodotti con un altro pedice (*s* = solido, *l*= liquido, *g*= gassoso, *aq*= acquoso).

Peso atomico e peso molecolare, la mole

Il **peso atomico** (o **massa atomica**) ed il **peso molecolare** (o **massa molecolare**) sono, rispettivamente, il *peso di un atomo e di una molecola espressi in unità di massa atomica*.

Il peso atomico riportato nelle tabelle è il **peso atomico medio**:

${}^6\text{Li}$	MA= 6.015126 u.m.a.	abbondanza naturale= 7.50%
${}^7\text{Li}$	MA= 7.016005 u.m.a.	abbondanza naturale= 92.50%
$1000 \text{ atomi} = 75 {}^6\text{Li} + 925 {}^7\text{Li}$		
$\overline{\text{MA}} = \frac{75 \times 6.015126 + 925 \times 7.016005}{1000} = 6.94 \text{ u.m.a.}$		

Il peso molecolare è ottenuto dalla *somma dei pesi atomici di tutti gli atomi componenti la molecola*.

H_2O_2 : perossido di idrogeno

$$\text{PA} = 2 \text{PA}_{\text{H}} + 2 \text{PA}_{\text{O}} = 2 \times 1.008 \text{ u.m.a.} + 2 \times 16.00 \text{ u.m.a.} = 34.02 \text{ u.m.a.}$$

Siamo abituati ad usare i grammi invece che le u.m.a.

$S_{8(s)}$	+ 8 $O_{2(g)}$	→ 8 $SO_{2(g)}$
8 atomi S	8×2 atomi O	8 atomi S + 8×2 atomi O
1 molecola S_8	8 molecole O_2	8 molecole SO_2
2 molecole S_8	16 molecole O_2	16 molecole SO_2
3 molecole S_8	24 molecole O_2	24 molecole SO_2
.....
$1 \times 6.022 \times 10^{23}$ molecole S_8	$8 \times 6.022 \times 10^{23}$ molecole O_2	$8 \times 6.022 \times 10^{23}$ molecole SO_2
1 mole	8 moli	8 moli

La **mole** è la *quantità di sostanza che contiene un numero di Avogadro* ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$) *particelle*.

La massa in grammi di una mole di una sostanza è numericamente uguale al suo peso atomico o molecolare.

$$1 \text{ mole} = 6.022 \times 10^{23} \text{ atomi, molecole,}$$

$$1 \text{ mole} = \text{PA o PM in grammi}$$

- 1 molecola di S_8 ha una massa di $8 \times 32.06 = 256.5 \text{ u.m.a.}$
- 1 numero di Avogadro (6.022×10^{23}) di molecole di S_8 ha una massa di 256.5 grammi

$$1 \text{ mole di molecole di } S_8 = 6.022 \times 10^{23} \text{ di molecole di } S_8 = 256.5 \text{ grammi}$$

$$\text{moli} = \frac{\text{peso in grammi}}{\text{PA o PM}} = \left[\frac{\text{g}}{\text{g/mole}} = \text{moli} \right]$$

$$\text{numero di atomi o molecole} = \text{moli} \times N_A$$

Calcolare il numero di moli e di atomi di Al contenuti in 50 g di metallo.

$$\text{PA(Al)} = 26.98 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{moli} = \frac{\text{grammi Al}}{\text{PA(Al)}} = \frac{50 \text{ g}}{26.98 \frac{\text{g}}{\text{mole}}} = 1.85 \text{ moli di atomi di Al}$$

$$1.85 \text{ moli di atomi di Al} \xrightarrow{\times N_A} 1.11 \times 10^{24} \text{ atomi di Al}$$

Calcolare il peso di 4.38×10^{25} molecole di CO_2 .

$$\text{PM}(\text{CO}_2) = \text{PA}(\text{C}) + 2 \times \text{PA}(\text{O}) = 12.01 + 2 \times 16.00 = 44.01 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{moli} = \frac{\text{numero molecole}}{N_A} = \frac{4.38 \times 10^{25} \text{ molecole}}{6.022 \times 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{mole}}} = 72.7 \text{ moli di } \text{CO}_2$$

$$72.7 \text{ moli di } \text{CO}_2 \xrightarrow{\times \text{PA}} 3199 \text{ g di } \text{CO}_2 = 3.20 \times 10^3 \text{ g di } \text{CO}_2$$

1 mole di CO_2 contiene 1 mole di C e 2 moli di O

$$1 \text{ grammo di } \text{CO}_2 \text{ contiene } \frac{1}{44.01} = 2.27 \times 10^{-2} \text{ moli di } \text{CO}_2$$

$$1 \text{ grammo di } \text{CO}_2 \text{ contiene } \begin{array}{ll} 2.27 \times 10^{-2} \text{ moli di C e} & 2 \times 2.27 \times 10^{-2} \text{ moli di O.} \\ \downarrow \times \text{PA} = 12.01 & \downarrow \times \text{PA} = 16.00 \end{array}$$

$$1 \text{ grammo di } \text{CO}_2 \text{ contiene } \begin{array}{ll} 0.273 \text{ g di C e} & 7.27 \text{ g di O} \end{array}$$

Se scaldate 1.056 g di $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e allontanate tutta l'acqua di idratazione rimangono solo 0.838 g di RuCl_3 . Qual è il valore di n ?.

$$\text{PM}(\text{RuCl}_3) = 207.43 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{PM}(\text{H}_2\text{O}) = 18.01 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{moli } \text{RuCl}_3 = \frac{\text{g}}{\text{PM}} = \frac{0.838 \text{ g}}{207.43 \frac{\text{g}}{\text{mole}}} = 4.04 \times 10^{-3} \text{ moli di } \text{RuCl}_3$$

$$\text{g H}_2\text{O} = 1.056 - 0.838 = 0.218 \text{ g H}_2\text{O} = \frac{0.218}{18.01} = 12.0 \times 10^{-3} \text{ moli di H}_2\text{O}$$

$$\text{rapporto } \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{RuCl}_3} = \frac{12.0}{4.04} \approx 3 \Rightarrow \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Composizione percentuale

Ogni campione di un composto puro è formato sempre dagli stessi elementi combinati nella stessa proporzione in termini di massa.

1 molecola di ammoniaca contiene sempre un atomo di N e tre atomi di H, oppure una mole di ammoniaca contiene sempre una mole di N e tre moli di H. Ne consegue che una massa molare di NH_3 , 17.03 g, contiene sempre una massa molare, 14.01 g, di N e tre masse molari, 3.024 di H.

La composizione percentuale di N ed H nell'ammoniaca, ovvero i *grammi di N ed H contenuti in 100 g di NH_3* , sarà:

$$\% \text{ N} = \frac{\text{grammi di N}}{\text{grammi di NH}_3} \times 100 = \frac{14.01 \text{ g di N}}{17.03 \text{ g di NH}_3} \times 100 = 82.27\%$$

$$\% \text{ H} = \frac{\text{grammi di H}}{\text{grammi di NH}_3} \times 100 = \frac{3.024 \text{ g di H}}{17.03 \text{ g di NH}_3} \times 100 = 17.73\%$$

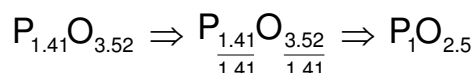
La reazione tra P ed O_2 ha dato un composto bianco contenente 43.7 % di P e il 56.3% di O. Qual è la formula chimica?

43.7 % di P = in 100 g di composto ci sono 43.7 g di P

56.3 % di O = in 100 g di composto ci sono 56.3 g di O

$$\frac{43.7}{30.97} = 1.41 \text{ moli di P in 100 g di composto}$$

$$\frac{56.3}{16.00} = 3.52 \text{ moli di O in 100 g di composto}$$



P_2O_5 *formula minima* = formula in cui il numero di atomi è il più piccolo possibile

P_4O_{10} , P_6O_{15} , ... *formula molecolare* = numero effettivo di atomi di ogni tipo. E' sempre uguale alla forma minima, al suo doppio, triplo, o ad altri multipli interi della formula empirica.

Numero di ossidazione

E' la carica apparente di un elemento in un dato composto se fosse isolato. *La somma algebrica dei numeri di ossidazione deve essere uguale al numero di cariche elettriche portate dal composto.*

Gruppo 1	+1	Ossigeno	-2 (raramente -1)
Gruppo 2	+2	Elementi isolati	0
Gruppo 3	+3		

Per alcuni elementi sono possibili più di un numero di ossidazione.

Na_2O ossido di sodio	$1 \times \text{O}: 1 \times (-2) = -2 \Rightarrow 2 \times \text{Na}: +2 \Rightarrow$	Na: +1
NH_3 ammoniaca	$3 \times \text{H}: 3 \times (+1) = +3 \Rightarrow 1 \times \text{N}: -3 \Rightarrow$	N: -3
N_2O monossido di diazoto	$1 \times \text{O}: 1 \times (-2) = -2 \Rightarrow 2 \times \text{N}: +2 \Rightarrow$	N: +1
NO monossido di azoto	$1 \times \text{O}: 1 \times (-2) = -2 \Rightarrow 1 \times \text{N}: +2 \Rightarrow$	N: +2
N_2O_3 triossido di diazoto	$3 \times \text{O}: 3 \times (-2) = -6 \Rightarrow 2 \times \text{N}: +6 \Rightarrow$	N: +3
N_2O_5 pentossido di diazoto	$5 \times \text{O}: 5 \times (-2) = -10 \Rightarrow 2 \times \text{N}: +10 \Rightarrow$	N: +5
H_2SO_4 acido solforico	$4 \times \text{O}: 4 \times (-2) = -8 \Rightarrow 2 \times \text{H}: 2 \times (+1) = +2 \Rightarrow$	\Rightarrow
	$\text{S}: -(-8+2) = +6 \Rightarrow$	S: +6
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ acido tiosolforico	$3 \times \text{O}: 3 \times (-2) = -6 \Rightarrow 2 \times \text{H}: 2 \times (+1) = +2 \Rightarrow$	\Rightarrow
	$2 \times \text{S}: -(-6+2) = +4 \Rightarrow$	S: +2
MnSO_4 solfato di manganese	$4 \times \text{O}: 4 \times (-2) = -8 \Rightarrow 1 \times \text{S}: 1 \times (+6) = +6 \Rightarrow$	\Rightarrow
	$1 \times \text{Mn}: -(-8+6) = +2 \Rightarrow$	Mn: +2
NaMnO_4 permanganato di sodio	$4 \times \text{O}: 4 \times (-2) = -8 \Rightarrow 1 \times \text{Na}: 1 \times (+1) = +1 \Rightarrow$	\Rightarrow
	$1 \times \text{Mn}: -(-8+1) = +7 \Rightarrow$	Mn: +7
MnO_4^{2-} ione manganato	$4 \times \text{O}: 4 \times (-2) = -8 \Rightarrow$	per avere carica -2 \Rightarrow
	$1 \times \text{Mn}: +6 \Rightarrow$	Mn: +6
$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ione pirofosfato	$7 \times \text{O}: 7 \times (-2) = -14 \Rightarrow$	per avere carica -2 \Rightarrow
	$\Rightarrow 2 \times \text{P}: +12 \Rightarrow$	P: +6

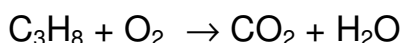
REAZIONI CHIMICHE

reazioni che avvengono
SENZA variazione del no. ox.

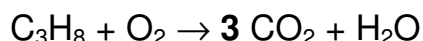
reazioni che avvengono
CON variazione del no. ox.
(**redox o ossidoriduzioni**)

Bilanciamento delle reazioni non redox

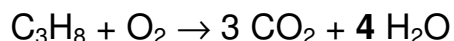
Un'equazione chimica deve essere bilanciata prima di poter dare informazioni quantitative utili. Il bilanciamento garantisce che lo stesso numero di atomi compaia da entrambe le parti dell'equazione.



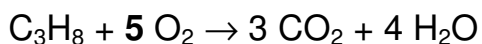
Ci sono tre atomi di C nei reagenti, quindi ci servono tre molecole di CO_2 a destra.



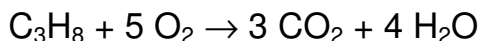
Ci sono otto atomi di H nei reagenti, quindi ci servono quattro molecole di H_2O a destra.



Ci sono dieci atomi di O nei prodotti ($3 \times 2 = 6$ in CO_2 e $4 \times 1 = 4$ in H_2O), quindi ci servono cinque molecole di O_2 a sinistra.

