

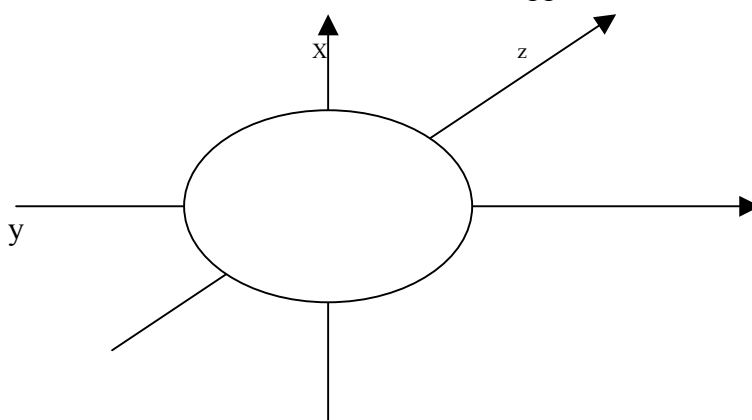
## LEGAMI E STRUTTURA MOLECOLARE

### Gli orbitali atomici

Un orbitale atomico è una regione dello spazio attorno al nucleo in cui esiste una elevata, probabilità di trovare un elettrone

Questa ha una data energia designata : (a) dal livello energetico principale (numero quantico )  $n$  correlato alla dimensione dell' orbitale (b) ,dal livello energetico principale (c) dal numero di orbitali con uguale energia (degeneri)che differiscono per il loro orientamento spaziale e che sono posseduti da ogni sottolivello tranne che da (s) dallo spin elettronico indicato con  $\uparrow$   $\downarrow$

L' orbitale s e' una sfera che circola il nucleo come appare trasversale nella figura



Un orbitale p consta ,invece di due lobi sferici che si toccano ai lati opposti dell nucleo .I tre orbitali di questo tipo vengono indicati con  $p_x, p_y, p_z$ . In quanto orientati rispettivamente secondo i tre assi (x,y,z) non vi è in essi alcuna probabilità di trovare un elettrone in corrispondenza dal nucleo e questo viene chiamato punto nodale

Le regioni di un orbitale separate da un nodo rispettivamente segno +e – segno Che non e' per nulla associato alla carica elettrica o ionica

Per distribuire gli elettroni negli orbitali si ricorre a tre principi

- 1) Principio di Aufbau: Gli orbitali sono occupati in ordine di energia crescente  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d$
- 2) Principio di Pauli: Non più di due elettroni possono occupare un orbitale e solo se hanno spin opposti
- 3) Regola di Hund Prima dell' appaiamento in ogni orbitale di uguale energia viene posto, un elettrone per cui gli elettroni vengono ad avere spin paralleli (sostanze con elettroni spaiati sono dette paramagnetiche cioè sono verso un campo magnetico )

### Elettronegatività e polarità:

La tendenza relativa che un atomo legato in una molecola ha di attrarre elettroni si esprime con il termine elettronegativo

Quanto maggiore e' questa ultima tanto più efficientemente l'atomo attrae e trattiene degli elettroni.

Un legame formato da atomi con elettronegatività diverse e' detto polare

Tra atomi che hanno invece una differenza molto lieve quella nella loro elettro-

negativita esiste un legame covalente non polare. Sono riportate qui sotto alcune elettronegativita relative

$F(4,0) > O > Cl, N > Br > S, C, I > H$

L'elemento piu elettronegativo di un legame covalente ha una carica relativamente negativa mentre il meno elettronegativo ha una carica positiva .

I simboli  $\delta^+$  e  $\delta^-$  rappresentano queste cariche (polarita del legame)

### Le forze intermolecolari di Vander waals

a) L'interazione dipolo - dipolo: E' il risultato di una attrazione che l'estremita  $+\delta$  di una molecola polare ha per estremita  $-\delta$  di una molecola polare

b) Legame di idrogeno  $X-H$  e  $Y$  possono essere uniti da un ponte cosi:  
 $X-H \cdots Y$  Se  $Y$  e  $X$  sono atomi piccoli con una elevata elettronegativita . I legami a idrogeno sono presenti anche all'interno di molecole

### Forze di london

Gli elementi di una molecola apolare possono provocare momentaneamente un squilibrio nella distribuzione delle cariche nelle molecole

Inducendo cosi un temporaneo momento dipolare , questi dipoli indotti danno luogo a una debole forza di attrazione , quanto piu elevato e' il peso della molecola tanto maggiore e il numero di elettroni e tanto piu intense sono le forze

### L'ordine di attrazione e; il seguente:

Legame di idrogeno >> dipolo-dipolo > forze di london

### teoria della Risonanza e elettroni p delocalizzati

La teoria della risonanza descrive specie per le quali non e' possibile scrivere Una singola struttura elettronica di Lewis. E' il caso ad esempio dell' osido di diazoto  $N_2O$ .



Un confronto tra i due tipi di lunghezze calcolata e osservata mostra che nessuna delle due strutture e' corretta .

Tuttavia esse danno il loro contributo alla descrizione della struttura reale detta, ibrido di risonanza per la quale non e' possibile scrivere una struttura di Lewis



Le linee tratteggiate indicano legame parziale in cui vi sono degli elettroni p delocalizzati in un legame  $\pi$  esteso formatosi per la sovrapposizione su ogni

atomo di un orbitale p il simbolo  $\leftrightarrow$  denota la risonanza e non un equilibrio

L'energia dell'ibrido  $E_i$  e' inferiore all' energia che viene calcolata per una qualsiasi ipotetica struttura contribuente  $E_c$  la differenza tra le due e' l'energia di risonanza (o di delocalizzazione) ,  $E_r$  :

$$E_r = E_o - E_i$$

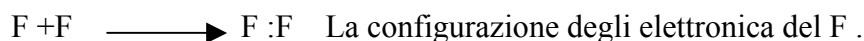
Quanto piu le strutture contribuenti sono simili come energia tanto maggiore e' l'energia di risonanza e tanto minore e' l'assomiglianza che l'ibrido ha con tali strutture . Quanto queste hanno energie dissimili l'ibrido assomiglia moltis-

simo con il più basso livello di energia

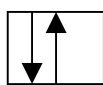
Le strutture in precedenza differiscono solo per la posizione degli elettroni (in nuclei atomici devono avere le stesse posizioni, e devono avere lo stesso numero di elettroni spaiati). Le loro energie relative sono definite dalle seguenti regole:

- 1) le strutture con il massimo numero di elettroni covalenti sono le più stabili tuttavia per gli elementi che appartengono al secondo periodo (C.O.N) si deve osservare la regola dell'ottetto, tranne poche eccezioni con il minimo numero di cariche formali sono le più stabili
- 2) Se tutte le strutture hanno una carica formale quella più stabile (cioè con la più bassa energia), presenta segno - sull'atomo più elettronegativo
- 3) Le strutture con le cariche formali simili su atomi adiacenti hanno un'energia molto elevata
- 4) Le strutture di risonanza con atomi a cui mancano gli elettroni e quindi dotati di carica positiva hanno un'energia molto elevata.

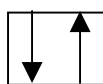
Possiamo rappresentare la formazione della molecola F<sub>2</sub> dai due atomi come segue (si considera come asse di legame)



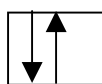
Oppure, considerando per semplicità solo gli orbitali 2s e 2p



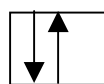
1s



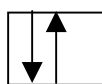
2s



px



py



pz



1s



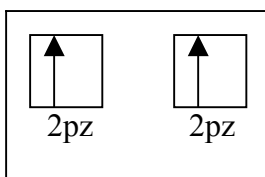
2s



2px



2py



2pz

2pz



2py



2px



2s



1s

F

+

F

La formazione del doppietto elettronico per ciascun atomo, il raggiungimento della configurazione elettronica del gas inerte

In una molecola il legame  $\sigma$  è più forte del legame  $\pi$ , infatti in alcune reazioni organiche di addizione a molecole insature avvengono per rottura del legame  $\pi$  presente nella molecola

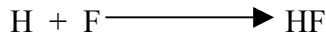
#### Legami covalenti tra atomi di elementi diversi

Anche gli atomi diversi possono unirsi mediante un legame covalente e dare ori-

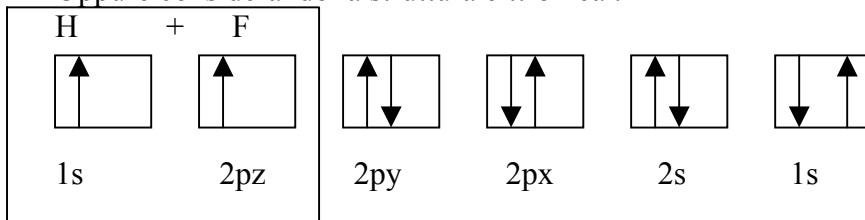
gine così ad una molecola

Consideriamo per esempio l'unione di un'atomo di idrogeno con uno atomo di fluoro che porta alla formazione della molecola eteronucleare HF.

Il processo può essere schemato come:



Oppure considerando la struttura elettronica :



Ibridizzazione esempio:

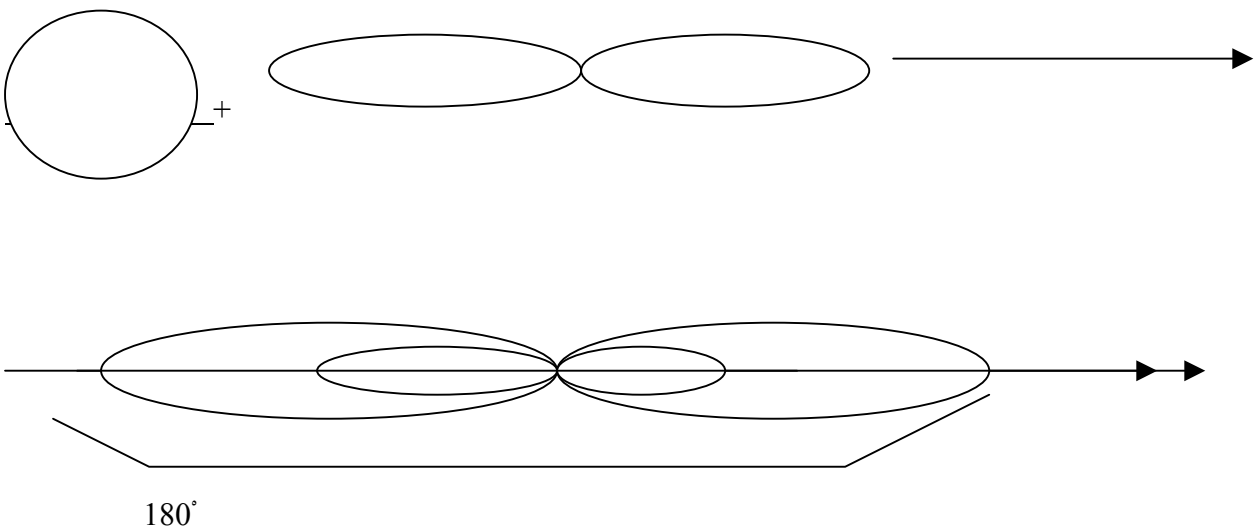
La molecola  $\text{BeF}_2$  è in effetti una molecola lineare con un'angolo di legame  $\text{F}-\text{Be}-\text{F}$  di  $180^\circ$  e con due legami  $\text{Be}-\text{F}$  di uguale forza .

Per spiegare questa discrepanza tra la teoria e dati sperimentali che si nota per molti composti è necessario ammettere che durante la reazione avvenga un processo chiamato ibridizzazione o mescolamento di orbitali puri

Il concetto di orbitale ibrido si basa quindi sulla considerazione che in alcuni processi di formazione di legame gli orbitali atomici subiscono riarrangiamento e modificano la loro funzione d'onda

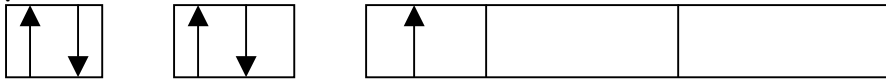
Nell' caso di un orbitale s ed uno p le funzioni d'onda di tali orbitali si combinano in modo da formare due orbitali che sono isoenergetici (degeneri) e che hanno la stessa forma spaziale

La combinazione di un orbitale s ed uno orbitale p viene chiamata ibridizzazione sp ed i due orbitali ibridi vengono indicati come sp.

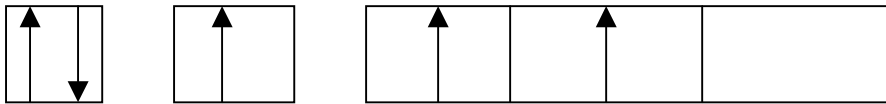


Consideriamo ora la struttura della molecola del trifluoruro di boro, la configurazione elettronica dell' atomo di boro nel suo stato fondamentale e' :

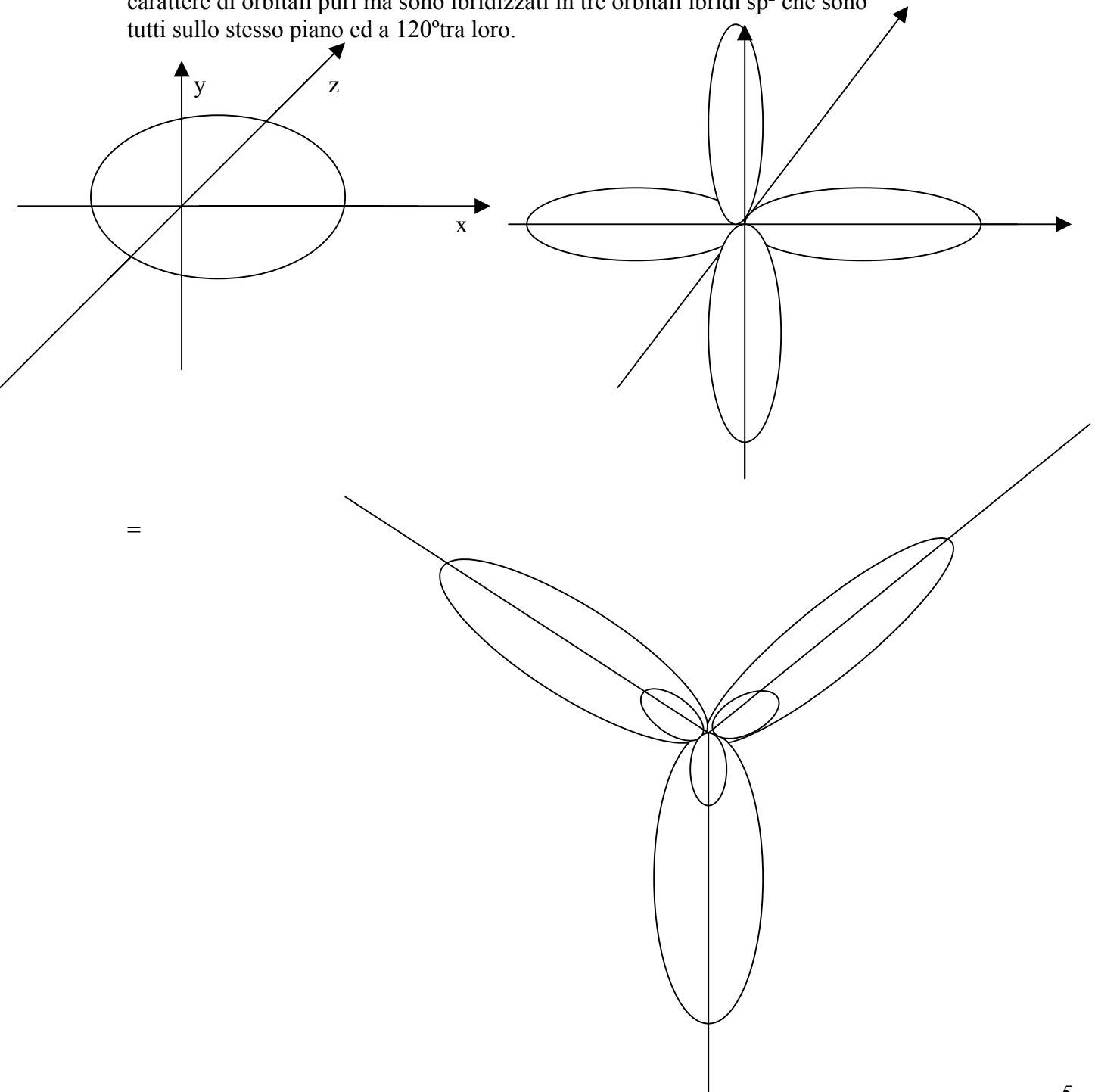
B:



