

GAS ED EQUILIBRI GASSOSI

1. Trasformazioni in sistemi gassosi

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

2. Equazione di stato dei gas perfetti

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mole} \quad \text{oppure } R = 8,31 \text{ J} / \text{K} \cdot \text{mole}$$

3. Legge di Graham

Detta anche legge di diffusione (o effusione) molecolare dei gas, afferma che la velocità di diffusione delle particelle di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della densità del gas ovvero alla radice quadrata della sua massa molecolare

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} \quad \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

v_1 : velocità di diffusione del gas 1

v_2 : velocità di diffusione del gas 2

d_1 : densità del gas 1

d_2 : densità del gas 2

M_1 : massa molecolare del gas 1

M_2 : massa molecolare del gas 2

4. Miscele gassose

$p_i = x_i \cdot P$ p_i = pressione parziale del componente i P = pressione totale x_i = frazione molare

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n_{tot}} \quad \text{e quindi } p_i = x_i \cdot P$$

$$\%V_i = p_i \cdot 100$$

Volume molare a c.n. (273 K e 1 atm): 22,414 litri, ovvero STP (standard Temperature and Pressure)

c.s. (298 K e 1 atm)

1 mole = $6,02 \cdot 10^{23}$ particelle (numero di Avogadro)

5. Trasformazioni costanti di equilibrio

K_p : pressioni parziali

K_c : concentrazioni molari

K_n : numero di moli

K_x : frazioni molari

$$\Delta = \sum \text{coeff. prodotti} - \sum \text{coeff. reagenti}$$

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

$$K_p = K_c \cdot (RT)^\Delta$$

$$K_n = K_p \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)^{-\Delta}$$

$$K_n = K_p \cdot \left(\frac{P}{\sum n_i}\right)^{-\Delta}$$

$$K_p = K_n \cdot \left(\frac{RT}{V}\right)^\Delta$$

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta}$$

$$K_p = K_x \cdot P^\Delta$$

pH DELLE SOLUZIONI

1. pH e pOH:

$$pH = -\log[H^+] \quad pOH = -\log[OH^-]$$

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad pH + pOH = 14 \quad \text{a } 25^\circ\text{C } K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

2. Acido/base forte:

- Un generico ossiacido H_nXO_m è forte quando $(m-n)$ è maggiore o uguale a 2; è debole quando $(m-n)$ è minore di 2
- Gli idracidi hanno la seguente forza: HCl, HBr e HI sono forti; HF, H_2S e HCN sono deboli
- Una generica base (idrossido) $M(OH)_n$ è forte quando n è minore o uguale a 2, è debole quando è maggiore di 2. In genere sono basi forti gli idrossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, basi deboli gli altri idrossidi.

Per un acido forte (completamente dissociato) il pH si calcola mediante:

$$[H^+] = C_A \quad C_A: \text{M dell'acido forte se } C_a > 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ (trascurabili gli } H^+ \text{ dell'acqua)}$$

Se C_a è compresa tra $4,5 \cdot 10^{-7}$ e $2,2 \cdot 10^{-8}$ è necessario considerare anche gli H^+ dell'acqua e quindi risolvere la seguente equazione di 2° grado:

$$[H^+]^2 - C_a \cdot [H^+] - K_w = 0 \quad \text{utilizzando solo il risultato che ha significato fisico}$$

Se $C_a < 2,2 \cdot 10^{-8}$ allora $pH = 7$ (trascurabili gli H^+ dell'acido forte)

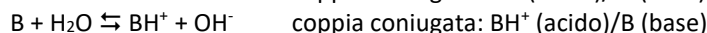
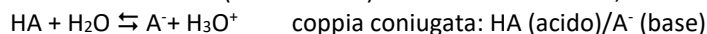
Per una base forte (completamente dissociata) si avrà una situazione analoga:

$$[OH^-] = C_B \quad C_B: \text{M della base forte se } C_b > 4,5 \cdot 10^{-7}$$

$$[OH^-]^2 - C_a \cdot [OH^-] - K_w = 0 \quad \text{se } C_b \text{ è compresa tra } 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ e } 2,2 \cdot 10^{-8}$$

$$pOH = 7 \quad \text{se } C_b < 2,2 \cdot 10^{-8}$$

3. Acido/base debole: con riferimento alla teoria acido/base di Brønsted, la dissociazione di un acido/base è la reazione con il solvente (di solito H_2O) dell'elettrolita debole, con formazione di una coppia acido/base coniugata:



L'equilibrio è sempre spostato dalla parte dei prodotti più deboli.