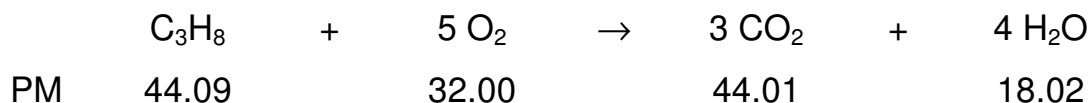


Una volta bilanciata la reazione, si possono ottenere tutte le relazioni ponderali tra reagenti e prodotti.

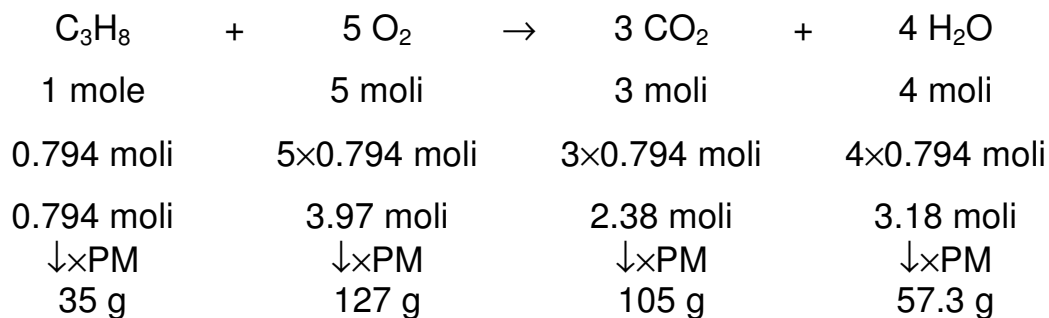


- *1 molecola di C_3H_8 reagisce con 5 molecole di O_2 per dare 3 molecole di CO_2 e 4 molecole di H_2O*
- *1 mole di C_3H_8 reagisce con 5 moli di O_2 per dare 3 moli di CO_2 e 4 moli di H_2O*

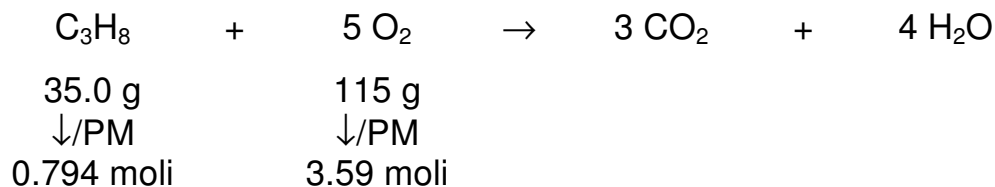
Con quanto O_2 reagiscono 35.0 g di C_3H_8 ?



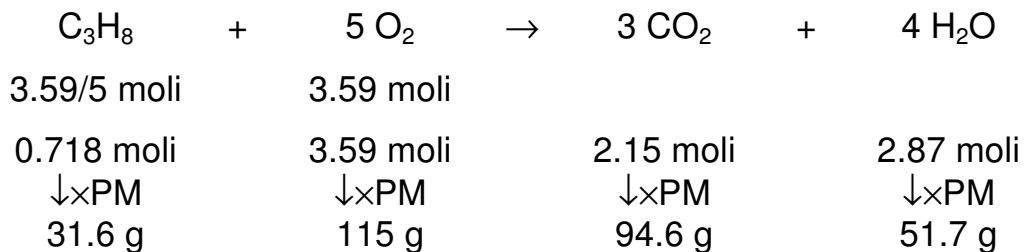
$$\frac{35.0 \text{ g}}{44.09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.794 \text{ mol di } C_3H_8$$



Se facciamo reagire 35.0 g di C_3H_8 con 115 g di O_2 quanta acqua otteniamo?

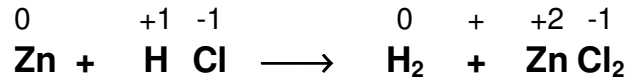


Abbiamo solo 3.59 moli di O_2 , ma ne servirebbero 3.97. O_2 è in difetto \Rightarrow *reagente limitante*.



Restano $35.0 - 31.6 = 3.4$ g di C_3H_8 non reagito

Bilanciamento delle reazioni redox



un reagente *PERDE* elettroni \Rightarrow no. ox. \uparrow \Rightarrow *SI OSSIDA*

un reagente *ACQUISTA* elettroni \Rightarrow no. ox. \downarrow \Rightarrow *SI RIDUCE*

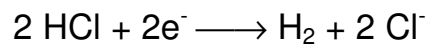
Zn $0 \rightarrow +2$ perde 2 elettroni \Rightarrow *si ossida*

H $+1 \rightarrow +0$ acquista 1 elettrone \Rightarrow *si riduce*

Occorre bilanciare sia la massa che gli elettroni

1) La reazione globale si considera come se fosse la somma di due semireazioni (ossidazione e riduzione).

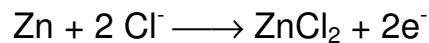
riduzione $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}^-$ (acquista $1e^-$ per ogni H = $2e^-$)



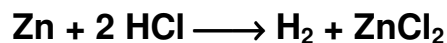
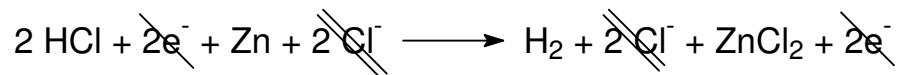
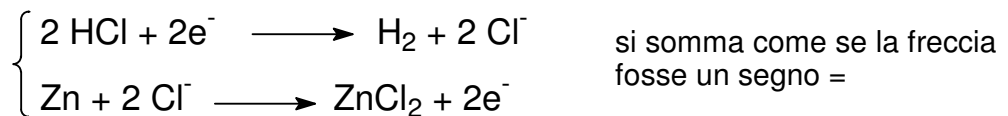
ossidazione $\text{Zn} \longrightarrow \text{ZnCl}_2$ (perde $2e^-$ per ogni Zn = $2e^-$)

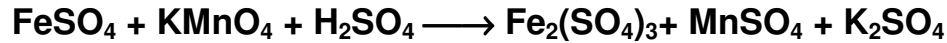


\uparrow squilibrio massa \nwarrow squilibrio carica

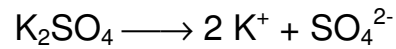
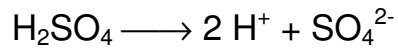
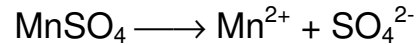
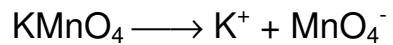
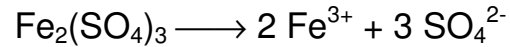
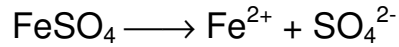


2) Si controlla che il numero di elettroni scambiati sia lo stesso.





Si semplifica il bilanciamento delle reazioni considerando solo gli ioni attivi, ovvero quelli che reagiscono.



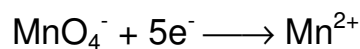
Fe +2 → +3 perde 1 elettrone ⇒ *si ossida*

Mn +7 → +2 acquista 5 elettroni ⇒ *si riduce*

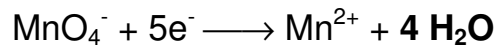


In ambiente acido (presenza di ioni H^+)

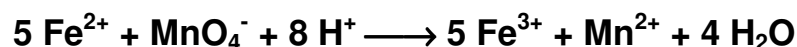
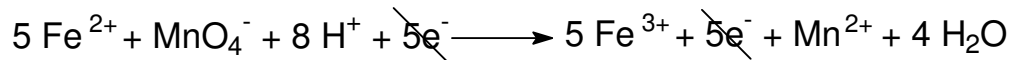
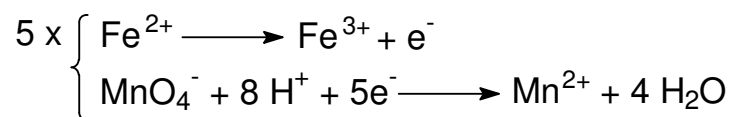
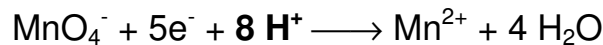
- *si bilancia l'ossigeno mettendo H_2O dove manca O*
- *si bilancia l'idrogeno mettendo H^+ dove manca H*

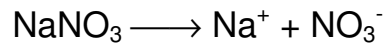
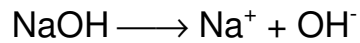
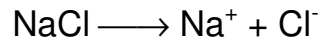
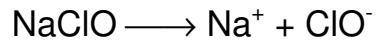
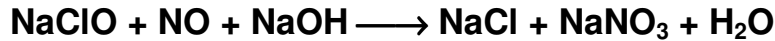


a dx mancano 4 ossigeni



a sx mancano 8 idrogeni





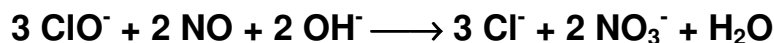
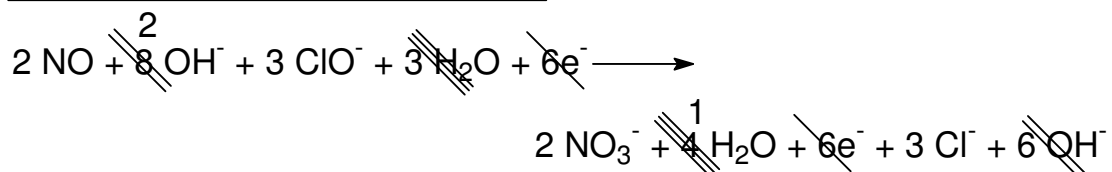
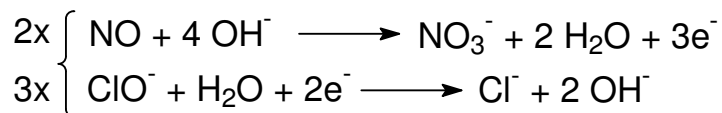
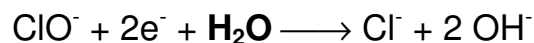
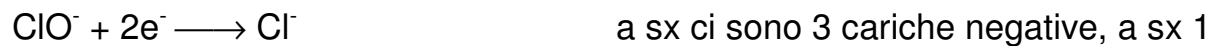
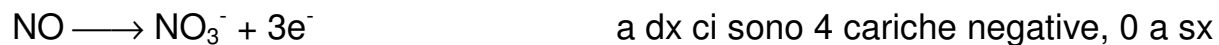
N +2 → +5 perde 3 elettroni ⇒ *si ossida*

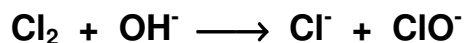
Cl +1 → -1 acquista 2 elettroni ⇒ *si riduce*



In ambiente basico (presenza di ioni OH⁻)

- *si bilanciano le cariche elettriche mettendo OH⁻*
- *si bilanciano l'ossigeno e l'idrogeno mancanti mettendo H₂O*





Cl $0 \rightarrow +1$ perde 1 elettrone (per ogni cloro) \Rightarrow *si ossida*

Cl $0 \rightarrow -1$ acquista 1 elettrone (per ogni cloro) \Rightarrow *si riduce*

reazione di disproporzione: lo stesso reagente si ossida e si riduce.