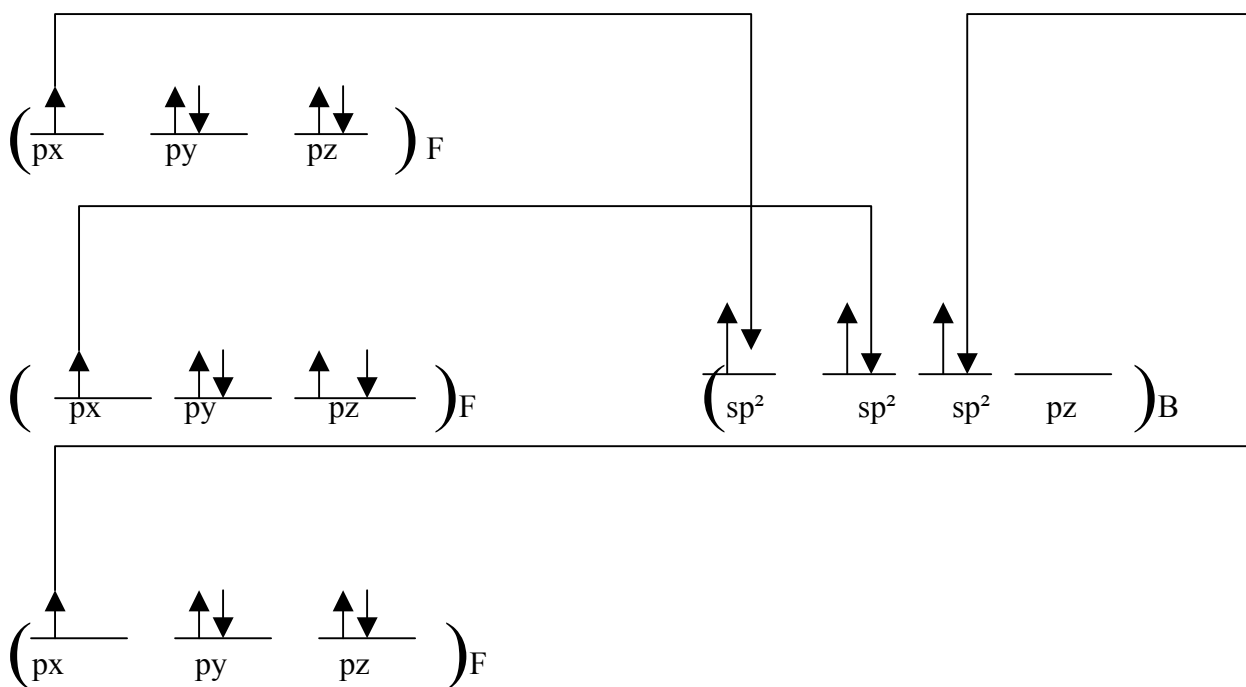
B: Nello stato eccitato,



I tre orbitali isati nella formazione del legame con il fluoro conservano il loro carattere di orbitali puri ma sono ibridizzati in tre orbitali ibridi  $sp^2$  che sono tutti sullo stesso piano ed a  $120^\circ$  tra loro.

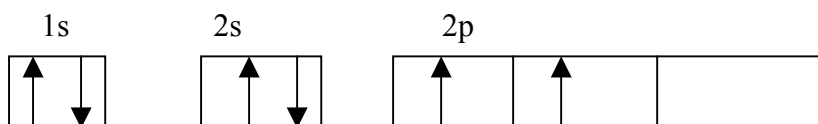


La formazione della molecola BF<sub>3</sub> può essere schematizzata allora come in figura

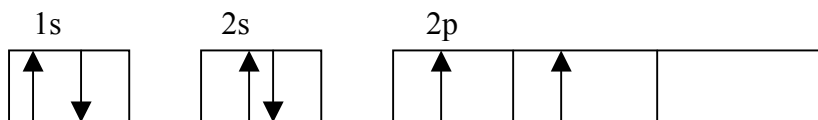


Il carbonio ha due elettroni dispari nel suo stato fondamentale, in uno stato eccitato l'atomo di carbonio può presentare quattro elettroni dispari e formare quindi quattro legami covalenti

Nello stato fondamentale:

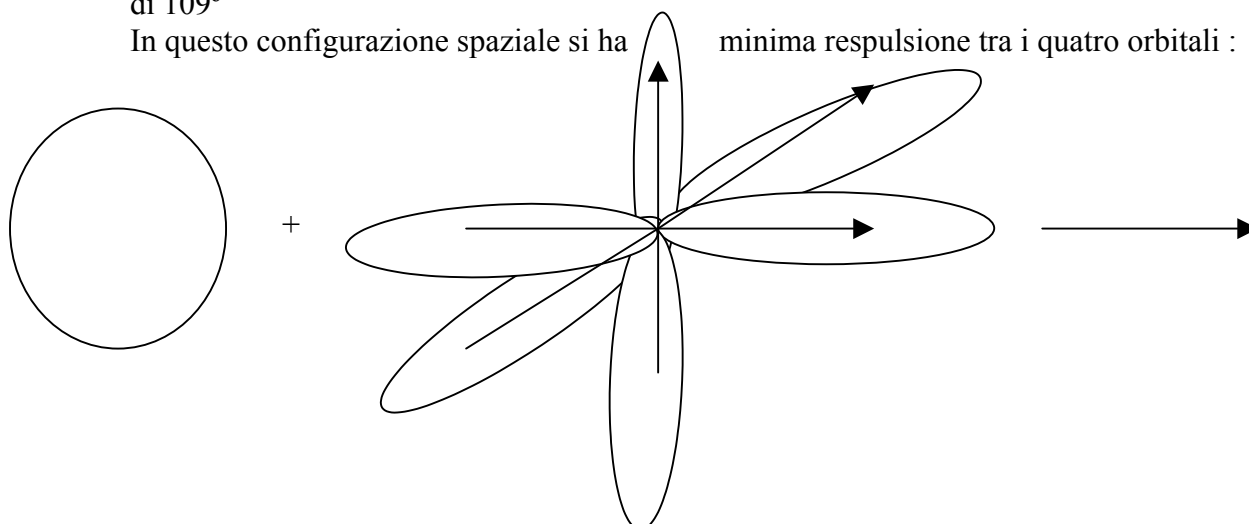


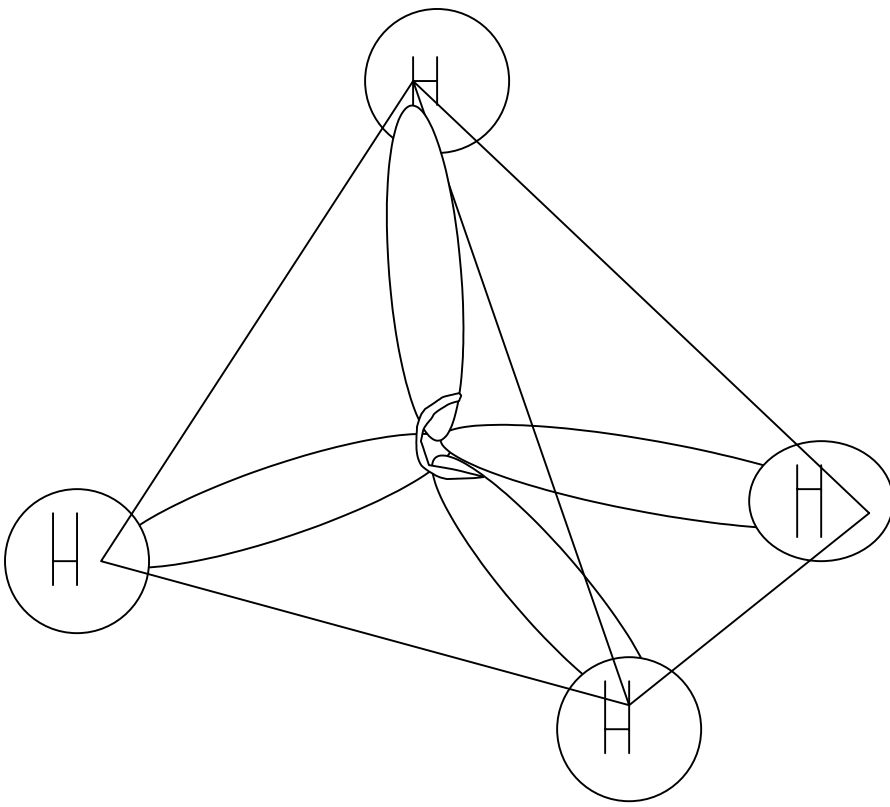
Nello stato eccitato:



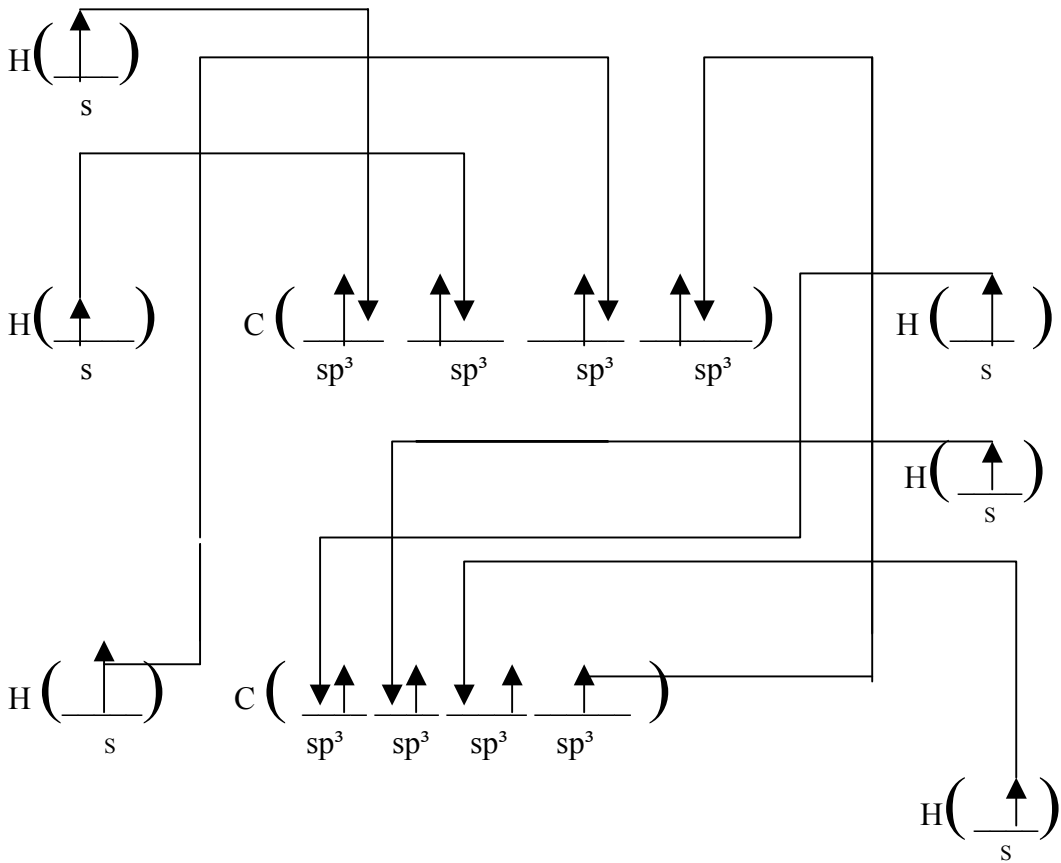
L'orbitale s ed i tre orbitali p ibridizzano dando luogo a quattro orbitali equivalenti sp<sup>3</sup> che sono disposti in configurazione tetraedrica formando quindi angoli di legami di 109°

In questa configurazione spaziale si ha minima repulsione tra i quattro orbitali :





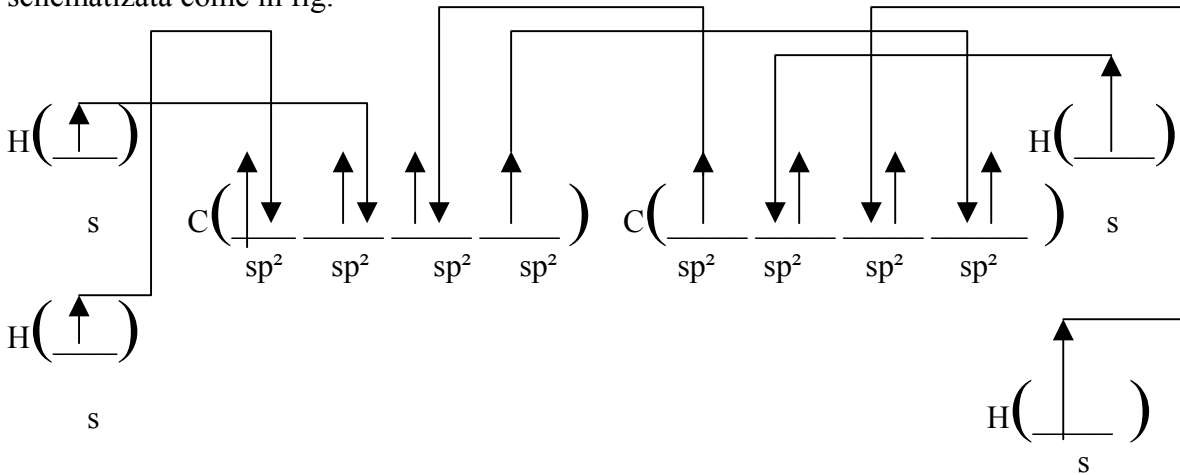
Analogamente si spiega la formazione e la struttura del etano:



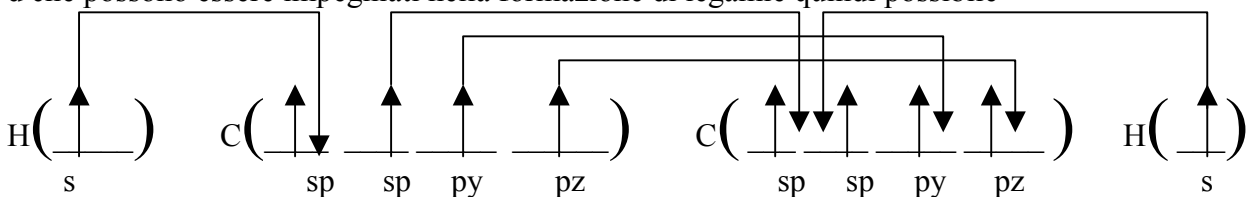
E da notare che considerando gli orbitali ibridi i valori degli angoli di legame previsti dalla teoria siamo in accordo con i risultati sperimentali ( $105^\circ$  per  $\text{H}_2\text{O}$  e  $108^\circ$  per  $\text{NH}_3$ )  
 La molecola dell'etilene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) in essa gli atomi di carbonio si ibridizzano dando tre orbitali  $sp^2$

I due orbitali p puri uno per ogni atomo di carbonio sono disposti ortogonalmente al piano molecolare ed essendo occupati da un solo elettrone

Si sovrappongono dando un orbitale  $\pi$ , la formazione della molecola  $\text{C}_2\text{H}_4$  può essere schematizzata come in fig.