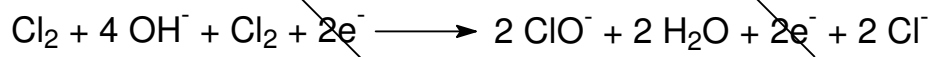
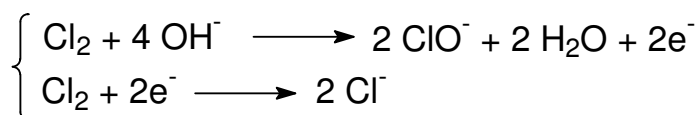
ossidazione $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2\text{e}^-$

riduzione $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$

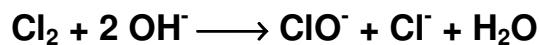
$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2\text{e}^-$ a dx ci sono 4 cariche negative, 0 a sx

$\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2\text{e}^-$ a dx mancano 4 idrogeni

$\text{Cl}_2 + 4 \text{OH}^- \longrightarrow 2 \text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$



↓diviso 2

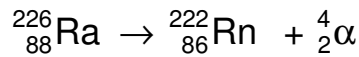


Chimica nucleare

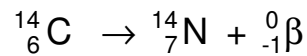
raggi α : particella con $Z=2$ ed $A=4$ (nucleo di elio) (disintegrazioni nucleari)

raggi β : elettroni nucleari (disintegrazioni nucleari, in particolare neutroni)

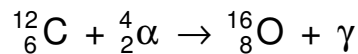
raggi γ : radiazioni elettromagnetiche (riarrangiamenti nucleari)



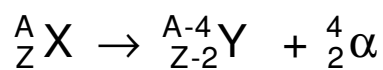
Radio (${}^{226}\text{Ra}$)		Radon (${}^{222}\text{Ra}$)
88	protoni (Z)	$88-2 = 86$
138	neutroni	$138-2 = 136$
<hr/> 226	A	<hr/> $226-4 = 222$



Carbonio (${}^{14}\text{C}$)		Azoto (${}^{14}\text{N}$)
6	protoni (Z)	7
8	neutroni	7
<hr/> 14	A	<hr/> 14



Carbonio (${}^{12}\text{C}$)		Ossigeno (${}^{16}\text{O}$)
6	protoni (Z)	$6+2 = 8$
6	neutroni	$6+2 = 8$
<hr/> 12	A	<hr/> $12+4 = 16$

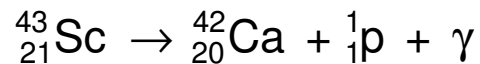
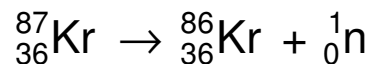
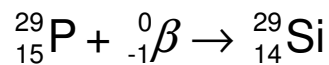
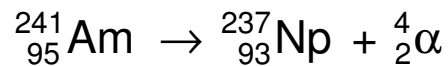


Unità di misura della radioattività

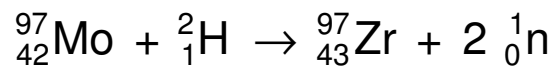
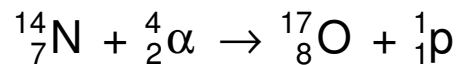
1 disintegrazione nucleare al secondo = 1 *becquerel* (Bq)

radioattività di 1 g di ^{226}Ra = 3.7×10^{24} disintegrazioni al secondo = 1 *curie* (Ci)

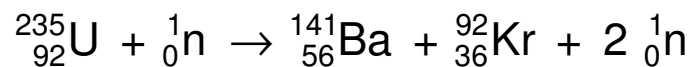
Disintegrazioni nucleari:



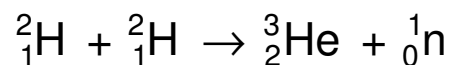
Nucleosintesi:



Fissione nucleare:



Fusione nucleare:



I GAS

Gas ideale: un gas in cui il volume molecolare è trascurabile rispetto al volume del contenitore, l'interazione tra le molecole è nulla (basse pressioni e/o alte temperature).

Per definire lo stato di un gas occorrono quattro grandezze:

- la *quantità* del gas (in moli)
- la *temperatura assoluta* del gas, T, (in gradi Kelvin, K; 0 K = -273.15 °C).
- il *volume* del gas, V (in litri, l)
- la *pressione* del gas, P (in atmosfere, Atm; 1 Atm = 760 torr o mmHg), definita come la forza per unità di superficie esercitata sulle pareti del contenitore.

Leggi dei gas

Legge di Boyle: *la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a temperatura costante, è inversamente proporzionale al volume.*

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

Legge di Charles: *il volume di una determinata quantità di gas, mantenuto a pressione costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.*

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Legge di Gay-Lussac: *la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a volume costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.*

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Principio di Avogadro: *il volume occupato da un gas, a pressione e temperatura costante, è direttamente proporzionale al numero di moli di gas presenti.*

Legge dei gas ideali (o perfetti):

$$P V = n R T$$

P= pressione in atm, V= volume in l, n = numero di moli, R= costante universale dei gas (0.0821 l atm mol⁻¹ K⁻¹).

A 25 °C e 1 atm (*STP = temperatura e pressione standard*) 1 mole di gas occupa un volume di:

$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times (0.08206 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \times (298.15 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 24.47 \text{ l mol}^{-1}$$

La *densità di un gas* ($d = m / V$)

$$P V = n R T \quad \Rightarrow \quad P V = \frac{m}{PM} R T$$

$$\frac{m}{V} = d = \frac{P \times PM}{R T}$$

aumenta all'aumentare della P e diminuisce all'aumentare della T (\Rightarrow liquido).

Miscele di gas non reagenti

I gas rispondono tutti alla stessa maniera alle variazioni di P, T o V e ciò rende ininfluyente il sapere se le molecole del gas sono o no uguali. Una miscela di gas non reagenti può essere trattata come un gas puro.

La *pressione parziale* di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente; la *pressione totale* di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali (*Legge di Dalton delle pressioni parziali*).

$$P = P_A + P_B + P_C + \dots$$

La pressione parziale di ogni gas dipende dalla loro *frazione molare* χ :

$$P_A = P_{\text{TOT}} \times \chi_A \quad \text{con } \chi_A = \frac{n_A}{n_{\text{TOT}}} \text{ e } \sum_i \chi_i = 1$$

6.4 l di un gas vengono portati da 2.02 atm a 12.8 atm a T costante. Calcolare il volume finale.

Legge di Boyle

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = 6.4 \frac{2.02}{12.8} = 1.01 \text{ l}$$

Un termometro a gas a pressione costante contiene 12.0 cm³ di H₂ a 18 °C. Quando il termometro indica un volume di 13.17 cm³ a quale temperatura ci troviamo?

Legge di Charles
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1} = 291 \frac{13.17}{12.0} = 319 \text{ K}$$

In un recipiente viene compresso un gas a 400 atm e 20 °C poi viene chiuso e scaldato a 150 °C. Calcolare la pressione finale.

Legge di Gay-Lussac
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad P_2 = \frac{P_1 T_2}{T_1} = 400 \frac{423}{293} = 577 \text{ atm}$$

Calcolare la pressione esercitata da 3.45 moli di Cl₂ in un recipiente di 4.38 l alla temperatura di 18.0 °C.

$$P V = n R T \Rightarrow P = \frac{n R T}{V} = \frac{3.45 \times 0.0821 \times 291}{4.38} = 18.8 \text{ atm}$$

Calcolare il peso e la densità di 8.5 l di N₂ (PM = 28.02) a 21 °C e 750 torr.

$$P V = n R T \Rightarrow P V = \frac{g}{PM} R T \Rightarrow$$

$$g = \frac{P V PM}{R T} = \frac{\left(\frac{750}{760}\right) \times 8.5 \times 28.02}{0.0821 \times 294} = 9.73 \text{ g}$$

$$\frac{g}{V} = \frac{P PM}{R T} = d = 1.15 \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

0.435 moli di SF₆ sono introdotte in un recipiente di 1.50 l contenente Ar alla pressione di 0.38 atm a 37 °C. Calcolare la pressione totale.

Legge di Dalton
$$P_{\text{TOT}} = P_{\text{SF}_6} + P_{\text{Ar}}$$

$$P_{\text{SF}_6} = \frac{n R T}{V} = \frac{0.435 \times 0.0821 \times 310}{1.50} = 7.30 \text{ atm}$$

$$P_{\text{TOT}} = 0.38 + 7.30 = 7.68 \text{ atm}$$

LE SOLUZIONI

Una soluzione è una *miscela omogenea di due o più sostanze in un'unica fase*.
Il componente presente in quantità maggiore si chiama *solvente*, l'altro *soluto*.

Unità di misura della concentrazione

- *per cento in peso* (% m/m): grammi di soluto in 100 g di soluzione.
- *per cento in volume* (% m/v): grammi di soluto in 100 ml di soluzione.
- *parti per milione* (ppm): milligrammi di soluto in 1000 ml di soluzione.
- *molarità* (M): moli di soluto in 1 l di soluzione.
- *molalità* (m): moli di soluto in 1 kg di solvente.
- *frazione molare* (χ): moli di una specie diviso le moli totali.

Come si possono preparare 350.0 g di una soluzione al 38% m/m di KOH ?

$$38.0 \text{ g di KOH} : 100 \text{ g di soluzione} = X \text{ g di KOH} : 350.0 \text{ g di soluzione}$$

$$X = \mathbf{133 \text{ g di KOH in } 350.0 \text{ g di soluzione}}$$

$$(133 \text{ g di KOH} + (350.0 - 133) = 217 \text{ g di H}_2\text{O})$$

Calcolare la massa di HCl contenuto in 50.0 ml di una soluzione di acido al 13.50% m/m ($d = 1.065 \text{ g/ml}$)

$$1 \text{ ml di soluzione ha massa pari a } 1.065 \text{ g}$$



$$\text{per } 50.0 \text{ ml di soluzione massa} = 50.0 \text{ ml} \times 1.065 \text{ g/ml} = 53.2 \text{ g}$$

$$13.50 \text{ g di HCl} : 100 \text{ g di soluzione} = X \text{ g di HCl} : 53.2 \text{ g di soluzione}$$

$$X = \mathbf{7.18 \text{ g di HCl in } 53.2 \text{ g (} = 50.0 \text{ ml) di soluzione}}$$

Quanti grammi di H₂SO₄ (PM = 98.07) sono necessari per preparare 150.0 ml di una soluzione 1 M di acido ?

soluzione 1 M di acido = 1 mole di acido, cioè 98.07 g, in 1 litro di soluzione

$$98.07 \text{ g di H}_2\text{SO}_4 : 1000 \text{ ml di soluzione} = X \text{ g di H}_2\text{SO}_4 : 150.0 \text{ ml di soluzione}$$

$$X = \mathbf{14.71 \text{ g di H}_2\text{SO}_4 \text{ in } 150.0 \text{ ml di soluzione}}$$

Data una soluzione di HCl al 13.50% m/m ($d = 1.065 \text{ g/ml}$), esprimerne la concentrazione nelle altre unità di misura.

$$\begin{array}{ccc} 13.50 \text{ g di HCl} & \text{in} & 100 \text{ g di soluzione} \\ & & \downarrow \text{volume} = m/d \\ 13.50 \text{ g di HCl} & \text{in} & 93.9 \text{ ml di soluzione} \end{array}$$

$$13.50 \text{ g di HCl} : 93.9 \text{ ml di soluzione} = X \text{ g di HCl} : 100 \text{ ml di soluzione}$$

$$X = \mathbf{14.38 \text{ g di HCl in 100 ml di soluzione} = 14.38\% \text{ m/v}}$$

$$14.38 \text{ g di HCl in 100 ml di soluzione} = 143.8 \text{ g di HCl in 1000 ml di soluzione}$$

$$\frac{143.8 \text{ g}}{\text{PM} (= 36.46)} = 3.94 \text{ moli di HCl in 1000 ml di soluzione} = \mathbf{3.94 \text{ M}}$$

$$13.50 \text{ g di HCl in } 100.0 \text{ g di soluzione}$$

$$\downarrow$$

$$13.50 \text{ g di HCl in } 100.0 - 13.50 = 86.50 \text{ g di H}_2\text{O}$$

$$\frac{13.50 \text{ g di HCl}}{86.50 \text{ g di H}_2\text{O}} \times 1000 \text{ g di H}_2\text{O} = 156.07 \text{ g di HCl in 1 l di H}_2\text{O}$$

$$\frac{156.07 \text{ g}}{\text{PM} (= 36.46)} = 4.53 \text{ moli di HCl in 1000 g di H}_2\text{O} = \mathbf{4.53 \text{ m}}$$

Quanti ml di HCl 0.5M occorrono per preparare 75.0 ml di HCl 0.35 M ?

Una soluzione può essere preparata diluendo una soluzione più concentrata. In questo caso il n° di moli prima e dopo la diluizione è chiaramente uguale:

$$0.35 \text{ moli di HCl} : 1 \text{ l di soluzione} = X \text{ moli di HCl} : 0.0750 \text{ l di soluzione}$$

$$X = 0.0263 \text{ moli di HCl contenute in } 75.0 \text{ ml } 0.35\text{M} = \text{moli di HCl che devono essere contenute nel volume incognito di HCl } 0.5\text{M}$$

$$0.0263 \text{ moli di HCl} : X \text{ l di soluzione} = 0.5 \text{ moli di HCl} : 1 \text{ l di soluzione}$$

$$X = \mathbf{52.5 \text{ ml di soluzione HCl } 0.5\text{M}} \text{ che devono essere diluiti a } 75 \text{ ml.}$$

oppure

La quantità di soluto contenuta in un volume di soluzione è uguale al prodotto del volume per la concentrazione:

$$(\text{volume})_1 \times (\text{concentrazione})_1 = (\text{volume})_2 \times (\text{concentrazione})_2$$

$$V_x \times 0.5 \text{ M} = 0.0750 \times 0.35 \text{ M} \quad \mathbf{V_x = 0.0525 \text{ l} = 52.5 \text{ ml di soluzione } 0.5 \text{ M}}$$

Proprietà delle soluzioni

Innalzamento del punto di ebollizione

Il punto di ebollizione di una soluzione viene innalzato rispetto a quello del solvente puro.

$$\Delta t_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m_{\text{soluto}} \times i$$

dove K_{eb} è la costante ebullioscopica del solvente, m la molalità del soluto e i è il numero di particelle di soluto in soluzione.

Abbassamento del punto di congelamento

$$\Delta t_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \times m_{\text{soluto}} \times i$$

dove K_{cr} è la costante crioscopica del solvente.

Data una soluzione ottenuta sciogliendo 6.00 g di NaI in 220 g di acqua a 20 °C, calcolare:

- la temperatura di ebollizione della soluzione ($K_{\text{eb}} = 0.52 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$)

$$\Delta t_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m_{\text{soluto}} \times i$$

$$4.00 \times 10^{-2} \text{ moli di NaI} : 220 \text{ g di solvente} = x \text{ moli} : 1000 \text{ g di solvente}$$

$$x = 0.182 \text{ m}$$

$$\Delta t_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \times m_{\text{soluto}} \times i = 0.52 \times 0.182 \times 2 = 0.189 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{eb}} = 100 + 0.189 = 100.189 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- la temperatura di congelamento della soluzione ($K_{\text{cr}} = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$)

$$\Delta t_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \times m_{\text{soluto}} \times i = 1.86 \times 0.182 \times 2 = 0.677 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{cr}} = 0 - 0.677 = -0.677 \text{ } ^\circ\text{C}$$

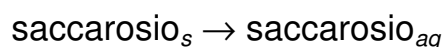
Qual è la differenza nella temperatura di congelamento di una soluzione 1 m di NaCl ed 1 m di saccarosio.

$$\Delta t_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \times m_{\text{soluto}} \times i$$



$$i = 2$$

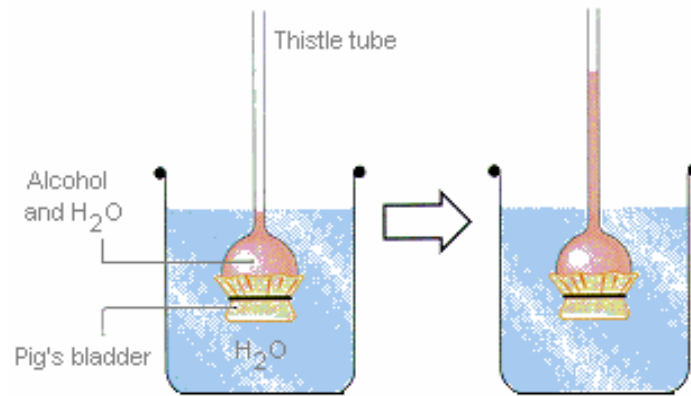
$$\Delta t_{\text{cr}} = 1.86 \times 1 \times 2 = 3.72 \text{ } ^\circ\text{C}$$



$$i = 1$$

$$\Delta t_{\text{cr}} = 1.86 \times 1 \times 1 = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pressione osmotica



osmosi: le molecole di solvente passano attraverso una membrana semipermeabile da una regione a minor concentrazione di soluto ad una di maggior concentrazione.

Il fenomeno procederà fino a quando la pressione esercitata dalla colonna di solvente bilancerà la pressione del solvente che passa attraverso la membrana e non vi sarà ulteriore passaggio di molecole \Rightarrow *pressione osmotica II*.

In soluzioni diluite vale l'*equazione di Van't Hoff*

$$\Pi = M i R T \quad (\Pi V = n R T)$$

$[\Pi] = \text{atm}$, $[M] = \text{mol l}^{-1}$, $R = 0.0821 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $[T] = \text{K}$.

L'osmosi è molto importante nei sistemi biologici, dal momento che le pareti cellulari e nucleari sono membrane semipermeabili. Sostanze nutrienti, O_2 , rifiuti H_2O le possono attraversare.

- *Cellule in cui fuoriesce troppa acqua possono subire avvizzimento e morte.* Ciò avviene se la soluzione esterna ha una concentrazione salina superiore allo 0.9% (ad esempio: se si beve acqua di mare...) \Rightarrow *soluzione ipertonica*.
- Se la cellula è immersa in una soluzione salina di concentrazione inferiore allo 0.9%, *entra troppa acqua, si gonfia e può scoppiare* (ad esempio: emolisi) \Rightarrow *soluzione ipotonica*.
- Una soluzione fisiologica salina allo 0.9% si dice *isotonica*.

Osmometria: determinazione della massa molare di macromolecole.

Sciogliendo 0.10 g di insulina in 200 ml di acqua, la pressione osmotica è 2.30 torr a 20 °C. Qual è la massa molecolare dell'insulina?

$$\Pi V = n R T$$

$$\Pi V = \frac{g}{PM} R T$$

$$PM = \frac{g R T}{\Pi V} = \frac{0.10 \text{ g} \times 0.0821 \times 298 \text{ K}}{\frac{2.30}{760} \times 0.2 \text{ l}} = 4042$$

osmolarità: n° totale di moli di particelle disciolte in un litro di soluzione (M × i).

Modo per esprimere la concentrazione comune in biochimica in clinica medica.

Valore normale per siero umano: 285 ÷ 290 mOsm.

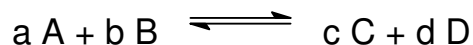
Una deviazione di ±10 dal normale è considerata significativa:

- *bassa osmolarità*: (~230 mOsm) = poco sodio (*iponatremia*) o troppa acqua
- *alta osmolarità*: (fino a 400 mOsm) = troppo sodio (*ipernatremia*), troppo glucosio (*iperglicemia*), troppa urea (*uricemia*), presenza di molecole incognite.

L'EQUILIBRIO CHIMICO

Velocità di reazione ed equilibrio

Nella semplificazione che la reazione sia monostadio:



$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

All'equilibrio la reazione non è ferma, ma le velocità della reazione diretta e di quella inversa sono uguali (carattere *dinamico*):

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$$

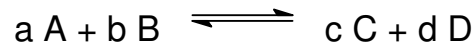
$$k_{\rightarrow} [A]^a [B]^b = k_{\leftarrow} [C]^c [D]^d$$

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c$$

equilibrio: la composizione del sistema non ha più tendenza a modificarsi.

Le concentrazioni inserite nella costante di equilibrio sono le *concentrazioni all'equilibrio*.

Per i gas si usa in genere la pressione parziale p .



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

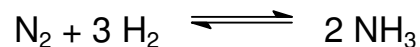
$$p V = n R T \quad p_A = \frac{n_A}{V} R T = [A] R T$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{\left[\frac{p_C}{RT}\right]^c \left[\frac{p_D}{RT}\right]^d}{\left[\frac{p_A}{RT}\right]^a \left[\frac{p_B}{RT}\right]^b} = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b} \frac{\left[\frac{1}{RT}\right]^c \left[\frac{1}{RT}\right]^d}{\left[\frac{1}{RT}\right]^a \left[\frac{1}{RT}\right]^b} = \frac{[p_C]^c [p_D]^d}{[p_A]^a [p_B]^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)}$$

$$\Delta v = (c+d) - (a+b)$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v}$$



$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

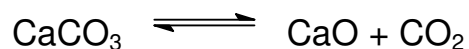
$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$\Delta v = 2 - (1+3) = -2$$

$$K_c = K_p (RT)^{-(-2)} = K_p (RT)^2$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2}$$

Quando l'equilibrio è eterogeneo (sono presenti più fasi) nel formulare l'espressione si ignorano i solidi ed i liquidi puri.



$$K_c = [CO_2]$$

$$K_p = p_{CO_2}$$

- se K è grande $[C]^c [D]^d > [A]^a [B]^b \Rightarrow$ la reazione sarà spostata verso destra.
- se K è piccolo $[A]^a [B]^b > [C]^c [D]^d \Rightarrow$ la reazione sarà spostata verso sinistra.

Risposta dell'equilibrio al cambiamento delle condizioni

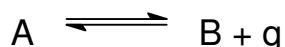
Principio di Le Chatelier: *sollecitando un sistema in equilibrio dinamico, l'equilibrio tende a modificarsi rendendo minimo l'effetto della sollecitazione.*

Di conseguenza:

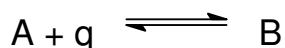
- *se si aggiunge un reagente (o si toglie un prodotto) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso destra.*
- *se si aggiunge un prodotto (o si toglie un reagente) il sistema reagirà in modo da minimizzare questa aggiunta spostandosi verso sinistra.*

Il calore può essere trattato come un qualsiasi reagente o prodotto:

- *se la reazione è esotermica (produce calore) si può considerare il calore come un prodotto e quindi un aumento di temperatura sfavorisce l'equilibrio, mentre una diminuzione lo favorisce.*



- *se la reazione è endotermica (assorbe calore) si può considerare il calore come un reagente e quindi un aumento di temperatura favorisce l'equilibrio, mentre una diminuzione lo sfavorisce.*



$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ esotermica \Rightarrow favorita dalle basse temperature

L'effetto della pressione (per reazioni in fase gassosa) può essere trattato sempre in termini di principio di Le Chatelier:

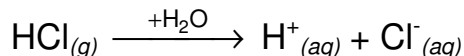
- *se la reazione aumenta di volume (aumento del numero di moli) essa è sfavorita da aumenti di pressione.*
- *se la reazione diminuisce di volume (diminuzione del numero di moli) essa è favorita da aumenti di pressione.*

$N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ $4 \rightarrow 2$ moli totali \Rightarrow diminuisce il volume

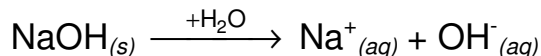
ACIDI E BASI

Acidi e Basi secondo Arrhenius

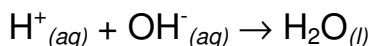
- *un acido è una sostanza che dà ioni idrogeno (H^+) ed il corrispondente ione negativo quando è sciolta in acqua*



- *una base è una sostanza che dà ioni idrossido (OH^-) ed il corrispondente ione positivo quando è sciolta in acqua*

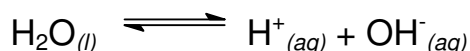


Questa teoria spiega perché gli acidi (le basi) hanno proprietà simili: la loro caratteristica principale è quella di dare ioni H^+ (le basi: OH^-) in acqua. E' anche in grado di spiegare perché acidi e basi si neutralizzano a vicenda:



La teoria di Arrhenius è in grado di classificare solo una parte delle sostanze in acidi o basi.

Secondo la teoria di Arrhenius l'acqua è un composto *anfiprotico*:

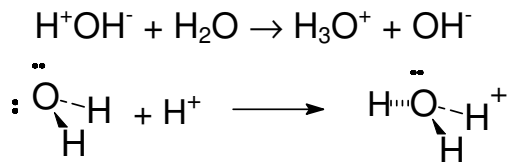


La K_c di questa reazione è estremamente bassa: 1.8×10^{-9} , cioè solo 2 molecole di acqua ogni miliardo si dissociano a 25 °C.

Acidi e Basi secondo Brønsted-Lowry

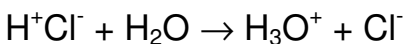
- *Sostanze che sono in grado di donare ioni H^+ ad altri ioni/molecole sono acidi*
- *Sostanze che sono in grado di accettare ioni H^+ ad altri ioni/molecole sono basi*

La dissociazione dell'acqua vede il trasferimento di un H^+ da una molecola di H_2O ad un'altra per formare gli ioni idronio H_3O^+ (specie più "credibile" di H^+) ed OH^- .



ione idronio

Secondo questo modello quindi HCl non si dissocia in acqua per dare H^+ ed Cl^- , ma trasferisce uno ione H^+ ad una molecola d'acqua.