Gli elementi del secondo periodo e dei periodi successivi del sistema periodico hanno orbitali d che possono essere impegnati nella formazione di legami quindi possibile

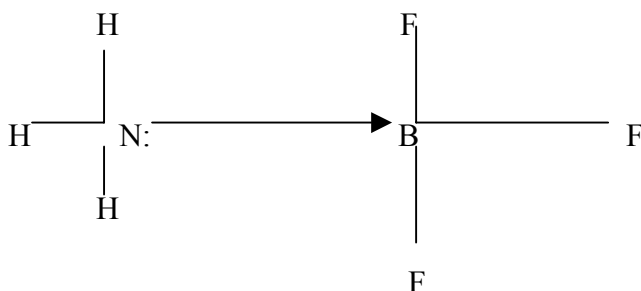


### Legame dativo o di coordinazione

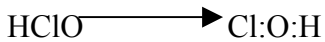
Sappiamo che il legame covalente consiste essenzialmente nella compartecipazione di un doppietto elettronico di un legame tra i due atomi

Evintente perche si possa formare un legame dativo e' necessario che ci sia un atomo (donatore) con un orbitale completamente vuoto

Un legame dativo  $\text{N} \rightarrow \text{B}$  può quindi formarsi per compartecipazione del doppietto elettronico dell'azoto, tra l'azoto ed il boro la reazione può essere rappresentata come in figura:



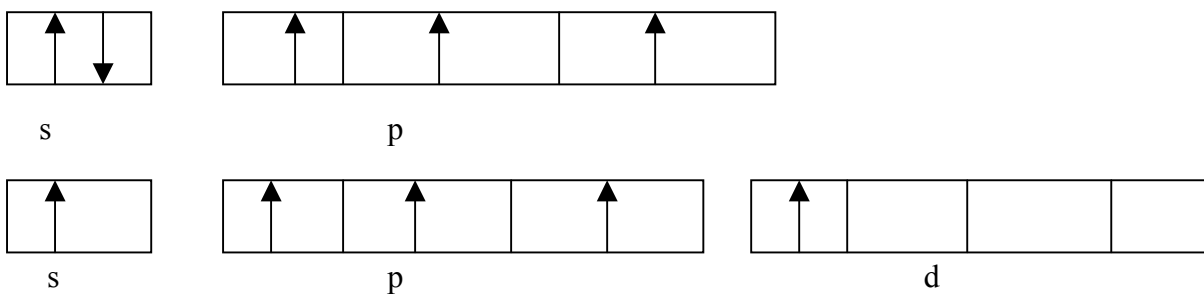
Un altro esempio illustrativo del legame dativo e' rappresentato dall'acido ipoclorico ha una formula elettronica completa :



Molecole con otteto espanso

All' inizio di questo capitolo e' stato detto che la regola dell'otteto non viene sempre rispettata. La molecola  $\text{PCl}_5$  e' stata portata come esempio di molecola in cui tale regola non viene rispettata. Molti altri esempi comunque possibili per gli elementi del terzo periodo e dei successivi del sistema periodico.

Consideriamo per esempio la struttura elettronica del fosforo (numero atomico 15) in base ad essa gli elettroni piu esterni occupano gli orbitali 3s e 3p.



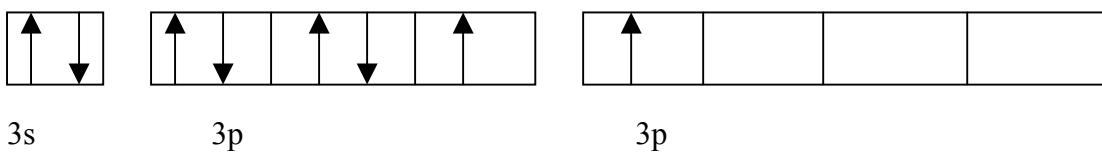
In queste condizioni e' possibile la formazione di 5 legami covalenti (quindi 10 elettroni per il Fosforo) come si vede il processo si riconduce completamente a quanto visto riguarda il bilancio energetico sia per la disposizione spaziale.

Infatti nel caso considerato si ha formazione di cinque ibridi  $sp^3d$  equivalenti per puntano verso i vertici di una bipyramide trigonale.

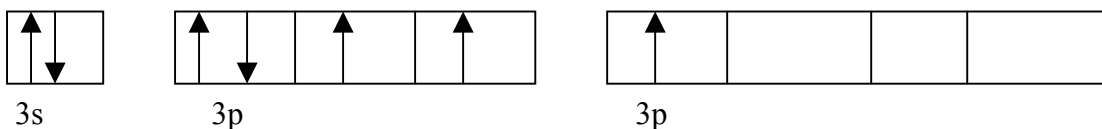
Analogamente diverso comportamento del cloro rispetto al primo elemento del gruppo cioe' il fluoro e' dovuto alla possibilita che si ha in questo caso di passare dallo stato fondamentale in cui lo stato eccitato in cui sono presenti elementi negli orbitali d.

Stato fondamentale

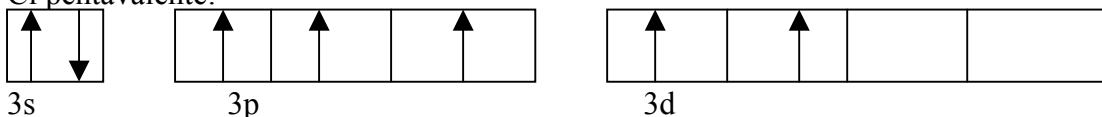
Cl monovalente:



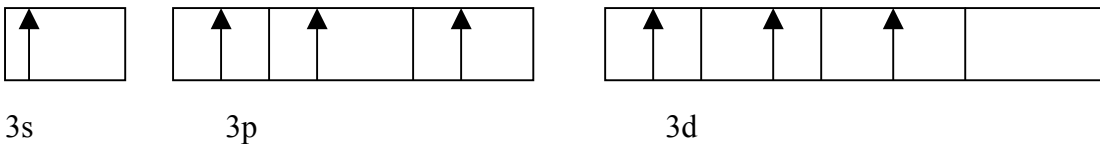
Cl trivalente:



Cl pentavalente:



Cl eptavalent:



### Reazioni chimiche

Nozioni preliminari: Tutti i corpi sono conosciuti da particelle, quali atomi, molecole, ioni. Questi ultimi sono atomi o gruppi di atomi che per perdita o aggiunta di elettroni presentano una carica elettrica intera per esempio gli ioni  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{3+}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

Il peso atomico o meglio massa atomica di un elemento viene misurata in unità di massa atomica definita come 1/12 della massa dell'isotopo  $^{12}\text{C}$  del carbonio corrispondente circa a  $1,66 \times 10^{-24}$  gr.

Per esempio il peso atomico di ossigeno è 15,999 vuol dire che:

$$\frac{\text{Massa di 1 atomo d'ossigeno}}{\text{Massa di 1 atomo d'ossigeno}} \times 12 = 15,999$$

### Mole e peso molare

La massa in grammi di una qualsiasi sostanza numericamente pari al peso atomico o molare definisce la mole.

La mole è unità fondamentale del sistema internazionale simbolo [mol] e definisce l'unità di quantità di materia si riferisce indistintamente ad atomi, molecole, ioni e altre particelle che debbono essere perciò precisate.

Il peso (o meglio la massa) di una mole definisce il peso molare (si simbolo PM) e ha le dimensioni [ massa / mole ]

Così la massa molare di C è 12,011 gr/mol e quella di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è 98,083 gr/mol.

Esempio: Ma quanti atomi (o molecole o altre particelle) sono contenute in una mole?

Prediamo ad esempio l'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ricordando la definizione di peso molecolare, e l'unità di massa atomica:

$$98,083 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ gr} = 1,6282 \times 10^{-22} \text{ gr}$$

massa di una molecola di una molecola di  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$\frac{98,083 \text{ gr / mole } \text{H}_2\text{SO}_4}{1,6282 \times 10^{-22} \text{ gr/mole di } \text{H}_2\text{SO}_4} = 6,024 \times 10^{23} \text{ molecole di } \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{mole di } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Analogamente per il carbonio si ha

$$12,011 \times 1,66 \times 10^{-24} = 1,9938 \times 10^{-23} \text{ gr}$$

massa di un atomo di carbonio C

$$\frac{12,011 \text{ gr /mole di C}}{1,9938 \times 10^{-23} \text{ gr/atomo di C}} = 6,024 \times 10^{23}$$

## Composizione centesimale

Con l'analisi elementare di una qualsiasi sostanza, si determina il contenuto percentuale dei vari elementi che la costituiscono

Per esempio consideriamo una sostanza pura che all'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

Ca 36,113%

Cl 63,887% e si voglia ricavare la formula chimica della sostanza, dalla tabella 1 si ricava

Ca = 40,08 gr/mole

Cl = 35,453 gr/mole

In 100 gr di sostanza si hanno 36,113 gr di Ca e 63,887 gr di Cl a cui corrispondono rispettivamente

$$\frac{36,113 \text{ gr}}{40,08 \text{ gr/mol}} = 0,9010 \text{ mole di Ca}$$

$$\frac{63,887 \text{ gr}}{35,453 \text{ gr/mole}} = 1,8020 \text{ mole di Cl}$$

Dividendo questi due valori per il più piccolo di essi cioè : 0,9010 si ottiene

$$\frac{1,8020}{0,9010} = 2,000 \quad , \quad \frac{0,9010}{0,9010} = 1,000$$

cioè ci sono 2 mole di Cl per 1 mole di Ca

Per cui la formula più semplice che esprime la composizione della sostanza detta formula e'  $\text{CaCl}_2$  la formula minima indica soltanto gli elementi e il rapporto in cui essi sono presenti nella sostanza in esame

Conoscendo il peso molare si può risalire alla formula bruta molecolare che è un multiplo della formula minima cioè : formula bruta molecolare = ( formula minima )  $\times n$  , con n numero intero positivo .

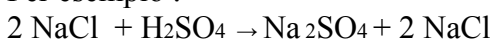
Nel nostro caso il peso molecolare del cloruro di calcio è 110,986 gr/mole calcolando il peso molare per la formula minima trovata si ha lo stesso valore per cui  $n = 1$  cioè la formula minima, coincide con quella bruta .

## Reazioni chimiche

Premessa: Si dice reazione chimica quel processo di trasformazione della materia in cui delle sostanze chimiche si trasformano in altre .

Le trasformazioni di un elemento chimico in un altro o in un isotopo sono dette reazioni nucleari e non rientrano tra le reazioni chimiche le sostanze di partenza sono reagenti e quelle ottenute sono reagenti e quelle ottenute sono dette prodotti.

Per esempio :

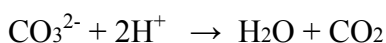


I numeri interi o frazionari molarli posti a sinistra delle formule dei composti ( nel esempio il 2 posto davanti a NaCl e 2HCl ) sono detti coefficienti stechiometrici e dipendono dal rapporto di combinazione in moli tra NaCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e' 2:1.

Per scrivere correttamente una reazione chimica bisogna conoscere tutti reagenti che vi, prendono parte a tutti i prodotti che si formano inoltre bisogna bilanciare le masse assegnando ai vari composti gli opportuni coefficienti stechiometrici in modo tale che il numero di atomi di ciascun elemento sia uguale sia a sinistra che a destra della freccia .

Per scrivere correttamente una reazione in forma ionica bisogna verificare oltre al bilancio delle masse il bilancio delle cariche quest' ultimo e' verificato quando la somma algebrica , delle cariche a destra ed a sinistra della freccia coincide

Per esempio:



Nel nostro esempio abbiamo :

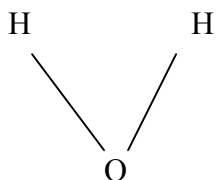
a sinistra : (-2) + (+2)= 0

Per quanto riguarda il bilancio delle cariche e delle masse , le reazioni si possono dividere in reazioni acido – base e in reazioni di ossiduriduzione .

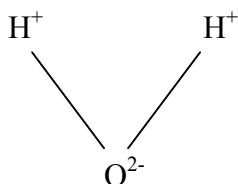
### Numero di ossidazione

Il numero di ossidazione di un elemento in un composto esprime la carica elettrica assunta dall' elemento in questione qualora si attribuiscono i doppietti elettronici di legame all'atomo piu elettronegativo .

Per esempio la molecola dell' acqua:



In cui l' ossigeno e' piu elettronegativo dell'idrogeno attribuendo i doppietti di legame l'ossigeno si ha :



Come si vede l'atomo di idrogeno con questa ripartizione artificiosa degli elettroni perde un elettrone per cui la sua carica elettrica  $\pm 1$ .

All 'ossigeno che e' piu elettronegativo vengono attribuiti gli elettroni del legame e assume una configurazione con 8 elettroni ( quattro doppietti ) nell' ultimo strato cioe due elettroni in piu della configurazione corrispondente all'atomo neutro per cui la carica elettrica attribuita e' -2

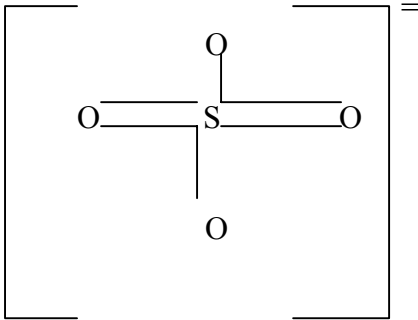
In ogni caso la somma algebrica delle cariche elettriche ( numero di ossidazione ) cosi attribuite deve essere uguale a quella del composto esaminato.

In questo caso si e' esaminata una molecola neutra ( H<sub>2</sub>O) infatti sommando algebricamente i numeri d'ossidazione attribuiti si ottiene .

$$2(+1) + (-2) = 0$$

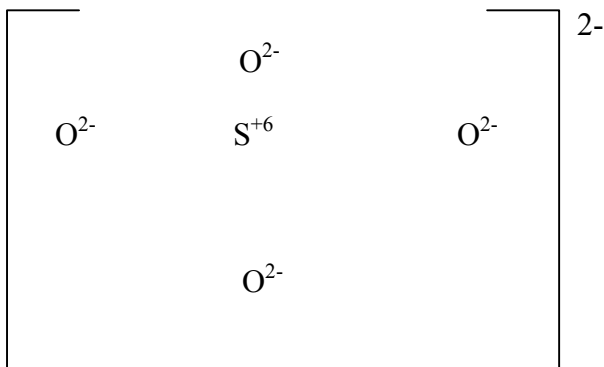
Cio permette di verificare l'esattezza della procedura adottata .

Consideriamo un altro composto l'ione solfato :



O brevemente SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Tra zolfo e ossigeno il piu elettronegativo il piu elettronegativo e' questo ultimo e attribuendo gli elettroni di legame si ha :



In seguito a cio ,tutti gli atomi di ossigeno presenti nello ione assumono una configurazione a 8 elettroni esterni due in piu dell'atomo neutro per cui il numero di ossidazione e' 2.

### Acidi e basi

Gli acidi venivano dapprima riconosciuti empiricamente dalla loro sapore dalla che venivano a formare sali per reazione con alcali e a colorare alcune sostanze vegetali .

Il primo tentativo di dare una definizione di acido si deve a Lavoisier , che pensava che il costituente essenziale degli acidi fosse l'ossigeno che significa appunto generatore di acido succesivamente nel 1810 Dary ha dimostrato che l'acido cloridrico (HCl) le cui proprieta acide erano ben note non contiene ossigeno, e propose che fosse l'ossigeno il costituente essenziale degli acidi .

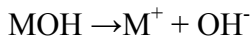
E' merito di Arhenius aveva formulato nel 1887 una prima ipotesi per spiegare sia alcune sostanze.

Cioè la proprietà di condurre l'elettricità che presentano alcune soluzioni, la teoria di Arrhenius ammette che in soluzione acquosa gli elettroliti siano parzialmente dissociati in particelle cariche di elettricità cioè in ioni.