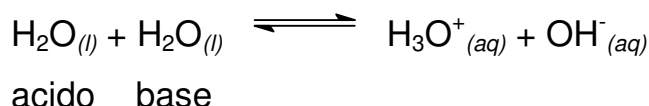


Il modello di Brønsted-Lowry è molto più ampio di quello di Arrhenius:

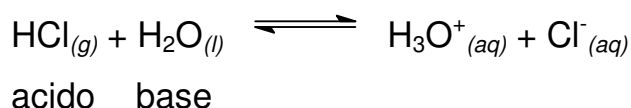
- *molecole neutre* $\text{HCl}_{(aq)} + \text{NH}_{3(aq)} \rightarrow \text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
acido base
- *ioni positivi* $\text{NH}_4^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \text{NH}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
acido base
- *ioni negativi* $\text{H}_2\text{PO}_4^-_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)} \rightarrow \text{HPO}_4^{2-}_{(aq)} + \text{HCO}_3^-_{(aq)}$
acido base

La teoria di Brønsted-Lowry spiega il ruolo dell'acqua nelle reazioni acido-base:

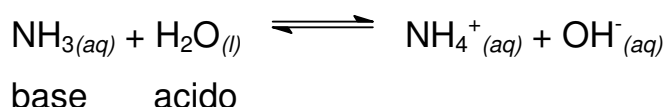
- l'acqua si dissocia per formare ioni trasferendo H^+ da una molecola che agisce da acido ad un'altra che agisce da base



- gli acidi reagiscono con l'acqua donandole un H^+ per formare uno ione H_3O^+ .

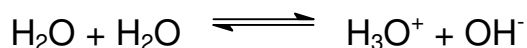


- le basi reagiscono con l'acqua accettando da lei un H^+ per formare uno ione OH^- .



pH e la misura della concentrazione degli ioni H_3O^+

L'acqua si comporta da debole acido o da debole base. Da sola l'acqua forma una piccola quantità di ioni H_3O^+ e OH^-



A 25 °C

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Quando aggiungiamo un acido all'acqua la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ *aumenta*, mentre la $[\text{OH}^-]$ *diminuisce* perché questi reagiscono con gli H_3O^+ aggiunti.

Il prodotto delle concentrazioni di H_3O^+ e OH^- è costante:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} = K_w = \text{prodotto ionico dell'acqua}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

scala del pH: Sorenson definì il pH come il *log della $[H_3O^+]$ cambiato di segno*.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Analogamente, si può definire il **pOH** come il *log della $[OH^-]$ cambiato di segno*.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

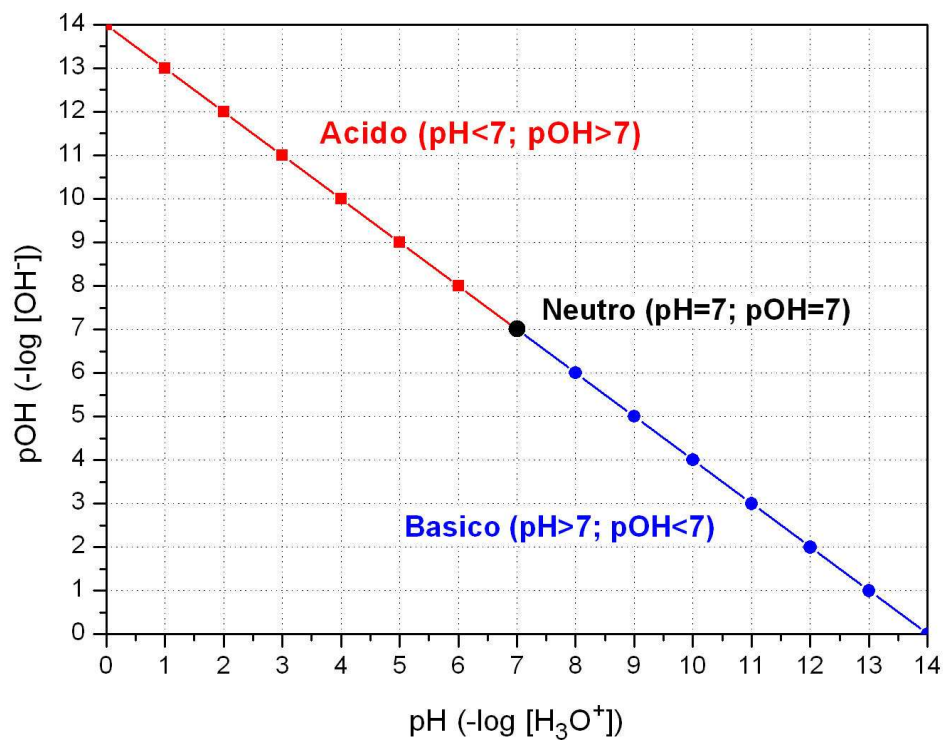
$$pH + pOH = 14$$

Se la $[H_3O^+]$ in acqua pura a 25 °C è 1.0×10^{-7} ($[H_3O^+] = [OH^-]$), il pH è:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1.0 \times 10^{-7}) = 7.00 = pOH$$

$$0 \leq pH \leq 14$$

- *soluzione acida:* $[H_3O^+] > [OH^-]$ $[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}$
 $pH < 7$ $pOH > 7$
- *soluzione neutra:* $[H_3O^+] = [OH^-]$ $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}$
 $pH = 7$ $pOH = 7$
- *soluzione basica* $[H_3O^+] < [OH^-]$ $[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7}$
 $pH > 7$ $pOH < 7$



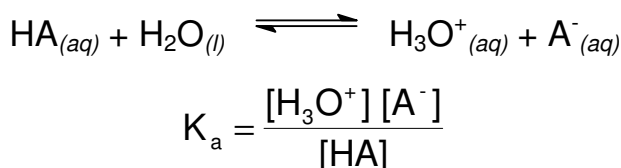
Acidi e basi deboli e forti

Nei supermercati potete trovare in vendita "acido muriatico", una soluzione di acido cloridrico HCl 6M, per pulire i pavimenti; sempre negli stessi supermercati potete anche comprare l'aceto di vino, una soluzione $\approx 1\text{M}$ di acido acetico CH_3COOH . Sebbene entrambe le sostanze siano acide, non usereste mai l'acido muriatico per condire l'insalata e l'aceto non funzionerebbe nella pulizia dei pavimenti!

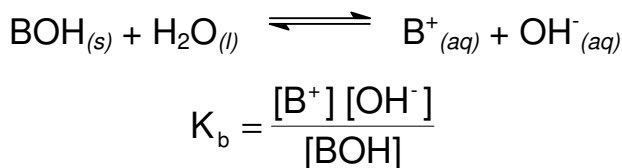
La differenza sta nel fatto che l'acido muriatico è un **acido forte**, ovvero trasferisce facilmente i suoi idrogeni all'acqua, mentre l'acido acetico è un **acido debole**, ovvero trasferisce meno facilmente i suoi idrogeni all'acqua.

In una soluzione 6M di HCl il 99.996% delle molecole di acido reagiscono in acqua per formare ioni H_3O^+ e Cl^- . In una soluzione 1M di CH_3COOH meno dello 0.4% delle molecole sono dissociate per formare H_3O^+ CH_3COO^- .

La forza degli acidi è descritta dalla loro *costante di dissociazione acida* K_a .



Analogamente per le basi esiste una *costante di dissociazione basica* K_b .

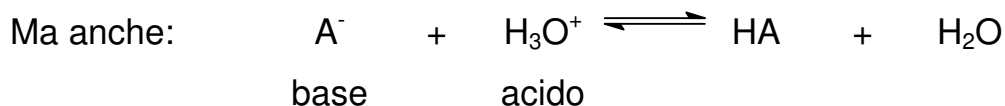
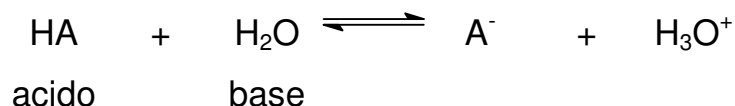


Per un acido forte $[\text{HA}] \approx 0 \quad \rightarrow K_a > 1$
(ad esempio HCl: $K_a \approx 1 \times 10^6$)

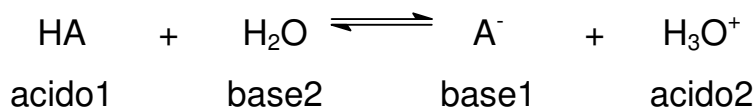
Per un acido debole $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] \ll [\text{HA}] \quad \rightarrow K_a < 1$
(ad esempio CH_3COOH : $K_a \approx 1.8 \times 10^{-5}$).

Acidi e basi coniugate

Secondo Brønsted-Lowry le reazioni non redox possono essere assimilate a reazioni di tipo *acido-base*.



Acidi e basi (secondo Brønsted-Lowry) esistono quindi come coppie coniugate:

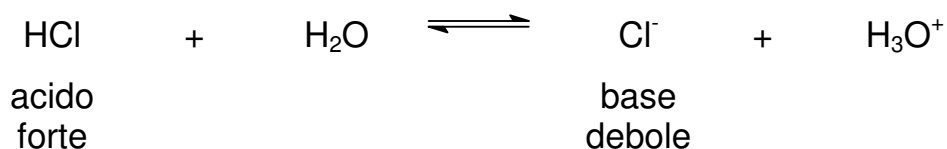


- La base A^- è la base coniugata dell'acido HA
- L'acido H_3O^+ è l'acido coniugato della base H_2O .

Acido	Base
H_3O^+	H_2O
H_2O	OH^-
OH^-	O^{2-}
HCl	Cl^-
H_2SO_4	HSO_4^-
HSO_4^-	SO_4^{2-}
NH_4^+	NH_3

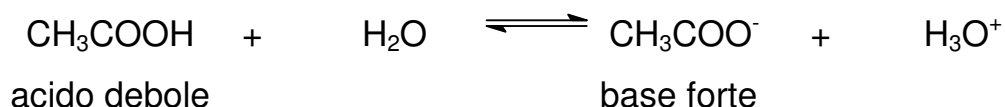
- *acidi forti hanno basi coniugate deboli:*

HCl è un acido forte, perché è un ottimo donatore di protoni. Allora Cl^- è un pessimo accettore di protoni, quindi una base coniugata debole.

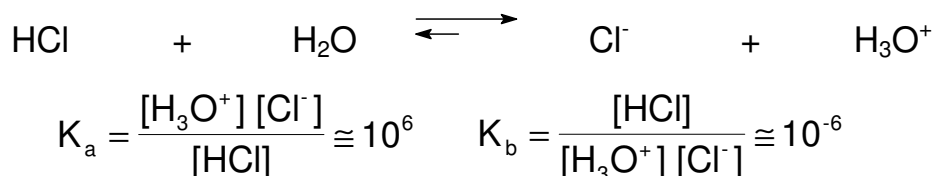


- *acidi deboli hanno basi coniugati forti:*

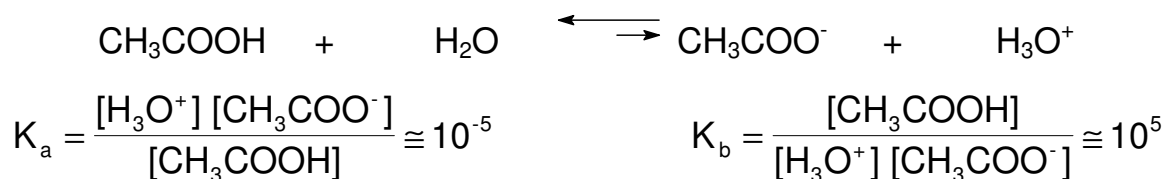
CH_3COOH è un acido debole, perché non è un buon donatore di protoni. Allora CH_3COO^- è un buon accettore di protoni, quindi una base coniugata forte.



- *Quanto più l'acido è forte, tanto più sarà un buon donatore di protoni*
Quanto più la base è debole, tanto più sarà un pessimo accettore di protoni

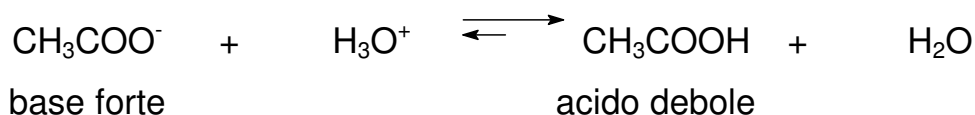


- *Quanto più l'acido è debole, tanto più sarà un pessimo donatore di protoni*
Quanto più la base è forte, tanto più sarà un buon accettore di protoni

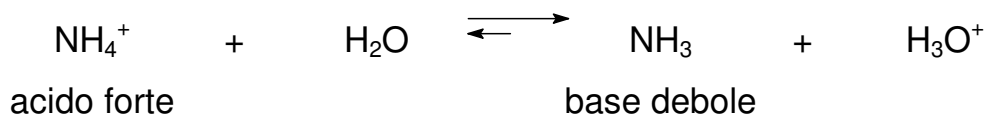


Di conseguenza *non solo le soluzioni di acidi e basi "canoniche" saranno in grado di muovere il pH dal valore 7, ma anche soluzioni di sali \Rightarrow idrolisi*

Un sale formato da almeno uno ione che sia "forte" può dare idrolisi



Una soluzione contenente ioni acetato sottrae ioni idrogeno dalla soluzione \Rightarrow aumenta il pH.