Un acido è appunto una sostanza capace di originare in soluzione acquosa ioni di idrogeno. In accordo all'equazione



Ed una base MOH una sostanza che si dissocia dando ioni  $M^+$  e  $OH^-$  secondo la reazione:



### Teoria di Brøsted e Lowry

Secondo questa teoria, proposta indipendentemente da Brøsted e Lowry un acido è una sostanza capace di dare protoni  $H^+$  ad un'altra sostanza che gli accetta.

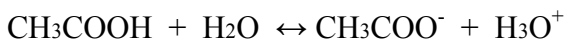
Base è una sostanza capace di accettare i protoni dall'acido ( $H^+$ ).

Questa teoria si basa sul fatto che il protone a causa dell'alto campo elettrico che genera per le sue piccole dimensioni in soluzione o non acquosa non esiste mai isolato ma sempre legato a qualche specie chimica.

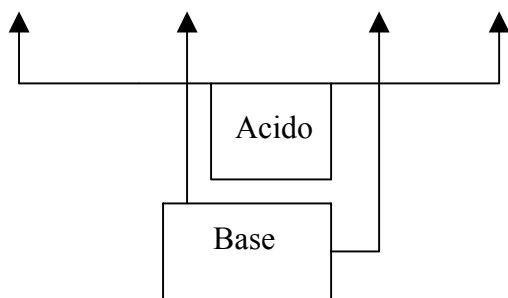
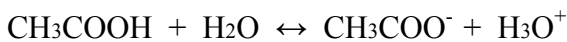
Allora risulta una relazione di interdipendenza tra acido e base che può essere espressa con l'equazione,  $Acido \leftrightarrow Base + H^+$ .

Poiché la relazione scritta è reversibile non è possibile considerare separatamente l'acido e la base anzi essi rappresentano una coppia coniugata ed ogni base ha un acido coniugato.

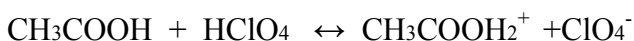
Consideriamo ad esempio l'equilibrio di dissociazione dell'acido acetico in acqua:



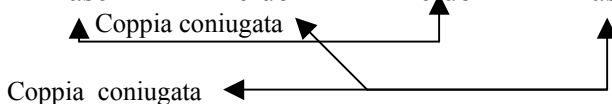
In termini di coppia coniugata acido – base la relazione precedente può essere scritta così:



Un altro aspetto importante della teoria di Brønsted – Lowry è l'aver messo in evidenza che il comportamento da acido o da base di una sostanza dipende dalla natura dell'altra sostanza con cui si realizza il sistema acido – base come visto in precedenza, ad esempio in presenza di acqua, ( $H_2O$ ) si comporta da acido se l'acido acetico, ( $CH_3COOH$ ) viene sciolto in acido perclorico. ( $HClO_4$ ) esso si comporta invece da base ed accetta un protone del acido perclorico:



Base                  Acido                  Acido                  Base



Nel primo caso l'acido acetico ha proprietà acide più forti della sostanza con cui esso realizza il sistema acido – base nel secondo caso ha proprietà acide più deboli dell'acido perclorico .

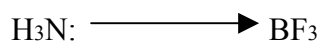
### Acidi e Basi di Lewis

Lewis ha dato una definizione di acido e di base di validità generale in quanto prescinde dalla possibilità di trasferimento di protoni .

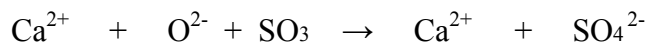
Secondo questa definizione ogni specie chimica capace di accettare una coppia di elettroni è un acido .

Una base è una specie chimica capace di donare un doppietto elettronico .

Allora il  $\text{BF}_3$  in cui il boro ha solo sei elettroni esterni è un acido di Lewis mentre la molecola  $\text{NH}_3$  in cui l'azoto ha un doppietto libero è una base di Lewis ,e la relazione tra  $\text{BF}_3$  e  $\text{NH}_3$  porta come esempio di formazione di un legame covalente dativo e allora una reazione acido-base .



La reazione acido – base tra  $\text{SO}_3$  e  $\text{CaO}$  che dà  $\text{CaSO}_4$  ,si può interpretare secondo la teoria di Lewis nel seguente modo :



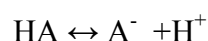
### Forza degli acidi e delle basi

In base a quanto detto trattando la teoria di Bronsted – Lowry è possibile stabilire che quantitativamente di due acidi è più forte quello che cede un maggior numero di protoni alla stessa base che di due basi è più forte quella che accetta un maggior numero di protoni Cercheremo ora di stabilire una misura quantitativa della forza degli acidi e delle basi a tale scopo consideriamo gli equilibri di dissociazione in acqua di diversi acidi o basi deboli ed applicheremo ad essi la legge delle masse .

Evidentemente ci si può chiedere se è possibile applicare agli equilibri tra gli elettroliti , tale legge dato che la carica elettrica degli ioni rappresenta un fattore importante nella interazione fra gli ioni stessi e non esiste nella interazione fra molecole come è il caso di un equilibrio di dissociazione termica .

I dati sperimentali indicano che in soluzione diluita ,quando cioè le distanze tra gli ioni sono sufficientemente grandi l'effetto delle cariche può essere trascurato e la legge di Guldberg e Waade è valido .

Consideriamo per esempio in un volume  $V$  di soluzione una mole di acido  $\text{HA}$  che si dissocia secondo lo schema :



Se  $a$  è il grado di dissociazione il numero di molecole di ogni specie sarà all'equilibrio  $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = a$ , e  $[\text{HA}] = 1-a$  e le concentrazioni saranno rispettivamente

$$[\text{HA}] = (1-a)/V \quad , \quad [\text{A}^-] = [\text{H}^+] = a/V$$

$$K = (a^2/V)^2 / (1-a)/V = a^2 V / (1-a) / V$$

E ricordando che la concentrazione C espressa in mole /lit ,e' l'inverso del volume di soluzione che contiene una mole di sostanza .

$$K = a^2 C / (1-a)$$

Questa relazione esprime la legge di Ostwald e' noto K ,fornisce i valori di a in funzione di C o di V .

Gli elementi plurivalenti ( acidi poliprotici o polibasici e basi poliacide ) .

Si dissociano gradualmente e per ogni grado corrisponde una costante di dissociazione per esempio per l'acido carbonico si ha :



### Consideriamo generali sulla forza degli acidi

Esistono alcune regole empiriche molto ,semplici che permettono di conoscere apriori l'origine di grandezza delle costanti di dissociazione degli acidi ossigenati .

Per gli acidi poliprotici le costanti di dissociazione relative ai diversi stadi della dissociazione differiscono tra loro di un fattore di carica  $10^{-5}$  .Per l'acido fosforico per esempio le tre costanti sono :



$$K_1 = [H^+] [H_2PO_3^-] / [H_3PO_3]$$

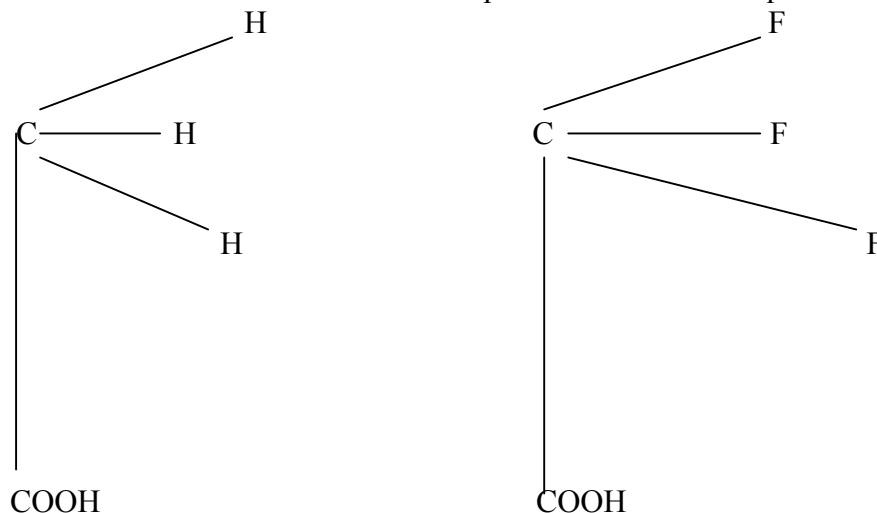


$$K_2 = [H^+] [HPO_3^{2-}] / [H_2PO_3^-]$$



$$K_3 = [H^+] [PO_3^{3-}] / [H_2PO_3^{2-}]$$

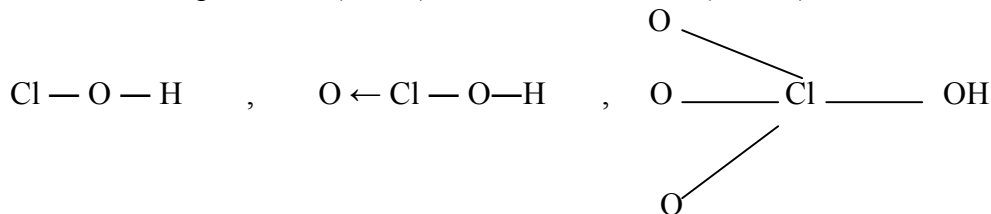
Un raffronto tra l'acido acetico e l'acido trifluoroacetico puo essere istruito in questo senso



La sostituzione degli atomi d'idrogeno con i più elettronegativi atomi di fluoro comporta uno spostamento della carica elettrica negativa verso gli atomi di fluoro (F) di conseguenza anche nel legame O-H diminuisce la densità di carica elettrica e diventa più facile la formazione dello ione  $H^+$ .

L'acido trifluoroacetico è quindi più forte dell'acido acetico e quindi più forte dell'acido acetico. L'acido monofluoroacetico ( $CFH_2COOH$ ), e difluoroacetico ( $CHF_2COOH$ ) sono intermedi come forza tra l'acido acetico e il trifluoroacetico.

Applicando lo stesso ragionamento si può stabilire che l'acido perclorico ( $HClO_4$ ) è più forte come acido dell'acido ipocloroso ( $HClO$ ) o dell'acido cloroso ( $HClO_3$ ).



### Prodotto ionico dell'acqua

L'acqua chimicamente purissima possiede una conducibilità specifica che a  $25^\circ C$  è  $6,2 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$ .

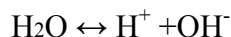
Tale valore di conducibilità anche se molto piccolo indica la presenza di ioni anche se in concentrazione piccola, e quindi del seguente equilibrio di dissociazione



L'acqua può essere considerata come un elettrolita debole che si dissocia come gli acidi e le basi deboli dando ossidrili  $OH^-$  ed ioni  $H_3O^+$ .

Per semplicità in seguito non considereremo nelle soluzioni acquose lo ione idrossonio  $H_3O^+$ , per semplicità non considereremo nelle soluzioni acquose lo ione idrossonio  $H_3O^+$ , ma lo ione  $H^+$  che non altera in alcun modo né il significato né i risultati quantitativi.

Consideriamo cioè l'equilibrio di dissociazione dell'acqua nella forma:



Il grado di dissociazione  $\alpha$  può essere calcolato dalla relazione:  $\alpha = \Lambda / \Lambda^\infty$  ioniche equivalenti a diluizione infinita di  $H^+$  e  $OH^-$ , cioè la conducibilità specifica secondo la relazione:

$$\Lambda = X \cdot 100 / N \quad (N = \text{concentrazione in moli / litro})$$

E poiché  $K_w = [H^+][OH^-] = \alpha C^2$ , dove  $C$  è il numero di moli di acqua in un litro ed è uguale come ora visto a 55,4 si ha:

$$K_w = [2,02 \cdot 10^{-9}]^2 [55,4]^2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Kw prodotto della concentrazione degli ioni ossidrili ed ioni di idrogeno viene definito prodotto ionico dell'acqua a 25 °C ha il valore di  $1 \cdot 10^{-14}$ .

Non si deve confondere Kw con la Kion dell'acqua che è rappresentata in base all'equilibrio.

$$[H^+] [OH^-] / [H_2O] = K_{ion}$$

Ed il cui valore a 25 °C è  $1,8 \cdot 10^{-16}$ , Kw = e' una misura del grado di ionizzazione dell'acqua e la relazione ,

$$K_w = [H^+] [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Che rappresentano la relazione più importante per quanto riguarda la chimica degli elettroliti in soluzione acquosa ha ionizzazione dell'acqua ,produce gli ioni  $H^+$  e  $OH^-$  in egual numero per cui nell'acqua pura a 25 °C

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ gr-ioni /litro}$$

In una soluzione acquosa a 25°C il prodotto tra le concentrazioni degli ioni  $H^+$  ed  $OH^-$  deve risultare sempre uguale a  $10^{-14}$  un aumento della concentrazione idrogenionica procura una diminuzione della concentrazione degli ioni  $OH^-$  e la soluzione da reazione acida e viceversa, un aumento della concentrazione degli ioni  $OH^-$  provoca una diminuzione della ioni  $H^+$  con conseguente reazione alcalina della soluzione si ha :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad \text{condizione di neutralità}$$

$$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-] \quad \text{condizioni di acidità}$$

$$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-] \quad \text{condizione di alcalinità}$$

Dato che risulta scomodo nella pratica l'uso di potenze negative per esprimere la concentrazione idrogenionica o ossidrionica si preferisce esprimere tale grandezza mediante il PH ed il POH cioè il logaritmo decimale cambiato di segno rispettivamente della concentrazione degli ioni  $H^+$  o  $OH^-$  ovvero il logaritmo inverso della concentrazione degli ioni idrogeno o ossidrili si ha cioè'.

$$PH = -\log [H^+] = \log 1 / [H^+] = \text{Colog} [H^+] \quad , \quad [H^+] = 10^{-PH}$$

Analogamente :

$$POH = -\log [OH^-] = \log 1 / [OH^-] = \text{Colog} [OH^-] \quad , \quad [OH^-] = 10^{-POH}$$

Per la condizione di neutralità si ha quindi :

$PH = POH = -\log 10^{-7} = 7$  ,ed analogamente ad un  $PH < 7$  corrisponde una condizione di acidità della soluzione ed ad un  $PH > 7$  una condizione di alcalinità . La relazione diventa cioè' :

$$POH = PH = PK_w = 14 \text{ dove } PK_w = -\log K_w$$

## Idrolisi

Molti sali quando sciolti in acqua oltre al processo di solubilizzazione danno luogo ad una reazione che porta alla formazione di acidi o di basi deboli indissociati .

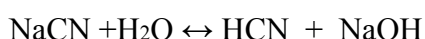
Tale reazione tra le molecole di acqua e gli ioni provenienti dalla dissociazione del sale fa in modo che la soluzione per molti sali risulta alcalina o acida .

Consideriamo la dissociazione dell' acqua :

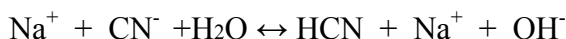


Come visto precedentemente l'acqua chimicamente pura risulta neutra in quanto la concentrazione  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  .

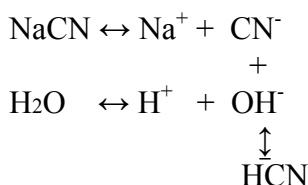
La soluzione acquosa di un sale formato dall'anione di un acido debole e dal catione di una base forte dara quindi reazione basica ,la reazione di idrolisi si puo essere cosi indicata .



O piu esattamente in forma ionica :



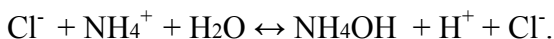
Oppure tenendo conto degli equilibri :



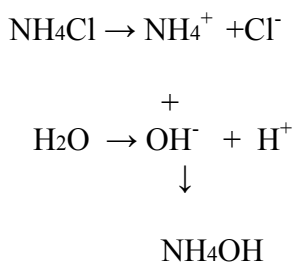
Analogamente nel caso di un sale formato dal catione di una base debole e dall' anione di un acido forte gli ioni positivi della base debole formatisi dalla dissociazione dell' acqua formando la base debole indissociata e facendo aumentare la concentrazione idrogenionica in soluzione risultera quindi in questo caso acida .