Una soluzione contenente ioni ammonio fornisce ioni idrogeno dalla soluzione \Rightarrow diminuisce il pH.

CALCOLO DEL pH DI SOLUZIONI ACIDE E BASICHE

Acidi e basi forti

Calcolare il pH ed il pOH di una soluzione in cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.42 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Mediante il prodotto ionico dell'acqua è possibile ricavare $[\text{OH}^-]$ o $[\text{H}_3\text{O}^+]$, nota la concentrazione della controparte.

$$K_w = [\text{OH}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-14}$$

Sostituendo quindi il valore noto di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ otteniamo:

$$1.00 \times 10^{-14} = [\text{OH}^-] \times 1.42 \times 10^{-3}$$

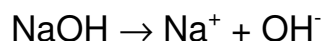
$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.42 \times 10^{-3}} = 6.99 \times 10^{-12}$$

Sapendo poi che: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1.42 \times 10^{-3} = 2.848$

$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 6.99 \times 10^{-12} = 11.156$

Calcolare tutte le concentrazioni ioniche, nonché pH e pOH delle seguenti soluzioni di acidi e basi forti:

(a) NaOH 1.00M



$$[\text{NaOH}] = 0$$

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \text{ M}$$

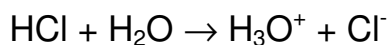
$$[\text{OH}^-] = 1.00 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.00} = 1.00 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1.00 = 0.000$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 1.00 \times 10^{-14} = 14.000$$

(b) HCl 0.50M



$$[\text{HCl}] = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.50 \text{ M}$$

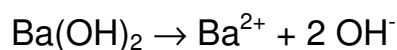
$$[\text{Cl}^-] = 0.50 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.50} = 2.0 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0.50 = 0.30$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 2.0 \times 10^{-14} = 13.70$$

(d) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.128M



$$[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0 \quad [\text{Ba}^{2+}] = 0.128 \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 0.128 \times 2 = 0.256 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.256} = 3.91 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 0.256 = 0.592$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 3.91 \times 10^{-14} = 13.408$$

Acidi e basi deboli monoprotici

Calcolare il pH e le concentrazioni delle specie presenti all'equilibrio in una soluzione 0.150M di NH_3 , sapendo che $K_b = 1.80 \times 10^{-5}$.

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
I	0.150				0		0
Δ	-x				+x		+x
E	0.150-x				+x		+x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(x)(x)}{(0.150 - x)}$$

da cui $x = 1.63 \times 10^{-3}$.

Quindi: $[\text{NH}_3] = 0.150 - x = 0.150 - 1.63 \times 10^{-3} = 0.148$

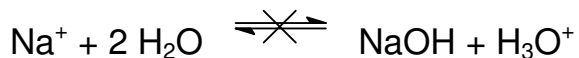
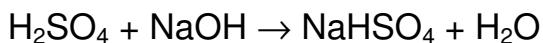
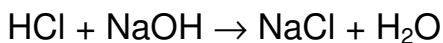
$$[\text{NH}_4^+] = x = 1.63 \times 10^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = x = 1.63 \times 10^{-3} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log 1.63 \times 10^{-3} = 11.512$$

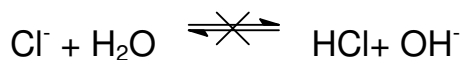
IDROLISI

Anche nelle soluzioni di sali si possono instaurare equilibri acido-base dipendentemente dalla forza della base o dell'acido coniugato.

sali: derivano dalla reazione di neutralizzazione tra acidi e basi.

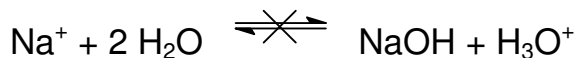
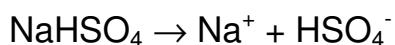


Na^+ acido coniugato debole della base forte NaOH



Cl^- base coniugata debole dell'acido forte HCl

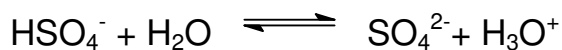
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \text{pH} = 7$$



Na^+ acido coniugato debole della base forte NaOH

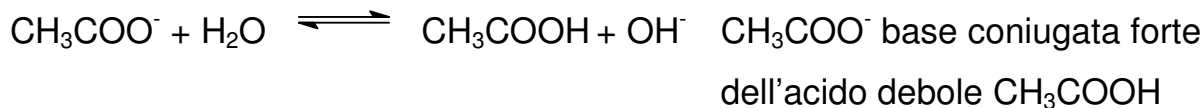
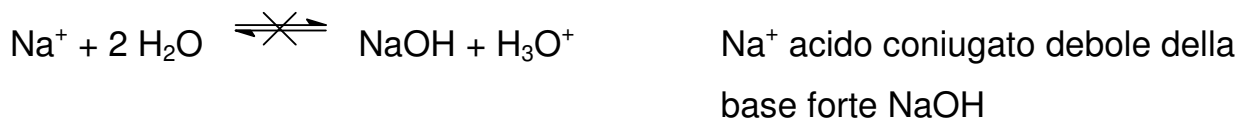
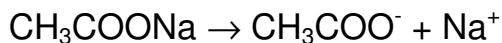


HSO_4^- base coniugata debole dell'acido forte H_2SO_4



HSO_4^- acido coniugato "forte" della base debole SO_4^{2-} .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7, \text{ sale acido}$$



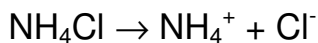
$$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-] \quad \text{pH} > 7, \text{ sale basico}$$



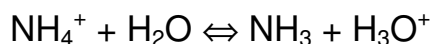
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \text{costante di idrolisi}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Se la K_a è bassa (acido debole), K_h è alta \rightarrow *idrolisi elevata*.

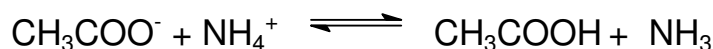
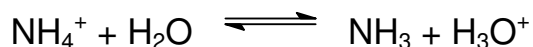
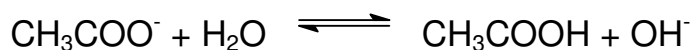
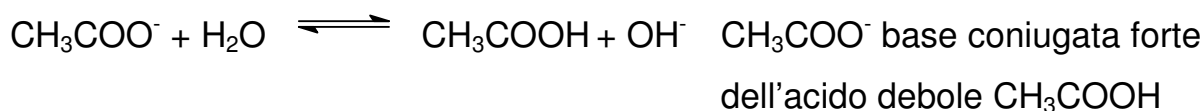
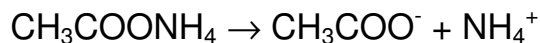


$$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-] \quad \text{pH} < 7, \text{ sale acido}$$



$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

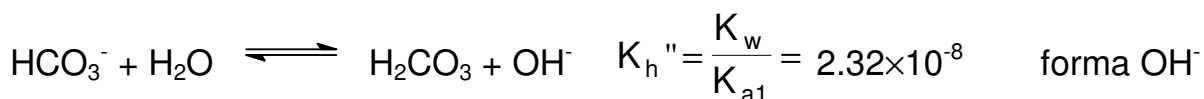
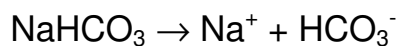
$$\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_a K_b}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] \neq [\text{OH}^-]$ pH dipende dalle K dei due ioni

In questo caso $K_a \approx K_b$ per cui $\text{pH} \approx 7$.



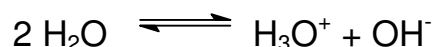
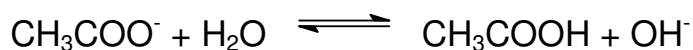
- Se prevale il primo equilibrio $K_{a2} < K_h''$ $\text{pH} > 7$
- Se prevale il secondo equilibrio $K_{a2} > K_h''$ $\text{pH} < 7$

ione idrogenocarbonato HCO_3^- $K_{a2} < K_h''$ $\text{pH} > 7$

ione idrogenosolfito HSO_3^- $K_{a2} (\approx 10^{-7}) > K_h'' (\approx 10^{-13})$ $\text{pH} < 7$

Calcolare il pH in una soluzione 1 M di CH_3COONa , sapendo che per l'acido acetico $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$.

La soluzione completa prevederebbe l'impostazione di un sistema 4 equazioni - 4 incognite



- i) costante di equilibrio di CH_3COOH $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
- ii) prodotto ionico dell'acqua $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- iii) bilancio di massa $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_A = 1 \text{ M}$
- iv) elettroneutralità $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+]$

La soluzione semplificata considera che tutti gli ioni OH^- provengono dall'idrolisi dello ione acetato, ovvero trascuriamo quelli provenienti dalla dissociazione dell'acqua. Ciò è sicuramente vero per $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ non basse.

	CH_3COO^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	+	OH^-
I	1				0		0
Δ	-x				+x		+x
E	1-x				+x		+x

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = 5.68 \times 10^{-10}$$

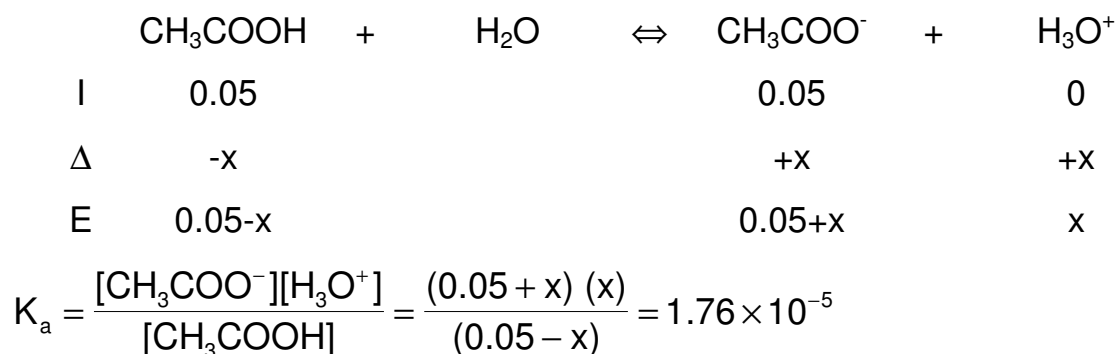
$$5.68 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{(1-x)}$$

$$\text{da cui } x = [\text{OH}^-] = 2.38 \times 10^{-5}, \text{pH} = 9.377$$

SOLUZIONI TAMPONE

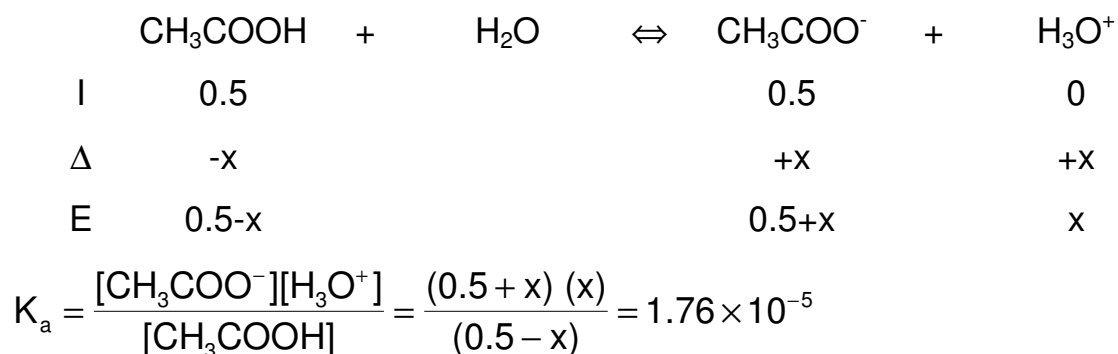
Calcolare il pH di un litro di soluzione 0.05 M di CH_3COOH e 0.05 M di CH_3COONa e confrontarlo con quella di una soluzione 0.5 M di CH_3COOH e 0.5 M di CH_3COONa . (per CH_3COOH $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$).