In forma ionica si puo scrivere :



E anche tenendo conto degli equilibri :

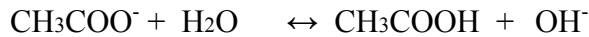


I sali formati da anioni di acidi forti e cationi di basi forti come per esempio NaCl non subiscono idrolisi in quanto gli ioni che si formano per dissociazione del sale ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) non hanno nessuna tendenza a dare molecole di acido o base indissociata per reazione con gli idrogenoioni o ossidrilioni provenienti dall'acqua.

Tali soluzioni risulteranno quindi neutre in quanto in esse l'equilibrio di dissociazione dell'acqua non viene alterata rispetto all'acqua pura.

### Idrolisi di soluzioni acquose di sali formati da anioni di acidi deboli e cationi di basi forti

Consideriamo la reazione acquosa diacetato di sodio.



$K_a$ : e' la costante di dissociazione dell'acido debole, la costante di idrolisi si puo' ottenere tenendo in considerazione la reazione precedente.

$$K_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{OH}^-] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_i C_s}, \quad [\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+], \quad K_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] K_w / [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+]$$

E essendo:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] K_w / [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] = 1 / K_\epsilon, \quad K_i = K_w / K_a.$$

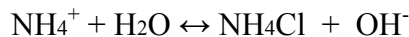
In modo piu' completo allora scritta come:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_w / K_a C_s}.$$

da cui si ha:

$$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \log C_s.$$

Nel caso di:  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$



( $[\text{H}_2\text{O}]$  = la concentrazione e' molto piccola e trascurabile) cioe':

$$K_i = [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+] [\text{H}_2\text{O}], \quad K_i [\text{H}_2\text{O}] = [\text{NH}_4\text{OH}] [\text{H}^+] / [\text{NH}_4^+], \quad K_i = K_w / K_b$$

$$K_i = [\text{H}^+]^2 / C_s \Rightarrow [\text{H}^+]^2 = K_i C_s \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_w / K_b C_s}.$$

Ed anche  $\text{pH} = 7 - 1/2 \log C_s - 1/2 \text{p}K_b$ .

Idrolisi di sali formati di acidi deboli e cationi di basi deboli, il cianuro di ammonio  $[\text{NH}_4\text{CN}]$



$\text{NH}_4^+ + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCN} + \text{NH}_4\text{OH}$ ,  $K = [\text{HCN}] [\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{NH}_4^+] [\text{CN}^-] [\text{H}_2\text{O}]$  e quindi:

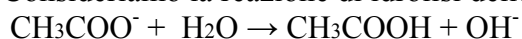
$K_i = K [\text{H}_2\text{O}] = [\text{HCN}] [\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{NH}_4^+] [\text{CN}^-]$  e moltiplicando il numeratore e denominatore per  $[\text{OH}^-] [\text{H}^+]$  si ha:

$$[\text{HCN}] / [\text{H}^+] [\text{CN}^-] [\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{NH}_4^+] [\text{OH}^-] [\text{OH}^-] [\text{H}^+] = K_w / K_a K_b = K_h.$$

### Grado di idrolisi

Il grado di idrolisi rappresenta il valore della frazione di ioni che hanno subito l'idrolisi che hanno cioe' reagito con l'acqua e si puo' ricavare conoscendo  $K_i$  e la concentrazione del sale.

Consideriamo la reazione di idrolisi dello ione acetato.



Se con  $a$  si indica il grado di idrolisi e con  $C_s$  la concentrazione del sale si ha:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = a C_s, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s (1 - a) \quad \text{e quindi,}$$

$$K_i = [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] = a C_s^2 / (1-a) C_s .$$

Trascurando a rispetto a 1 e semplificando si ottiene.

$$K_i = a^2 C_s \Rightarrow a = \sqrt{K_i / C_s} .$$

Il grado di idrolisi di un sale diminuisce quindi con l'aumentare della concentrazione .

Tenendo conto dalla stechiometria della reazione di idrolisi che la quantità di sale che ha subito idrolisi è uguale alla concentrazione di  $\text{H}^+$  o di  $\text{OH}^-$  , si ha per esempio per idrolisi dello ione acetato ,  $a = [\text{OH}^-] / C_s$  .

### Soluzioni tampone

In molte reazioni biologiche naturali e in alcune separazioni qualitative di laboratorio è necessario che la concentrazione degli ioni di idrogeno possa variare solo entro limiti , al quanto ristretti rispetto ad un determinato volume .

Il plasma sanguigno per esempio può trasportare ossigeno dai polmoni alle cellule si realizzano reazioni che portano alla formazione di acidi e di basi .

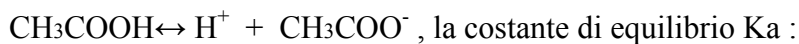
Il sangue venoso ed il sangue arterioso differiscono solo di 0,02 unità di PH .

Definizione : una soluzione tampone ha la proprietà di lasciare praticamente costante la concentrazione idrogenionica di una soluzione se si aggiunge un acido o una base in quantità apprezzabili tale azione tamponante avviene in virtù di un equilibrio acido – base.

In genere le soluzioni tampone contengono un acido debole ed un suo sale con una base debole ed un suo sale con acido forte .

Consideriamo per esempio una soluzione diluita che contenga acido acetico ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ,(acido debole) ed acetato di sodio  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (sale dell'acido debole  $\text{CH}_3\text{COOH}$  con la base forte  $\text{NaOH}$ ) .

L'acetato di sodio essendo un sale può considerarsi completamente dissociato in soluzione in ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  e  $\text{Na}^+$  ,per l'acido acetico essendo un acido debole ,esiste in soluzione il seguente equilibrio di dissociazione .



$K_a = [\text{H}^+] [\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$  ,risolvendo rispetto ad  $[\text{H}^+]$  si ha :

$$[\text{H}^+] = K_a [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] .$$

Bisogna notare che la dissociazione dell'acido viene ad essere diminuita dalla presenza dello ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  in eccesso proveniente dalla dissociazione del sale si può quindi trascurare la concentrazione dello ione  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  proveniente dall'acido e nella espressione ,porre  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_s$  concentrazione del sale in moli/ lit .

la concentrazione dello acido indissociato  $\text{CH}_3\text{COOH}$  può considerarsi uguale alla concentrazione iniziale dell'acido  $C_a$  detto che la presenza degli ioni  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sposta l'equilibrio di dissociazione dell'acido verso la forma indissociata .

la precedente relazione diventa quindi :

$$[\text{H}^+] = K_a C_a / C_s .$$

la quantità di  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  che si idrolizza può essere trascurata in quanto la presenza dell'acido libero  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in soluzione fa retrocedere l'idrolisi e quindi :

$$\text{PH} = \text{PK}_a + \log C_s / C_a$$

### Gli elettroliti anfoteri

Si definiscono elettroliti anfoteri quelle sostanze capaci di manifestare sia proprietà acide che proprietà basiche .

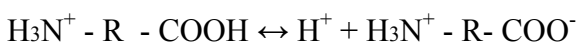
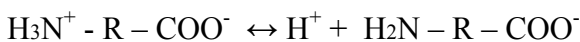
Esempi di sostanze anfotere sono l'acqua ,gli alcoli ,ed alcuni idrossidi metallici  $Al(OH)_3$ .

In questi composti lo stesso gruppo e' trascurabile sia delle proprietà acide che di quelle basiche sono pero di particolare interesse soprattutto nel campo biologico

Ad esempio studi naturali hanno quindi dimostrato che in soluzione di aminoacidi si trovano nella forma di ione dipolare ,  $H_3N^+ - R - COO^-$ .

Le proprietà acide e basiche di questo ione dipolare intense nel senso di Bronsted come segue :le proprietà acide sono dovute alla cessione di un protone da parte dello ione  $NH_3^+$  , e le proprietà basiche all' acquisto di un protone da parte del gruppo  $-COO^-$  .

L'equilibri coesistenti in soluzione sono pertanto :



Le costanti di dissociazione dei due stadi sono :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2N-R-COO^-]}{[H_3N^+-R-COO^-]} \quad (1)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][H_3N^+-R-COO^-]}{[H_3N-R-COOH]} \quad (2)$$

Una delle proprietà più importanti degli anfoteri e il loro punto isoelettronico quando si verifica la condizione :

$[H_2N - R - COO^-] = [H_3N - R - COOH]$  e dalla (1) si ha :

$$[H_2N - R - COO^-] = K_1 [H_3N - R - COO^-] / [H^+].$$

E dalla (2) si ha :

$$[H_3N^+ - R - COOH] = [H^+] [H_3N - R - COO^-] / K_2$$

Uguagliando le due espressioni si ottiene :

$$K_1 [H_3N^+ - R - COO^-] / [H^+] = [H^+] [H_3N - R - COO^-] / K_2 , \text{ da cui ,}$$

$$[H^+] = K_2 K_1 [H_3N^+ - R - COO^-] / [H_3N^+ - R - COO^-] , \text{ e quindi : } [H^+] = \sqrt{K_1 K_2} . \text{ per cui :}$$

$$PH = 1/2PK_1 + 1/2PK_2 .$$

Il PH al punto isoelettronico e' dato dall' espressione precedente .

Si puo dimostrare che al punto isoelettronico la ionizzazione dell' amminoacido come base e' minima ,per questo motivo molte proprietà fisiche anfotere ,come la solubilita ,la viscosita ecc,mostrano massimi o minimi ai rispettivi punti isoelettronici .

## Indicatori

Gli indicatori sono sostanze organiche acide e basiche la cui molecola indissociata presenta in soluzione una colorazione diversa da quella degli ioni che da essa si formano .

Essi permettono di determinare la acidità di una soluzione ,la misura esatta dell' acidità di una soluzione si ottiene sperimentalmente mediante apparecchi chiamati piaccometri che sono basati sulla determinazione potenziometrica della concentrazione dello ione idrogeno e che verranno descritti nel capitolo elettrochimica .

Consideriamo per esempio l' indicatore metilarancio che e' un acido debole e che indicheremo come HIn .La molecola del metilarancio HIn e' colorata in rosso lo ione In<sup>-</sup> invece in giallo . In soluzione sarà operante il seguente equilibrio :

$HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$  che sarà regolato dalla costante :

$$K_{ind} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} .$$

Sulla soluzione acida che e' colorata in rosso per la presenza dell' ondicatore nella forma indissociata si aggiunge goccia a goccia una soluzione di una base forte indissociata , per esempio idrossido di sodio (NaOH) gli ioni OH<sup>-</sup> neutrelizzeranno prima gli ioni H<sup>+</sup> dell' acido forte e si formeranno quindi ioni Ih<sup>-</sup> in quantita tale da colorare la soluzione in giallo .

L' indicatore si dice essere al punto di viraggio .

Se si eguagliano le concentrazioni di [HIn] e [In<sup>-</sup>] si ottiene dopo semplificazione ,

$$K_{ind} = [H^+] \text{ e ponendo } PK_{ind} = -\log K_{ind}, \text{ si ha } PH = PK_{ind}.$$

Cerchiamo ora di valutare in quale intervallo di PH lo indicatore passa dal colore della specie indissociata HIn a quella specie dissociata Ih<sup>-</sup> dalla relazione si ha :

$$\frac{[HIn]}{[H^+]} = \frac{[H^+]}{K_{ind}} .$$

L'occhio umano riesce a percepire il colore della specie HIn quando si verifica l' espressione ,  
 $\frac{[HIn]}{[In^-]} = 10 .$

Ovvero :

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H^+]}{K_{ind}} = 10$$

$$\text{Da cui } [H^+] = 10 K_{ind}.$$

$$PH = PK_{ind} - \log 10,$$

Ovvero :  $PH = PK_{ind} - 1$  .Similmente verrà percepito il colore della specie In<sup>-</sup> quando il rapporto .

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 1/10 \text{ e quindi : } \frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{[H^+]}{K_{ind}} = 1/10 \text{ da cui } [H^+] = K_{ind} / 10 \text{ quindi :}$$

$$PH = PK_{ind} + \log 10 \text{ ovvero } PH = PK_{ind} \pm 1 .$$

E' possibile dunque affermare che un indicatore passa dal colore della specie HIn a quella della specie In<sup>-</sup> in un intervallo di PH compreso fra  $PK_{ind} + 1$  e  $PK_{ind} - 1$  ovvero entro un imtervalo di due unita di PH .

Questo intervallo viene definito intervallo di viraggio .

## Curve di titolazione e scelta dell' indicatore

Le curve di titolazione dette anche curve di neutralizzazione sono la rappresentazione grafica delle variazioni di PH provocate dalle successioni aggiunte del reattivo titolante fino a raggiungere il punto di equivalenza stechiometrica ed oltre.

Tali misure si costituiscono riportando sull' asse delle ascisse i volumi in ml del reattivo titolante aggiunto e sull' asse delle ordinate i corrispondenti valori assunti di PH durante la titolazione i quali possono essere sperimentalmente determinati mediante apposito strumento le curve di titolazioni si intendono favorite a temperatura ambiente e quindi a  $K_w = 10^{-14}$ .

Titolazione dell'acido ( es  $HClO_4$ ) con base forte : In questo caso per costruire la curva si deve tener presente che : occorre calcolare  $[H^+] \approx C_a = N$ , ( normalita dell' acido forte ) prima dell'aggiunta della base .

Durante la titolazione la concentrazione  $[H^+]$  data dagli equivalenti / lit , dai milliequivalenti / lit di acido forte che non hanno ancora reagito con la base ( che cioè risultano in eccesso sulla base aggiunta così da aversi :

$[H^+] = \text{numero di equivalenti} / \text{volume totale in moli} = N \text{ ml HCl libero} / \text{ml totali}$  . al punto di equivalenza stechiometrica la soluzione del sale formatosi per neutralizzazione dell' acido forte con la base forte presenta concentrazione  $[H^+] = 10^{-7}$  cioè PH = 7 , a seguito di aggiunta di un eccesso di acido forte la concentrazione  $[H^+]$  e quindi il PH si deduce dalla concentrazione  $[OH^-]$  della base libera che è data dalla relazione .

$[OH^-] = C_b \text{ numero di equivalenti} / \text{volume totale in ml} = N_b \text{ ml base forte in eccesso} / \text{ml totali}$  .  
Le singole curve mostrano che per successive aggiunte di base forte il PH aumenta prima molto lentamente perché una soluzione di acido forte risulta ( tamponata ) fino a che la quantità totale dell' acido non sia stata neutralizzata .

Per scegliere un indicatore si deve :

- 1) Badare all'estensione del tratto verticale della curva di titolazione
- 2) Porre attenzione che in ogni caso la zona di viraggio dell' indicatore scelto rientri nel tratto verticale.

Titolazione di acido debole ( $CH_3COOH$ ) con base forte (NaOH) .

In questo caso per costruire la curva si deve tener presente che:

- 1) Prima di qualsiasi aggiunta di base per la soluzione di acido debole di partenza si calcola:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_a} \text{ da cui , } PH = 1/2PK_a + 1/2\log C_a .$$

- 2) durante la titolazione l'acido debole in eccesso in presenza del suo sale con la base forte costituisce un sistema tampone per cui si calcola :

$$[H^+] = K_a C_a / C_s \text{ quindi , } PH = PK_a + \log C_s / C_a$$

- 3) Al punto di equivalenza stechiometrica la soluzione del sale derivato dall'acido debole e dalla forte presenza per fenomeno di idrolisi cioè reazione basica con concentrazione  $[OH^-] = \sqrt{K_w / K_a C_s}$  da cui ,

$$PH = 1/2PK_w - 1/2PK_a - 1/2\log C \Rightarrow PH = 1/2PK_w + PK_a + 1/2\log C$$

- 4) Passato il punto di equivalenza stechiometrica si ha una soluzione di sale idrolizzabile con eccesso di base forte che fa retrocedere l'idrolisi il PH della soluzione dipende essenzialmente dall'eccesso di base forte sicché la curva assume quindi l'andamento già visto nella titolazione acido forte – base forte aggiunta di un eccesso del sale .