Applichiamo il solito procedimento per calcolare il pH di una soluzione di un acido debole, tenendo conto che qui siamo anche in presenza di un suo sale:



$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.76 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4.754.$$

Ripetiamo il procedimento per la soluzione 10 volte piÙ concentrata:

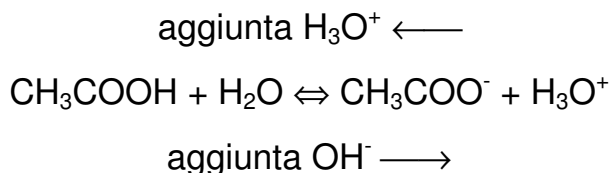


$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.76 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4.754.$$

*Una soluzione di un acido (base) debole in presenza di un sale che contenga la sua base (il suo acido) coniugata in quantit  comparabili ed, in assoluto, non piccole (le concentrazioni devono essere maggiori di K_a e K_b) prende il nome di **soluzione tampone**.*

Le soluzioni tampone hanno la proprietà di far variare poco il pH di una soluzione quando ad essa sia aggiunto un acido o una base, anche forti.

Nel caso del problema in questione infatti l'aggiunta di un acido viene "tamponata" con la retrocessione dell'equilibrio (lo ione acetato "assorbe" l'aggiunta di idrogenioni), mentre l'aggiunta di una base viene contrastata con lo spostamento verso destra dell'equilibrio (l'acido acetico supplisce all'asportazione di idrogenioni da parte della base aggiunta dissociandosi).



Il pH di una soluzione tampone può essere calcolato in maniera approssimata con l'equazione di Henderson-Hasselbach:

	HA	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
I	C _{ACIDO}				C _{BASE}		0
Δ	-x				+x		+x
E	C _{ACIDO} -x				C _{BASE} +x		x

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(\text{C}_{\text{BASE}} + x)(x)}{(\text{C}_{\text{ACIDO}} - x)} \cong \frac{(\text{C}_{\text{BASE}})(x)}{(\text{C}_{\text{ACIDO}})}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times \frac{\text{C}_{\text{ACIDO}}}{\text{C}_{\text{BASE}}}$$

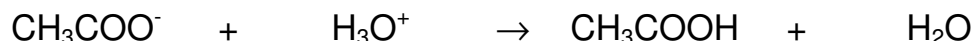
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{\text{C}_{\text{ACIDO}}}{\text{C}_{\text{BASE}}} \right) = \text{p}K_a + \log \left(\frac{\text{C}_{\text{BASE}}}{\text{C}_{\text{ACIDO}}} \right)$$

Il pH di una soluzione tampone non varia al variare delle concentrazioni assolute dei componenti, ma solo al variare del rapporto tra le concentrazioni delle due componenti acida e basica. Allora perché fare tamponi a concentrazioni diverse ?

Con riferimento al problema precedente calcolare la variazione di pH nelle due soluzioni tampone in seguito all'aggiunta di 5×10^{-3} mol/l di HCl.

i) tampone 0.05 M di CH_3COOH e 0.05 M di CH_3COONa ($\text{pH} = 4.757$).

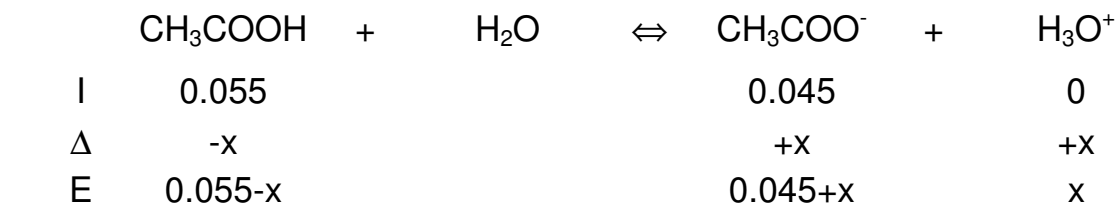
L'aggiunta di 5×10^{-3} mol di HCl trasforma 5×10^{-3} mol di CH_3COONa in CH_3COOH .



Quindi le nuove concentrazioni del tampone saranno, dopo l'aggiunta di acido:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.05 - 5 \times 10^{-3} = 0.045 \text{ M} \quad / \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.05 + 5 \times 10^{-3} = 0.055 \text{ M}$$

Sulla base di queste nuove concentrazioni, ricalcoliamo il pH,



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.045+x)(x)}{(0.055-x)}$$

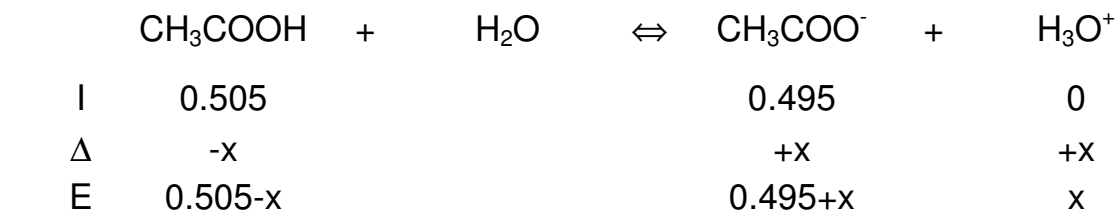
$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2.15 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4.667 \rightarrow \Delta \text{pH} = 0.090.$$

ii) tampone 0.5 M di CH_3COOH e 0.5 M di CH_3COONa ($\text{pH} = 4.757$).

L'aggiunta di 5×10^{-3} mol di HCl trasforma 5×10^{-3} mol di CH_3COONa in CH_3COOH .

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 0.5 - 5 \times 10^{-3} = 0.495 \text{ M} \quad / \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.5 + 5 \times 10^{-3} = 0.505 \text{ M}$$

Sulla base di queste nuove concentrazioni, ricalcoliamo il pH,



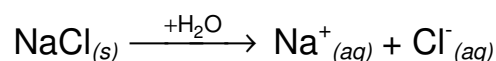
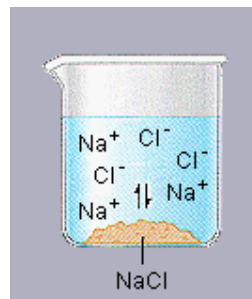
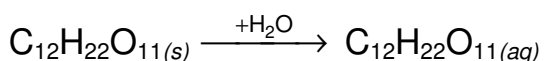
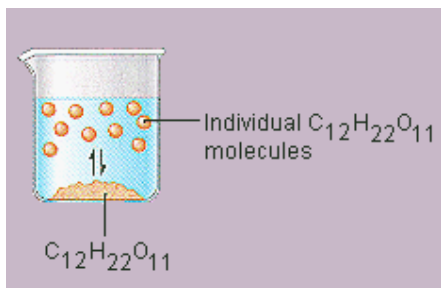
$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.495+x)(x)}{(0.505-x)}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.79 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pH} = 4.746 \rightarrow \Delta \text{pH} = 0.011.$$

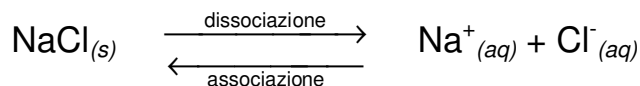
- *Un tampone a più alta concentrazione "tampona" più efficacemente.*
- Poichè l'efficacia di un tampone permane fino alla scomparsa di uno dei due componenti, *un tampone a più alta concentrazione è in grado di "tamponare" maggiori quantità di acidi e basi*

SOLUBILITA' ED EQUILIBRI DI PRECIPITAZIONE

Quando i solidi si sciolgono in acqua, essi forniscono le “particelle elementari” di cui sono formati. Quindi *solidi molecolari si sciolgono per dare molecole*, mentre *solidi ionici si sciolgono e si dissociano per dare ioni*:



Se continuiamo ad aggiungere solido alla soluzione raggiungiamo un punto in cui ogni nuova aggiunta non porta ad una solubilizzazione. La soluzione è *satura* perché contiene la massima concentrazione di ioni che può esistere con il sale solido. Si instaura un equilibrio dinamico tra la dissociazione e l'associazione



solubilità: quantità di solido da aggiungere ad un certo volume di solvente per dare una soluzione satura.

Un composto è:

- *solubile* se si scioglie per dare una soluzione di concentrazione $> 0.1 \text{ M}$.
- *insolubile* se si scioglie per dare una soluzione di concentrazione $< 0.001 \text{ M}$.
- *parzialmente solubile* se si scioglie per dare una soluzione di concentrazione compresa tra i due precedenti estremi.

Per un sale insolubile $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

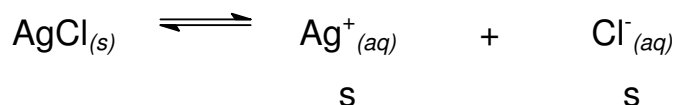
$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \Rightarrow K \times [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{ps}$$

Il prodotto delle concentrazioni all'equilibrio degli ioni in cui si dissocia un sale, elevate al proprio coeff. stechiometrico, è costante \rightarrow **prodotto di solubilità** K_{ps} .

Quando il prodotto delle concentrazioni degli ioni in soluzione, elevate al proprio coeff. stechiometrico, eguaglia o supera il valore del K_{ps} il sale precipita.

Solubilità e K_{ps}

Se s moli di AgCl si sciolgono:

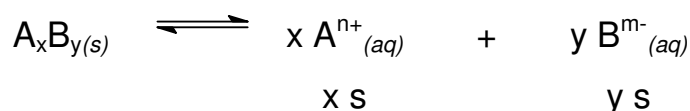


$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (s) = s^2$$

La solubilità s (in mol/l) del sale AgCl sarà quindi:

$$s = \sqrt{K_{ps}}$$

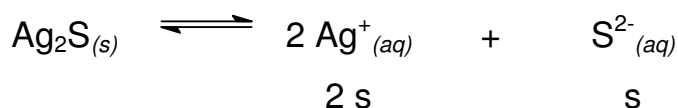
Per un generico sale di stechiometria A_xB_y



$$K_{ps} = [\text{A}^{n+}]^x [\text{B}^{m-}]^y = (x s)^x (y s)^y = x^x y^y s^{x+y}$$

$$s = \sqrt[x+y]{\frac{K_{ps}}{x^x y^y}}$$

Calcolare la solubilità del sale Ag_2S ($K_{ps} = 6.3 \times 10^{-50}$)



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2 s)^2 (s) = 2^2 s^{2+1} = 4 s^3$$

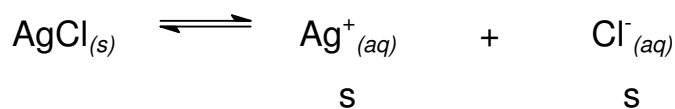
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 2.5 \times 10^{-17} \text{ M}$$

Attenzione: si può confrontare direttamente la solubilità dei sali per decidere chi è più o meno solubile, ma non si possono confrontare direttamente i valori dei K_{ps} .

Effetto dello ione comune

La solubilità di un sale può essere modificata per *effetto dello ione comune*.

La solubilità del sale AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) in acqua pura sarà:

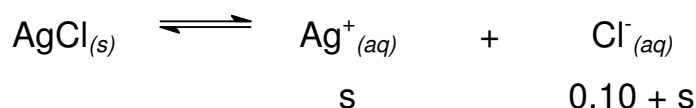


$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (s) = s^2$$

$$s = \sqrt{K_{ps}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Se sciogliamo in soluzione una certa quantità di un altro cloruro solubile, per esempio NaCl, l'equilibrio di dissociazione retrocede e la solubilità diminuisce.

In presenza di una concentrazione 0.10 M di NaCl, la solubilità del sale AgCl diventerà:



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (s) (0.10 + s) \approx 0.10 s$$

$$s \approx \frac{K_{ps}}{0.10} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ M}$$

circa quattro ordini di grandezza inferiore!