Per scegliere l'indicatore l'indicatore in questo caso occorre l'indicatore :

Che il punto di equivalenza stechiometrica risulta meno esteso che la curva di titolazione acido forte – base forte .

Titolazione base debole con acido forte

Per costruire la curva nel caso di questa titolazione valgono considerazioni analoghe che prima di qualsiasi aggiunta dell'acido per la soluzione di base debole si calcola :

$$[H^+] = \sqrt{K_b C_b} \text{ da cui si ricava :}$$

$$POH = 1/2PK_b - 1/2\log C_b \Rightarrow PH = PK_a - 1/2PK_b + 1/2 \log C_b$$

Durante la titolazione per il sistema tampone base debole – suo sale con acido forte si calcola :

$$[OH^-] = K_b C_b / C_s \text{ da cui si ricava : } POH = PK_b + \log C_s / C_b \Rightarrow$$

$$PH = PK_w - PK_b - \log C_s / C_b$$

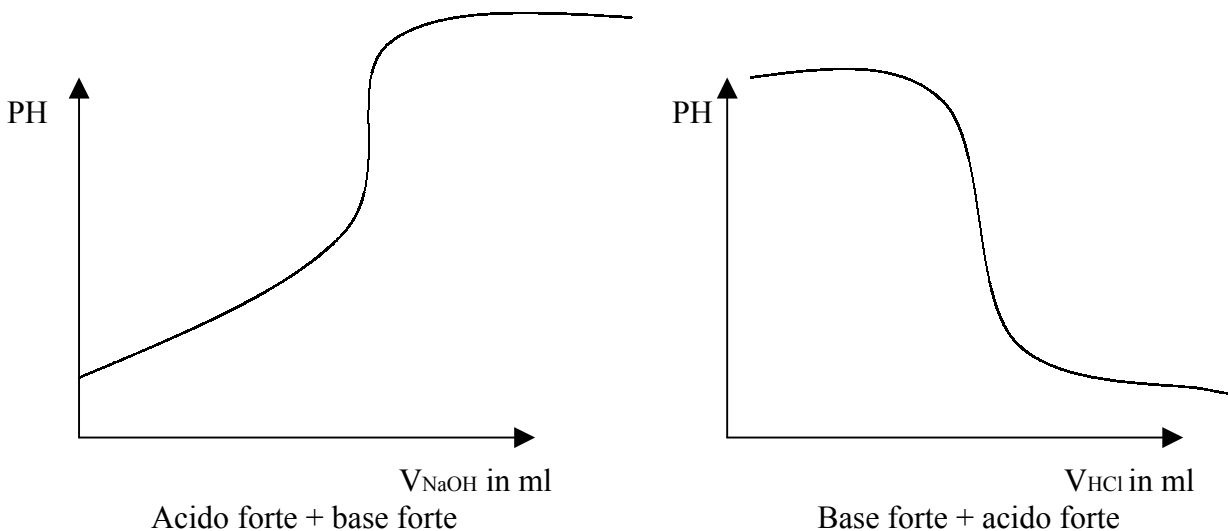
Al punto di equivalenza stechiometrica la soluzione del sale derivato dal sale debole e acido forte presenta per fenomeno d'idrolisi , reazione acida con  $[H^+] = \sqrt{K_w / K_b C_s}$  da cui :

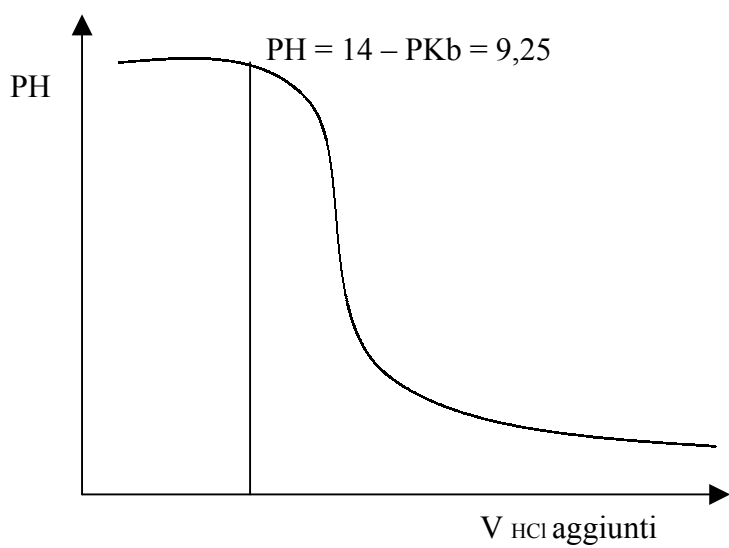
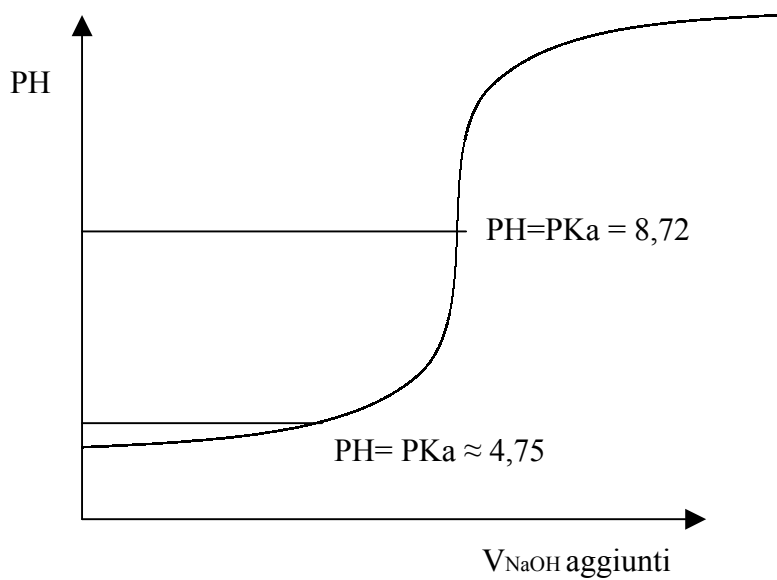
$$PH = 1/2PK_w - 1/2PK_b - 1/2\log C_s.$$

Infine per un eccesso forte di PH si calcola in base alla concentrazione  $[H^+]$  dovuta all'acido in eccesso .

Per scegliere l'indicatore si tenga presente che a causa dell'idrolisi al punto di equivalenza stechiometrica corrisponde ad un PH in un campo acido .

Ecco il tracciato delle curve di titolazione prima discusse con alcune essenziali indicazioni.



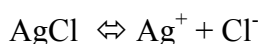


## Solubilità e prodotto di solubilità

La solubilità di una sostanza, è definita dalla concentrazione (generalmente espressa in moli o in gr/lit) della sua soluzione e' in equilibrio con tale sostanza presente come corpo di fondo (condizioni di saturazione).

Viene qui considerata in particolare la solubilità di sostanze ioniche in soluzione acquosa, che è di massima importanza nell'ambito di analisi chimica, in particolare nell'analisi quantitativa per via umida da separazione e il riconoscimento di molte specie chimiche si basano sulla formazione di composti poco solubili che si separano dalla soluzione sotto forma di precipitato. Si considerano poco solubili, sostanze con  $S \leq 10^{-5}$  moli/lit.

Questo tipo di equilibrio può essere illustrato prendendo in esame l'equilibrio che si stabilisce tra un comune precipitato analitico, quale AgCl e la sua soluzione satura.



Applicando la legge d'azione di masse si ricava:  $K_{eq} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}]$ .

La concentrazione della fase solida in questo sistema eterogeneo solido-liquido, si considera costante in quanto dipende solamente dalla densità del sale che è costante a temperatura costante quindi conglobando le costanti  $K_{ps} = [\text{AgCl}]$  l'equazione che regola l'equilibrio può essere scritta nella forma:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

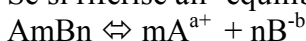
$K_s$  detta prodotto di solubilità o semplicemente costante del prodotto di solubilità.

Il prodotto di solubilità di un elettrolita è dunque il suo (prodotto ionico) in soluzione satura cioè in presenza della forma solida (corpo in fondo).

Il termine prodotto ionico, indica il prodotto dalle concentrazioni ioniche espresse in moli/lit elevata ciascuna ad una potenza corrispondente al coefficiente stechiometrico dello ione in equilibrio di dissociazione.

## Equilibrio fra la solubilità e prodotto di solubilità

Se si riferisce all'equilibrio di dissociazione di un generico elettrolita  $\text{AmBn}$ :



E se si indica con  $S$  la solubilità di  $\text{AmBn}$  in moli/lit risulta evidente che le  $S$  moli di  $\text{AmBn}$  generano  $mS$  grammoioni o moli del catione  $\text{A}^{a+}$  ed  $nS$  grammoioni o moli del catione  $\text{B}^{b-}$ .

Quindi nell'espressione del  $K = [\text{A}^{a+}][\text{B}^{b-}]$

Si può quindi  $mS$  e  $n[B^{b-}]$  si può sostituire  $nS$  ricavando:

$$K_s = [mS]^m [nS]^n = m^m n^n S^{m+n}$$

Con questa relazione si calcola  $K_s$  dalla solubilità se viceversa infatti dalla equazione si ha:

$$S = \sqrt[m+n]{K_s / m^m n^n}$$

Il prodotto di attività.

Per la maggior esattezza bisogna infatti dire che a temperatura costante per un determinato elettrolita  $\text{AmBn}$  posto in soluzione in presenza di un del suo corpo in fondo è costante il prodotto di attività.

$$K_{\text{AmBn}} = a^{m+} \text{A}^{a+} \text{A} = f a^m [\text{A}^{a+}]^m f b^{n+} [\text{B}^{b-}]$$

## Prodotto di solubilità e precipitazione

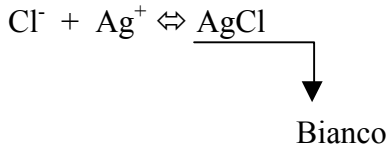
La grande importanza analitica del prodotto di solubilità sta nel fatto che esso regola ogni fenomeno di precipitazione ed in analisi qualitativa la precipitazione è forse l'operazione più importante che occorre effettuare.

Il fenomeno della precipitazione si verifica ogni qualvolta il prodotto delle concentrazioni ioniche ( o meglio delle attività ioniche ) raggiunte e supera il valore del prodotto di solubilità.

Effetto dello ione comune sulla solubilità ed (effetto sale)

In analisi chimica si considera reattivo precipitante quella fra le soluzioni che serve all'identificazione dello ione ricercato analiticamente .

Ad esempio se si vuole ricercare in una soluzione l'anione  $Cl^-$  , si aggiunge una soluzione di nitrato di argento ( reattivo precipitante ) onde provocare la reazione di precipitazione del cloruro di argento (bianco) comportante il seguente equilibrio .



Dopo la precipitazione di  $AgCl$  le condizioni finali coincidono con quelle ottenute sciogliendo fino a saturazione di  $AgCl$  in  $H_2O$  , in quanto la presenza dell'  $HNO_3$  ed  $AgNO_3$  .



Non ha praticamente influenza , in tali casi si hanno quindi .

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S_{AgCl} = \sqrt{K_{AgCl}}$$

Se invece la precipitazione si effettua usando un eccesso dello ione precipitante  $Ag$  la concentrazione dello ione  $Cl$  non resterà uguale a quella dello ione  $Ag^+$  , poiché allora , il sistema si sposta nel senso di ristabilire l'equilibrio di solubilità che è regolato dal valore  $K_{ps}$  costante ad una determinata temperatura .

In presenza di un eccesso di  $[Ag^+]$  il valore di  $[Cl^-]$  diventa tanto più piccolo quando maggiore risulta il prodotto  $[Cl^-] [Ag^+] = K$  a temperatura costante non può variare .

Essendo la soluzione satura in presenza del precipitato l'aumento di  $[Ag^+]$  e la concentrazione di diminuzione di  $[Cl^-]$  porteranno alla formazione di un nuovo precipitato di nuovo precipitato di  $AgCl$  e quindi la soluzione di  $AgCl$  diminuirà assumendo un valore .

$$S'_{AgCl} < S_{AgCl}$$

In queste condizioni si avrà  $[Cl^-] = S$   $[Ag^+] = S + [Ag^+]^I \approx [Ag^+]^I$

Ove  $[Ag^+]^I$  è la concentrazione di ioni  $Ag^+$  dovuta all' eccesso di reattivo , sostituendo i valori ora posti nell' espressione del prodotto di solubilità ,

$$K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-] , \text{ ottiene } K_{ps} = S^I [Ag^+] \text{ perciò la solubilità sarà data da } S^I = K_{ps} / [Ag^+]$$

In generale aggiungendo per qualsiasi elettrolita binario poco solubile un notevole eccesso di ione comune in concentrazione  $C_{ic}$  la solubilità  $S^I$  si calcola con la relazione approssimata ,

$S^I = K_s / C_{ic}$  . tale relazione risulta valida quando l' eccesso d'ione comune è maggiore almeno 50-100 volte della solubilità in acqua pura dell'elettrolita mentre non è più valida se lo ione comune non risulta in forte eccesso non potendosi in tal caso ritenere  $S^I$  trascurabile rispetto a  $C_{ic}$

Per calcolare esattamente il valore il valore  $S$  occorre risolvere l' equazione :

$$K_s = S^I (C_i + S) \text{ avendo } S^2 + C_i S^I + K_s = 0 , S^I = C_i S + \sqrt{C_i^2 + 4K} / 2$$

Poiché si tratta di equazione di secondo grado

L' eccesso di reattivo precipitante esercita quindi due azioni costatanti mentre l' effetto ione comune provoca una diminuzione della solubilita l'effeto sale ne provoca un aumento .

### Effetto dell' idrolisi sulla solubilita

Corpo di fondo – precipitato  $\Leftrightarrow$  ioni in soluzione

La dissociazione ionica di un sale poco solubile d' acido debole genericamente instabile ,  
 $MBs \Leftrightarrow M^+ + B^-$  se si considera che l'anione  $B^-$  del sale (derivato dell'acido debole HB)  
Interviene nell' equilibrio d' idrolisi .



L' espressione della solubilita ora data si puo ricavare ponendo

$[M^+] = [B^-] + [HB] \Rightarrow [B^-] = [M^+] - [HB]$  ,tenendo conto che il valore  $[HB]$  e' deducibile dall' espressione del  $K_a$  :

$$K_a = [H^+] [B^-] / [HB] \Rightarrow [HB] = [H^+] [B^-] / K_a .$$

Pertanto :

$$K_s = [M^+] - [M^+] [H^+] [B^-] / K_a = [M^+] - [H^+] K_s / K_a .$$

$$\text{Donde : } [M^+]^2 = K_s + K_s [H^+] / K_a \Rightarrow [M^+] = \sqrt{K_s + [H^+] K_s} .$$

Poiche  $[M^+]$  altro non e' che S l' equazione ora ricavata , non e' che l' espresione della solubilita cercato , fattori che influiscono sul valore del prodoto della solubilita .

Variazione della temperatura – presenza di ioni estranei – variazioni nella temperatura del solvente – dimensioni delle particelle .

Precipitazione completa e precipitazione incompleta :

una precipitazione incopleta va considerata comoleta o quantitativa quando la concentazione della sostanza nella soluzione non supera  $10^{-6}$  mpli /lit .