Un effetto simile può essere sfruttato per aumentare la solubilità di un sale:



Se acidifichiamo la soluzione contenente il carbonato:

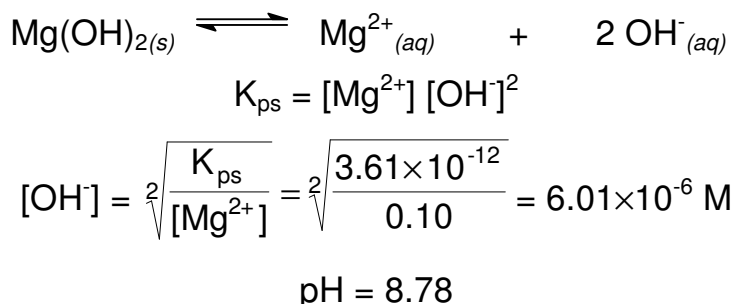
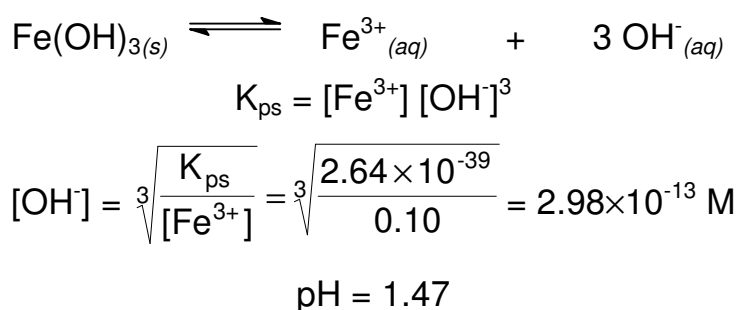


Il gas CO_2 che si forma si allontana dall'ambiente di reazione. Di conseguenza l'equilibrio di dissociazione del carbonato viene ad essere spostato verso destra.

Precipitazione frazionata

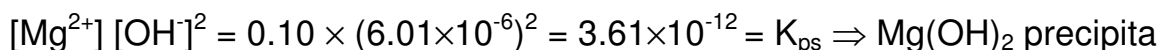
Abbiamo detto che quando il prodotto delle concentrazioni degli ioni in soluzione, elevate al proprio coefficiente stechiometrico, eguaglia o supera il valore del prodotto di solubilità il sale precipita. E' possibile quindi sfruttare la diversa solubilità dei sali per separare miscele di ioni.

Supponiamo di avere in soluzione degli ioni Fe^{3+} e Mg^{2+} in concentrazione 0.10 M. I rispettivi idrossidi sono piuttosto insolubili $\text{Fe}(\text{OH})_3$ $K_{\text{ps}} = 2.64 \times 10^{-39}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $K_{\text{ps}} = 3.61 \times 10^{-12}$. Quale concentrazione di ioni OH^- sarà necessaria per la loro precipitazione?



A parità di concentrazione, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita a pH 1.47 (è un idrossido estremamente insolubile per cui necessita di una bassissima concentrazione di ioni OH^- per precipitare), mentre a questo valore di pH $\text{Mg}(\text{OH})_2$ resta in soluzione.

$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 0.10 \times (2.98 \times 10^{-13})^2 = 8.88 \times 10^{-27} < K_{\text{ps}} \Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ non precipita
Esso necessita di una concentrazione più alta di ioni OH^- e pertanto precipita solo a pH 8.78



Appendice A: NOMENCLATURA CHIMICA

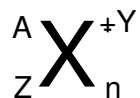
Le regole che verranno qui di seguito esposte sono il risultato di un compromesso tra le regole IUPAC del 1971 e la nomenclatura tradizionale.

- 1) Gli elementi si distinguono in METALLI e NON METALLI, in base alla loro elettronegatività, rispettivamente bassa ed elevata. A volte gli elementi *borderline* (a cavallo cioè della linea spezzata che, nella tavola periodica, divide metalli da non metalli) si definiscono METALLOIDI o SEMIMETALLI (B, Si/Ge, As/Sb, Te/Po, At).

- 2) Valgono i seguenti nomi collettivi:

metalli alcalini:	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	(gruppo 1)
metalli alcalino-terrosi:	(Mg), Ca, Sr, Ba, Ra	(gruppo 2)
calcogeni:	O, S, Se, Te, Po	(gruppo 16)
alogeni:	F, Cl, Br, I, At	(gruppo 17)
gas nobili (inerti):	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	(gruppo 18)
lantanoidi (lantanidi)	elementi dal La (lantanio) al Lu (lutezio)	
attinoidi (attinidi):	elementi dal Ac (attinio) al 103 compreso	
elementi transuranici:	elementi con numero atomico superiore a 92	
metalli di transizione:	elementi che hanno orbitali d in via di riempimento (3 serie di 10 elementi)	

- 3) Il numero di massa A, il numero atomico Z, il numero di atomi n nella formula e la carica ionica $\pm Y$ di un dato elemento X si indicano:



- 3b) In una formula chimica l'ordine di scrittura dei più comuni simboli chimici è il seguente:

B, Si, C, P, N, H, S, I, Br, Cl, O, F.

Cationi (ioni positivi)

- 4) I cationi monoatomici assumono il nome dell'elemento corrispondente con l'indicazione del numero di ossidazione (è sottinteso essere positivo)

Cu^+	ione rame (uno)	(nome antico: ione rameoso)
Cu^{++}	ione rame (due)	(nome antico: ione rameico)
Fe^{++}	ione ferro (due)	(nome antico: ione ferroso)
Fe^{+++}	ione ferro (tre)	(nome antico: ione ferrico)

- 5) Per cationi poliatomici ottenuti per addizione di un protone i nomi si formano per aggiunta del suffisso -ONIO alla radice della molecola corrispondente.

NH_3	ammoniaca	\Rightarrow	NH_4^+	ione ammonio
---------------	-----------	---------------	-----------------	--------------

Composti binari

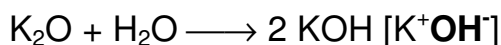
- 6) **Composti binari con l'ossigeno.**

Tutti i composti binari con l'ossigeno vengono detti *ossidi* (X_mO_n).

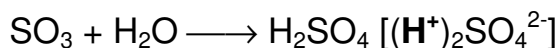
Per indicare i rapporti stechiometrici, quando siano possibili più composti binari, si usano i prefissi numerali greci (mono, di, tri, tetra, penta...)

<i>ossidi ionici (ossidi): basici</i>		<i>ossidi covalenti (anidridi): acidi</i>	
K_2O	ossido di potassio	SO_2	diossido di zolfo (anidride solforosa)
CaO	ossido di calcio	SO_3	triossido di zolfo (anidride solforica)

Ossidi basici (tipicamente gli ossidi dei metalli) *in acqua danno gli idrossidi*



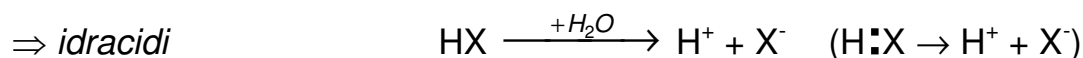
Ossidi acidi (tipicamente gli ossidi dei non metalli) *in acqua danno gli acidi*



N ₂ O	ossido di diazoto	(protossido di azoto)
NO	ossido di azoto	
N ₂ O ₃	triossido di diazoto	(anidride nitrosa)
NO ₂	diossido di azoto	(ipoazotide o anidride nitroso nitrica)
N ₂ O ₄	tetrossido di diazoto	
N ₂ O ₅	pentossido di diazoto	(anidride nitrica)
P ₄ O ₆	esaossido di tetrafosforo	(anidride fosforosa)
P ₄ O ₁₀	decaossido di tetrafosforo	(anidride fosforica)
FeO	ossido di ferro	
Fe ₂ O ₃	triossido di diferro	(sesquiossido di ferro, ematite)

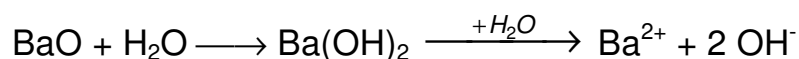
7) **Composti binari con l'idrogeno.**

Se i non metalli formano con l'idrogeno composti binari aventi proprietà acide



<i>acido (HX)</i>		<i>ione relativo (X⁻)</i>	
HF	acido fluoridrico	F ⁻	fluoruro
HCl	acido cloridrico	Cl ⁻	cloruro
HBr	acido bromidrico	Br ⁻	bromuro
HI	acido iodidrico	I ⁻	ioduro
HCN	acido cianidrico	CN ⁻	cianuro
H ₂ S	acido solfidrico	HS ⁻	idrogenosolfuro
		S ²⁻	solfuro
H ₂ O	acqua	OH ⁻	idrossido
		O ²⁻	ossido
H ₂ O ₂	perossido di idrogeno	HO ₂ ⁻	idrogenoperossido
		O ₂ ²⁻	perossido

8) **Composti ternari: metallo + O + H = idrossidi.**



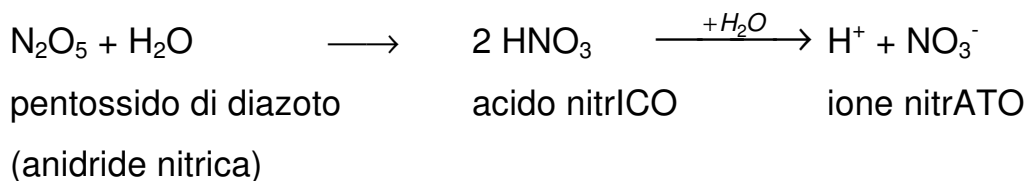
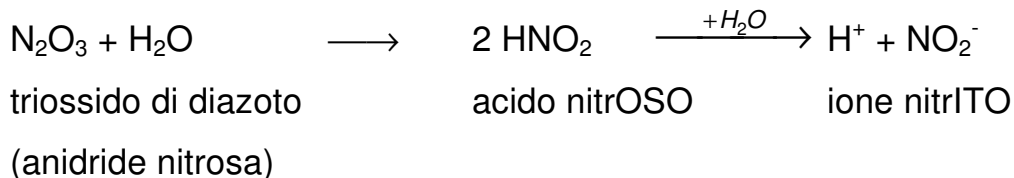
ossido di bario \longrightarrow idrossido di bario \longrightarrow ione bario + ione idrossido

9) **Composti ternari: H + non metallo + O= ossiacido.**

Si utilizza un ordine di scrittura particolare, ovvero H, non metallo, O.

Anche se non corrisponde alla nomenclatura IUPAC, si usano i suffissi -ICO ed -OSO per indicare i due possibili stati di ossidazione del non metallo centrale rispettivamente alto e basso. Gli anioni corrispondenti hanno suffissi -ATO e -ITO.

ossido acido + H₂O → ossiacido → ione idrogeno + anione



Per quattro stati di ossidazione, usiamo i prefissi PER- ed IPO- per indicare rispettivamente, lo stato più alto e quello più basso.

H ₃ BO ₃	acido borico	H ₂ S ₂ O ₇	acido disolforico
H ₂ CO ₃	acido carbonico	H ₂ S ₂ O ₈	acido perossodisolforico
H ₄ SiO ₄	acido silicico	H ₂ S ₂ O ₂	acido tiosolforoso
HNO ₂	acido nitroso	H ₂ S ₂ O ₃	acido tiosolforico
HNO ₃	acido nitrico	HClO	acido ipocloroso
H ₃ PO ₂	acido ipofosforoso	HClO ₂	acido cloroso
H ₃ PO ₃	acido fosforoso	HClO ₃	acido clorico
H ₃ PO ₄	acido fosforico	HClO ₄	acido perclorico
H ₄ P ₂ O ₇	acido difosforico	HBrO ₂	acido bromoso
H ₃ AsO ₄	acido arsenico	HBrO ₃	acido bromico
H ₂ SO ₃	acido solforoso	HBrO ₄	acido perbromico
H ₂ SO ₄	acido solforico	HIO	acido ipoiodoso
H ₂ S ₂ O ₅	acido disolforoso	HIO ₃	acido iodico
		HIO ₄	acido periodico

Sali

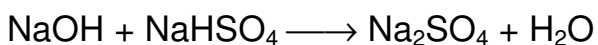
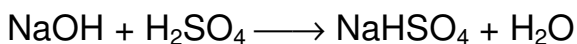
Sono derivati dalla reazione di un idrossido con un acido



- 10) Si indica, nella formula, prima il catione e poi l'anione. Al contrario, si legge prima l'anione e poi il catione preceduto da "di".

FeCl_2	cloruro di ferro (due)	cloruro ferroso
FeCl_3	cloruro di ferro (tre)	cloruro ferrico
Na_2SO_4	solfato di sodio	
Na_2S	solfuro di sodio	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	nitrato di calcio	
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	perclorato di alluminio	

- 11) Gli anioni derivati da acidi poliprotici possono ancora contenere parte degli idrogenioni, se non completamente salificati. Si indica questo sale aggiungendo il prefisso IDROGENO- al nome.



NaHCO_3	idrogenocarbonato di sodio (bicarbonato di sodio)
NaH_2PO_4	diidrogenofosfato di sodio
Na_2HPO_4	idrogenofosfato di sodio
Na_2HPO_3	idrogenofosfito di sodio
NaHSO_4	idrogenosolfato di sodio

- 12) Se l'acido è salificato con due metalli diversi, ottenendo un *sale doppio*.