### Precipitazione frazionata

Se due opiu ioni formano sali poco solubili con lo stesso ione il composto meno solubile sara il primo a precipitare quando lo ione precipitante quando lo ione precipitante agisce sui due o piu ioni coesistenti il principio del prodotto di solubilita permette di risolvere questi casi (analitici)in quanto la precipitazione frazionata dei valori del prodotto dei sali poco solubili che si formano per azione di un medesimo reattivo precipitante .

### Precipitazione e PH .

L'influenza del PH sulla solubilita dei composti poco solubili e' dovuta ad un processo chimico di spostamento in un senso o in un altro dell' equilibrio di solubilita del composto .

Una variazione di PH non ha sensibilmente influenza sulla solubilita di sali derivati da acidi forti .Il PH della soluzione assume una importanza determinante per i processi di precipitazione quando le concentrazioni dell' ossidrilione regolano l' equilibrio di precipitazione o perche uno di tali ioni interviene duramente quale agenteprecipitante ( caso dello ione  $OH^-$  nella precipitazione degli idrossidi del terzo gruppo analitico )

Perche uno di tali ioni risultano (ione comune del reattivo prezipitante influenza la dissociazione ionica di questo reattivo vale a dire la concentrazione della specie ionica precipitante .

Questo caso si presenta nella precipitazione dei solfuri al secondo gruppo analitico che deve essere effettuata mediante in ambiente acido per deprimere la concentrazione dello ione precipitante  $S^{2-}$  il quale deriva dalla dissociazione ionica del  $H_2S$  .

Una opportuna regolazione del PH permette in molti composti poco solubili da composti meno solubili appartenenti alla stessa categoria .

Cio perche regolano le concentrazione  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  si regola direttamente o indirettamente .

A sua volta la precipitazione puo influire sul PH , cio si verifica in modo particolarmente evidente quanto per la reazione di precipitazione si forma nella soluzione un acido o una base la cui dissociazione altera l' equilibrio preesistente fra gli ioni  $H^+$  e gli ioni  $OH^-$

### Importanza della precipitazione

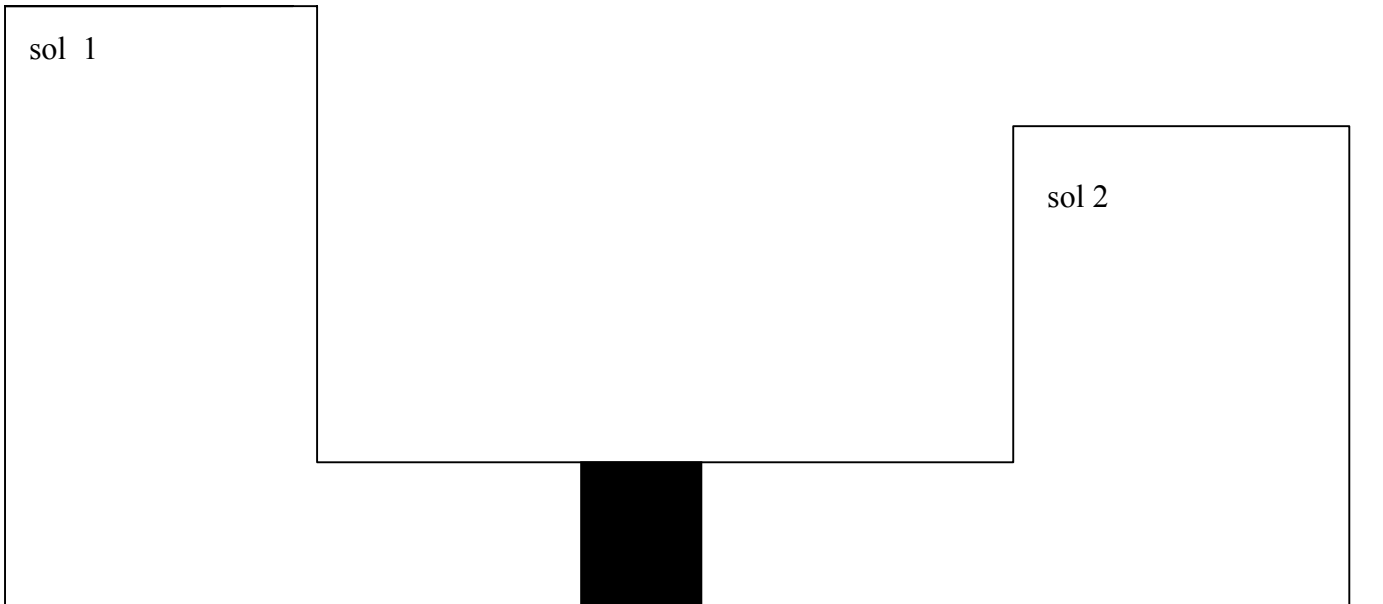
Sperimentalmente facciamo fin' ora notare che riferendosi al prodoto di solubilita e possibile sciegliere il reagente adatto a creare le condizioni ambientali .

- Per precipitare i gruppi analitici
  - Per indetificare un determinato ione mediante reazioni specifiche di di precipitazione
  - Per precipitare frazionatamente ioni mediante lo stesso reattivo precipitante
  - Per evitare interferenze indesiderabili nelle reazioni di precipitazione
- Per adottare i piu comuni metodi di rissoluzione dei precipitatati .

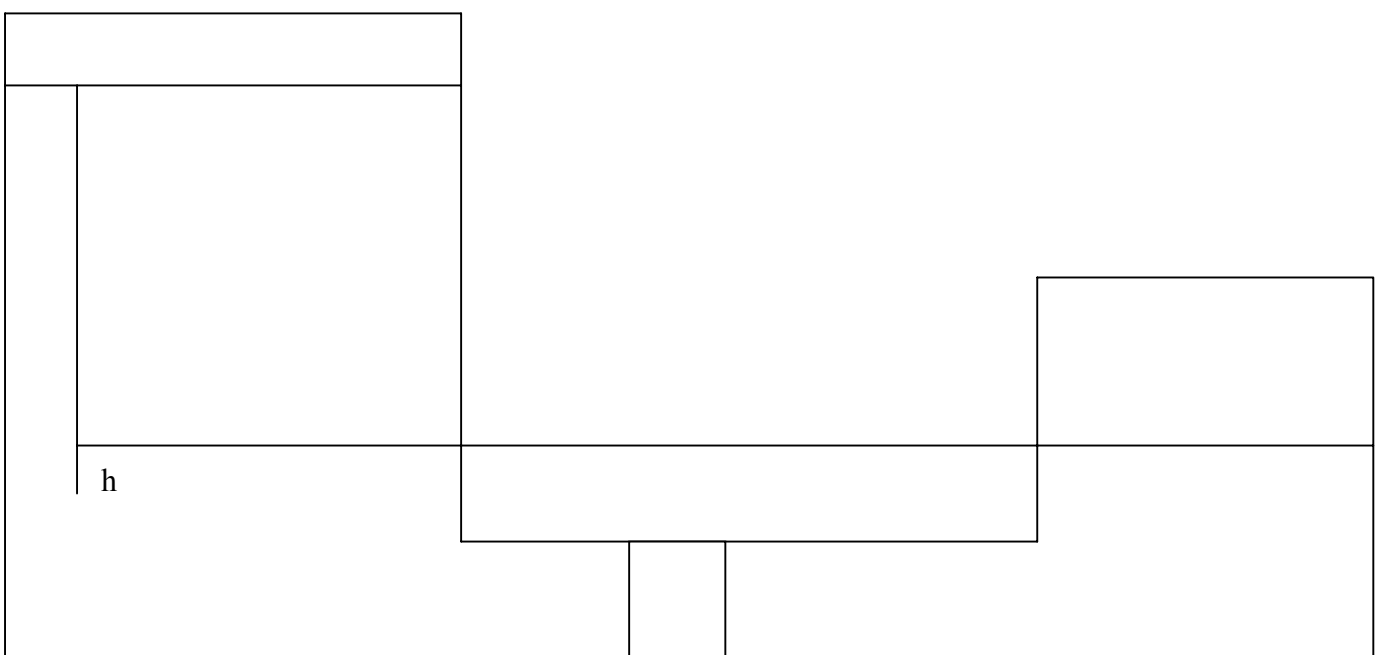
Osmosi

- In apparecchio chiuso
- Aperto .

$P_1 > P_2$



Membrana semipermeabile



Membrana semipermeabile

la pressione osmotica che bisogna esercitare su una colonna per equilibrare il fenomeno osmotico e' detta pressione osmotica .

per una soluzione diluita a comportamento ideale separata dal solvente puro da una membrana semipermeabile ideale (cioe permeabile solo alle molecole di solvente ) la pressione osmotica  $\Pi$  segue la legge simile a quella dei gas ideali  $\Pi V = nRT$  dove  $V$  e' il volume della soluzione  $n$  il numero di moli di soluto  $T$  la temperatura assoluta ed  $R$  e' la costante universale dei gas .  
la pressione osmotica si ha :

$\Pi = n/V RT$  ovvero dato che  $n/V$  definisce la concentrazione molare .

In effetti le membrane semipermeabili per poter resistere a queste pressioni debbono essere opportunamente supportate .

Molte membrane biologiche come le membrane cellulari hanno un comportamento semipermeabile da cio l' importanza della pressione osmotica sviluppata dalle soluzioni biologiche dato che piccole variazioni di concentrazione portano notevoli sbalzi nella pressione osmotica tali da poter provocare la distruzione di queste membrane .

La pressione osmotica e' un proprieta collettiva della soluzione percio come l' innalzamento ebullioscopico o l'abbassamento crioscopico dipende esclusivamente dalla concentrazione di tutte le particelle di soluto presenti in soluzione cio comporta in presenza di soluto dissociabili come gli elettroliti .

L'introduzione di Vant ' Hoff cosi le relazioni precedenti diverranno rispettivamente :

$$\Pi = n/V RT \Rightarrow \Pi = iMRT.$$

### Proprieta colligative e grado di dissociazione

Nei precedenti paragrafi si e' visto come variano le proprieta colligative delle soluzioni quando il soluto non si dissocia oppure quando e' completamente dissociato cioe' e' un elettrolita forte . In questo paragrafo prenderemo in considerazione gli elettroliti deboli cio quelle sostanze sono parzialmente dissociate non tratteremo perodell' equilibrio chimico che sara oggetto di un apposito esercizio delle serie ,ma ci limiteremo alle formule per ricavare dal grado di dissociazione il numero delle particelle presenti in soluzioni in modo da poter utilizzare le proprieta colligative anche in questo tipo di soluzioni .

Il grado di dissociazione esprime il rapporto fra il numero di moli dissociate e il numero di moli presenti .

$$a = \text{moli che si sono dissociate} / \text{moli iniziali} .$$

indicando con  $n_0$  le moli iniziali le moli che si dissociano sono  $n_0 a$  : se per dissociazione di una mole di elettrolita debole si formano  $v$  moli di ioni , le molecole di ioni generate dalla dissociazione sono  $n_0 av$  le moli  $n$  rimaste indissociate saranno ,

$$n = \text{moli iniziali} - \text{moli dissociate} .$$

$$\text{ovvero : } n = n_0 - n_0 a = n_0 ( 1-a) \text{ da cui } a = (n_0 - n) / n_0 = 1 - n / n_0 .$$

complessivamente le moli di particelle presenti in soluzione saranno .

$$\Sigma n = n_0 av - n_0(1-a) = n [1 + a(v-1)] \text{ ma : } \Sigma n = n_0 i \text{ ,dove il coefficiente di Vant ' Hoof per cui .}$$

$i = 1 + a(v-1)$  .la relazione precedente permette conoscere il grado di dissociazione di ricavare il coefficiente di Vant Hoff da introdurre nelle varie formule precedentemente viste per calcolare i valori delle proprieta colligative opportunamente avendo ricavato da quest'ultime di calcolare il grado di dissociazione

## Lo stato liquido

Introduzione :

Nell' affrontare lo studio dello stato liquido e abbastanza utile le proprietà della materia allo stato liquido, allo stato solido, e allo stato gassoso.

Nello stato solido le particelle (molecole, atomi o ioni) sono tenute insieme fermamente da forze attrattive ed occupano posizioni fisse in un ben definito arrangiamento reticolare intorno a queste posizioni sono possibili solo delle vibrazioni.

Nei liquidi si ha una situazione intermedia fra quelle dei gas e quelli dei solidi.

Le molecole infatti possono muoversi nello spazio da esse occupano una energia da loro posseduta non è sufficiente a vincere le forze attrattive intermolecolari.

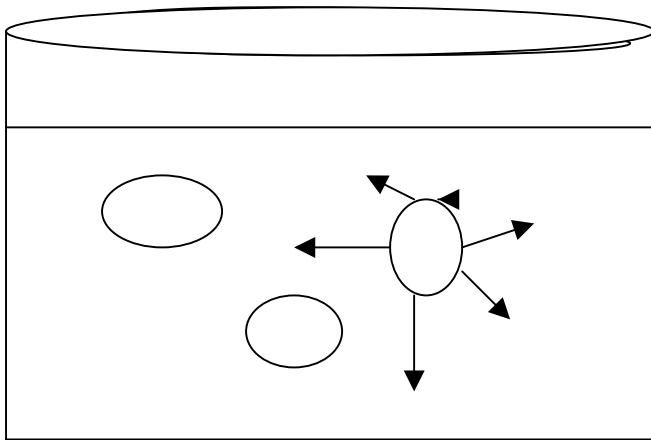
Ne consegue che le molecole liquide pur possedendo energia traslazionale non possono muoversi così liberamente come avviene in un gas.

L'energia cinetica dei liquidi dipende dalla temperatura e vale che per essi la stessa legge di distribuzione della velocità valida per il gas.

I liquidi sono più volatili dei solidi e meno comprimibili dei gas.

## Proprietà fisiche dei liquidi

Tensione superficiale : consideriamo la distribuzione delle forze intermolecolari tra le molecole di un liquido come appare in figura :



Le molecole completamente circondate da altre molecole e sono attratte proporzionalmente in tutte le direzioni.

Ovviamente la risultante delle forze liquide superficiali sono soggette alle forze esplicative delle molecole liquide vicine.

La risultante di queste forze è diretta verso l'interno, questo lavoro si definisce tensione superficiale e la sua unità di misura nel sistema CGS è  $\text{erg} / \text{cm}^2$ .

## Sistema liquido – vapore

La trasformazione di un liquido nel suo vapore è definita "evaporazione", la trasformazione inversa si chiama condensato o liquefazione.

## Calore di vaporizzazione

Quando un liquido evapora le molecole a più alto contenuto energetico passano allo stato di vapore mentre quella a minore contenuto energetico restano allo stato liquido .

In conseguenza diminuisce l'energia posseduta dalle molecole liquide considerate poiché l'energia è una funzione lineare della temperatura .

Deve essere fornito al sistema liquido del calore per mantenere la temperatura costante .

Tale quantità di calore dipende dalla natura del liquido e dalla temperatura .

Si definisce calore molare di vaporizzazione la quantità di calore espressa usualmente in Kcal/mole necessaria per evaporare una mole di liquido alla temperatura di ebollizione ed alla pressione di una atmosfera , il calore specifico di vaporizzazione viene riferito ad un grammo di liquido .

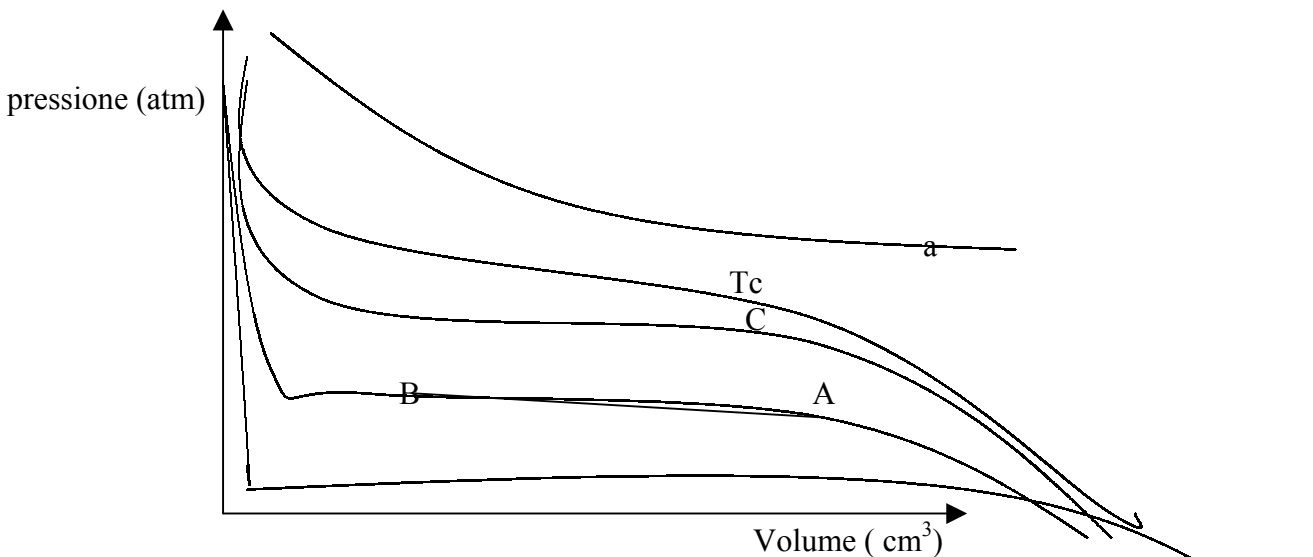
## Tensione di vapore

Quando si raggiunge lo stato di equilibrio del sistema a temperatura costante la velocità di evaporizzazione eguaglia quella di condensazione .

## Temperatura critica e il diagramma di Andrews

Si definisce temperatura critica di una sostanza gassosa la temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare il gas qualunque sia la pressione alla quale esso venga sottoposto .

### Diagramma di Andrews



Un tratto orizzontale A-B ed infine un tratto al di là di B rapidamente ascendente .

Se supponiamo di comprimere il gas alla temperatura costante  $T_1$  nel punto A il gas incomincia a liquefarsi e nel tratto A- B si ha una riduzione del volume mentre la pressione rimane costante nel punto B la trasformazione gas – liquido è totale ed a forti aumenti di pressione corrispondono solo piccole variazioni di volume le isoterme a temperature inferiori alla temperatura critica hanno un andamento simile all' isoterma presenta solo un punto di flesso f in cui ha luogo senza discontinuità il passaggio gassoso e quello liquido .

## Le soluzioni

Introduzione : si immagina di versare in un recipiente contenente acqua calda pura dello zucchero e di agitare il tutto con fino a completa dissoluzione così facendo si è ottenuta una soluzione e esaminiamone le caratteristiche, le soluzioni sono miscele cioè sistemi a due o più componenti .

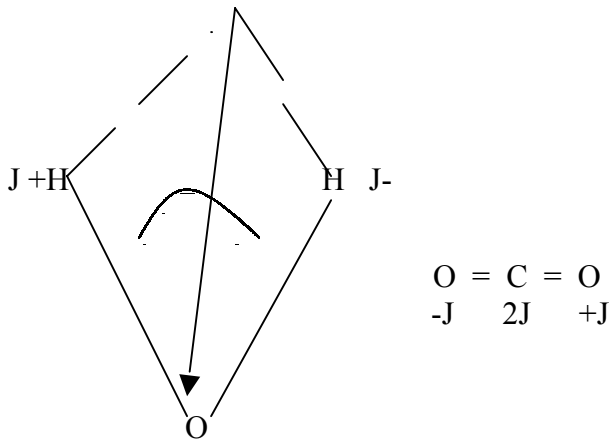
Se il componente fosse solo si avrebbe una sostanza pura nel nostro caso i componenti sono due : l'acqua e lo zucchero le soluzioni sono generalmente liquide ma esistono anche miscele dette soluzioni solide non trattate in questo testo mentre i sistemi pluricomponenti allo gassoso .

Il componente liquido più abbondante è detto solvente gli altri componenti sono detti soluti questi ultimi possono essere solidi liquidi o gassosi le soluzioni sono sistemi monofasici cioè omogenei infatti quanto lo zucchero sarà disperso a livello molecolare per cui sarà presente una sola fase quella liquida acquosa con proprietà fisiche e composizione uniforme in ogni suo punto . la quantità di soluto che si scioglie in una data quantità di solvente dipende dalla pressione ma soprattutto dalla natura del soluto e del solvente .

Ha polarità e tra le proprietà che più caratterizzano i solventi tanto più elevato il momento dipolare elettrico delle molecole del solvente tanto più questi sono polari .

Se il momento dipolare è nullo il solvente è apolare .

Il momento dipolare elettrico di una molecola è dato dalla somma vettoriale dei momenti corrispondenti ai angoli del legame



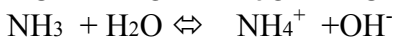
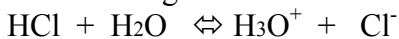
Rappresentazione grafica dei momenti dipolari elettrici delle molecole dell'acqua e dell'anidride carbonica .

### Soluzione con dissociazione .

È tipica della dissociazione di sostanze ioniche in solventi polari come nel caso del cloruro di sodio in acqua le molecole di solvente polare schemando le forze elettrostatiche che trattengono nel reticolo cristallino gli ioni permettono loro di passare in soluzione, il soluto è quindi presente in soluzione come ioni solvatati .

### Soluzione con ionizzazione .

Si ha quando il soluto che allo stato puro è una sostanza molecolare interagisce con un solvente polare formando degli ioni per esempio come la dissoluzione di un acido cloridrico gassoso o ammoniacale gassoso .



### Soluzione allo stato molecolare .

Si ha quando il soluto che allo stato puro e' una sostanza molecolare passa in soluzione come molecola , esempio lo zucchero in acqua , se il soluto e' una sostanza polare si scioglie meglio in solventi polari o poco o affatto in solventi apolari e viceversa . cosi lo zucchero si scioglie in grandi quantita in acqua o in minore quantita in etanolo e' invece insolubile in benzene viceversa il naftalene si scioglie bene in solventi polari .

### La concentrazione delle soluzioni .

La concentrazione esprime la composizione quantitativa : e' una grandezza cioe' una proprieta indipendente della massa del sistema dell' esame .

Unita di misura delle concentrazioni : le piu comuni unita delle concentrazioni , i simboli abitualmente usati sono : X = frazione molare , M = molarita , N = normalita .

Unita che non dipendono da temperatura e pressioni e che possono variare solo in un intervallo finito .

La frazione molare : il simbolo X e' un numero adimensionale dato dal rapporto dei moli del componente a cui si riferisce e il numero di moli totale della soluzione .

Per una soluzione costituita da n componenti la frazione molare dell' i-esimo componente e' dato da :

$$X_i = n_i / n_1 + \dots + n_i = n_i / \sum n_i.$$

La frazione molare gode delle proprieta che la somma delle frazioni molari di tutti i componenti di una soluzione e' sempre unitaria infatti :

$$\sum x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = n_1 / \sum n_i + \dots + n_n / \sum n_i = \sum n_i / \sum n_i = 1.$$

Dalciò deriva che l' intervallo in cui puo variare qualsiasi frazione molare e' compreso tra 0 e 1 cioe' .  $0 \leq X_i \leq 1$  .

Molalita : la molalita di una soluzione e' definita come il numero di moli di soluto in 1000gr di solvente la molalita e' indicata con il simbolo m.

Molarita questa e' l' unita di concentrazione di una soluzione piu comune , la molarita di una soluzione e' il numero di moli di soluto in un litro di soluzione

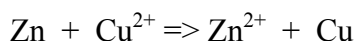
Formalita : la formalita di una soluzione e' il numero di moli di specie ioniche per litro di soluzione .

Normalita : il numero di equivalenti di soluto in un litro di soluzione.

## ELETTROCHIMICA

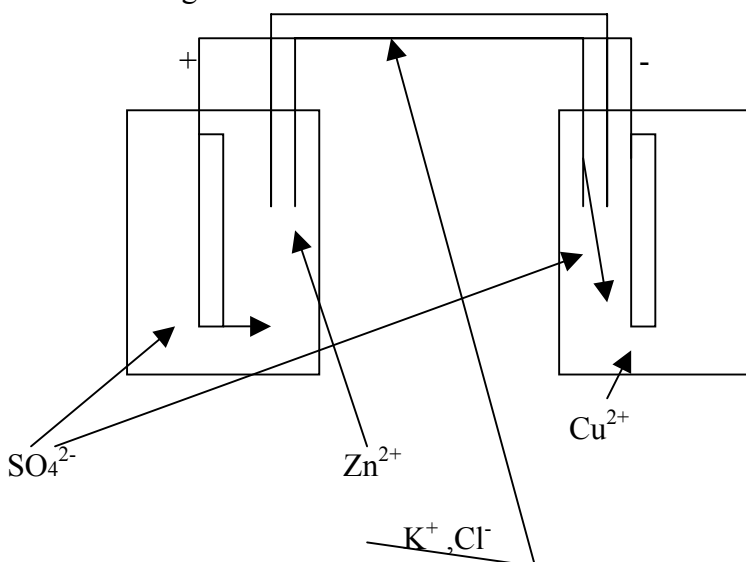
Il passaggio di una corrente elettrica attraverso una soluzione provoca agli elettrodi fenomeni di ossidoriduzione essi sono dovuti alla conversione di energia elettrica in energia chimica, poiché un sistema ossidante è un accettore di elettroni e' possibile ottenere la trasformazione inversa di energia chimica in energia elettrica impiegando una reazione di ossidoriduzione

Si consideri una reazione di ossidoriduzione particolarmente semplice quella che si esegue immergendo una sbarra di zinco in una soluzione di solfato di rame si ha la decomposizione di rame sullo zinco mentre una quantità equivalente di zinco passa in soluzione secondo la seguente equazione .



In questa relazione lo zinco viene ossidato ed il rame viene ridotto per diretto trasferimento degli elettroni dagli atomi di zinco agli ioni del rame .

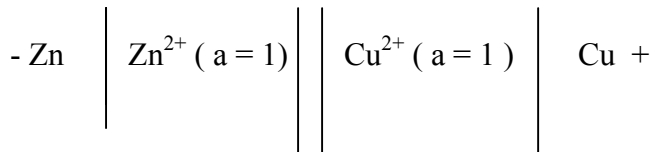
La reazione può essere considerata scissa nelle due reazioni di ossidazione (  $\text{Zn} \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$  ) e di riduzione (  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \Rightarrow \text{Cu}$  ) e può egualmente compiersi realizzando il dispositivo illustrato in figura .



Ponendo una barriera di zinco in un recipiente una soluzione contenente ioni zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) ed in un altro recipiente una barretta di rame in una soluzione con ioni di rame ( $\text{CuSO}_4$ ) e collegando mediante un ponte di conducibilità (agar +  $\text{KCl}$ ) le due soluzioni si osserva inserendo un filo metallico fra le due barrette il passaggio di una corrente elettrica dovuta al trasferimento di elettroni alla barriera di zinco a quella di rame lungo il conduttore metallico, ciò è dovuto al fatto che atomi di zinco passano dall'anodo in soluzione mentre gli elettrodi fluiscono lungo il filo al catodo di rame dove vengono impiegati per la riduzione degli ioni rame che si scaricano sull'elettrodo il circuito è pertanto completato in quanto i catodi  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  in soluzioni migrano verso il catodo ( la barretta di rame ) gli ioni ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) migrano verso l'anodo ( la barretta di zinco ) E gli elettrodi si trasferiscono lungo il filo si ottiene pertanto una corrente da una reazione di ossidoriduzione ed il passaggio della corrente ha luogo fino a che  $\text{Zn}^{2+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  vengono esauriti .

L'elemento galvanico o pila corrispondente alla reazione :

$Zn + Cu^{2+} \Rightarrow Zn^{2+} + Cu$  viene rappresentato con il seguente schema



il termine  $a$  indica l'attività o concentrazione effettiva degli ioni rame e degli ioni zinco  
il lavoro ottenibile da questa pila corrisponde alle seguenti reazioni

ossid:  $Zn \Rightarrow Zn^{2+} + 2e$

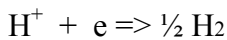
riduz:  $Cu^{2+} + 2e \Rightarrow Cu$

reazione globale :  $Cu^{2+} + Zn \Rightarrow Cu + Zn^{2+}$

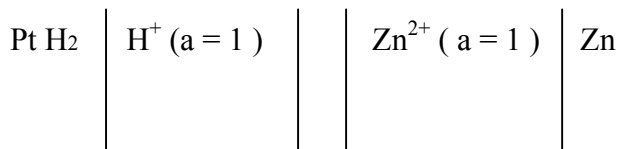
### POTENZIALE DI OSSIDORIDUZIONE \

La differenza di potenziale che si misura fra gli elettrodi di una pila e' dovuta al contributo di due valori che sono gli potenziali dei singoli elettrodi .

Poiche non e' possibile misurare la differenza di potenziale fra un elettrodo e la soluzione in cui esso e' immerso , si deve costruire una pila costituita dal un elettrodo il cui potenziale e' noto si prende come un elettrodo di riferimento l' elettrodo basato sulla reazione .



Questo elemento galvanico viene schematizzato nel seguente modo :

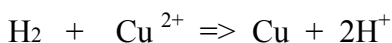


Le reazioni di questo elemento galvanico sono le seguenti :

$H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e$  (ossidazione anodo)

$2e + Cu^{2+} \Rightarrow Cu$  (riduzione catodo)

E la reazione globale :



Allora si prende in esame una generica reazione di ossidoriduzione e si considera l'elemento galvanico che tale reazione può dare questo viene descritto ponendo il semielemento che dà luogo alla reazione di ossidazione (polo negativo) a destra ne risulta f.m.e di una pila viene ricavata come differenza fra il potenziale dell'elettrodo di destra e di quella di sinistra e cioè :

$$E = E_{\text{destra}} - E_{\text{sinistra}}$$

Il potenziale di ogni coppia redox dipende dal valore del potenziale normale e dalla temperatura T e dalla temperatura delle specie che prendono parte alla reazione redox secondo .

L'equazione di Nerst:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \frac{[\text{oss}]}{[\text{rid}]}$$

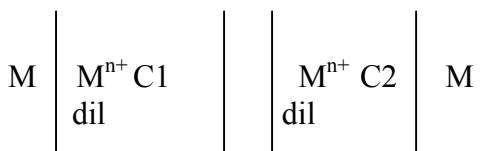
Sostituendo ; i valori  $R = 8,32$  Joule / grado per  $F$  il numero di Coulomb ,  $n$  il faradey 96500 Per  $T$  la temperatura assoluta a  $25^{\circ}\text{C}$   $298^{\circ}\text{K}$  ed essendo  $\ln x = 2,3 \log$  si ha :

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{oss}]}{[\text{rid}]} .$$

### PILA A CONCENTRAZIONE

Poiché il potenziale fra un metallo e la soluzione dei ioni dipende dalla concentrazione ionica e' possibile costruire una pila costituita dall'elementi dello stesso metallo immersi in una soluzione contenenti ioni del metallo a differenza concentrazioni .

Una pila di questo genere si chiama pila a concentrazione e viene rappresentata con il seguente schema :



Indicando con  $E_1$  e  $E_2$  i potenziali delle due semireazioni rispettivamente di concentrazione  $C_1 > C_2$  si ha :

$$E_1 = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log C_1 \quad E_2 = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log C_2$$

Poiché la f.m.e della pila e' la differenza algebrica dei potenziali delle due semicoppie si ha :

$$E = E_1 - E_2 = \frac{0,06}{n} (\log C_1 - \log C_2) = \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$