Per quanto riguarda le relazioni tra le K di dissociazione si ha: $K_a \cdot K_b = K_w$

Per il calcolo del pH si distinguono vari casi:

- Acido/base monoprotico/monossidrilica:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad K_a: \text{costante di dissociazione acida} \quad C_a: \text{M dell'acido debole}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b} \quad K_b: \text{costante di dissociazione basica} \quad C_b: \text{M della base debole}$$

- Acido/base poliprotico/poliossidrilica: si considera solo il primo equilibrio di dissociazione

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} \cdot C_a} \quad K_{a1}: \text{prima costante di dissociazione acida} \quad C_a: \text{M dell'acido debole}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{b1} \cdot C_b} \quad K_{b1}: \text{prima costante di dissociazione basica} \quad C_b: \text{M della base debole}$$

4. Idrolisi: associazione con l'acqua degli ioni derivanti dalla dissociazione di un sale formato da una parte forte ed una parte debole. Il pH si può prevedere con le seguenti regole:

- Acido forte + base debole \rightarrow acido
- Acido debole + base forte \rightarrow basico
- Acido debole + base debole \rightarrow dipende dalla forza dell'acido e della base

Il pH nel caso di idrolisi si calcola mediante:

- Sale derivante da acido forte e base debole

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s} \quad K_b: \text{costante dissociazione base debole} \quad C_s: \text{M del sale}$$

- Sale derivante da base forte e acido debole

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s} \quad K_a: \text{costante dissociazione acido debole} \quad C_s: \text{M del sale}$$

- Sale derivante da acido debole e base debole

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_w} \quad K_a: \text{costante dissociazione acido debole} \quad K_b: \text{costante dissociazione base debole}$$

5. Anioni anfoteri: nel caso di anioni anfoteri che coinvolgono sia equilibri di idrolisi acida che idrolisi basica (come ad esempio HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, ecc.) il pH si calcola mediante:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad pK_{a1} \text{ e } pK_{a2} \text{ sono relative agli equilibri di dissociazione dell'anione anfotero}$$

6. Soluzioni tampone: coppie acido/base coniugate che limitano la variazione del pH in seguito a limitate aggiunte di acido/base forte. Vi sono vari casi:

- Acido debole + suo sale con base forte. Esempio: $CH_3COOH + CH_3COONa$ – il pH sarà acido
- Base debole + suo sale con acido forte. Esempio: $NH_4OH + NH_4Cl$ – il pH sarà basico
- Miscela di sali acidi. Esempio: KH_2PO_4 (acido debole) + K_2HPO_4 (sale con base forte)

Il pH del tampone si calcola mediante:

- a. Acido debole + suo sale con base forte (tampone acido)

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{n_a}{n_s} \quad pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a} \quad \text{ovvero} \quad pH = pK_a + \log \frac{n_s}{n_a}$$

K_a : costante di dissociazione acido debole

C_a : M dell'acido debole n_a : moli di acido debole

C_s : M del sale n_s : moli di sale

- b. Base debole + suo sale con acido forte (tampone basico)

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s} \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{n_b}{n_s} \quad pOH = K_b + \log \frac{C_s}{C_b} \quad \text{ovvero} \quad pOH = K_b + \log \frac{n_s}{n_b}$$

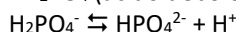
K_b : costante di dissociazione base debole

C_b : M della base debole n_b : moli di base debole

C_s : M del sale n_s : moli di sale

- c. Miscela di sali acidi: occorre considerare le K di dissociazione degli equilibri coinvolti. Per esempio:

KH_2PO_4 (acido debole) + K_2HPO_4 (sale con base forte)



acido sale (base coniugata) - l'equilibrio si riferisce alla K_{a2} di H_3PO_4

Si comporta da acido il sale più idrogenato e quindi il pH si calcola con:

$$[H^+] = K_{a2} \cdot \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}}}$$

La scelta del tampone viene effettuata in base alla pK di dissociazione dell'elettrolita debole, tenendo conto del potere tamponante (intervallo di pH in cui il tampone funziona); il potere tamponante è calcolabile mediante:

$pH = pK \pm 1$ dove pK è riferita all'acido o alla base debole presente nel tampone.

Esempio: si vuole tamponare una soluzione a pH 4,8 con un acido debole avente una pK_a 4,2, la scelta è corretta perché il potere tamponante è dato da: $pH = 4,2 \pm 1$ quindi il tampone è efficace tra pH 3,2 e pH 5,2, come richiesto.

- 7. Distribuzione delle specie chimiche al variare del pH:** in un acido o in base debole, anche poliprotici, le concentrazioni delle varie forme chimiche a diverso grado di protonazione variano in relazione al pH della soluzione.

acido poliprotico H_nA : si dissocia progressivamente secondo i seguenti equilibri:



...



E' evidente che lo spostamento dei diversi equilibri dipende dal pH: a pH "molto" acidi prevalgono le forme protonate, a pH "molto" basici prevalgono le forme deprotonate, a seconda del valore delle diverse K di dissociazione acida. Se: $K_i/K_{(i+1)} > 10^4$ tra due K successive, ovvero il rapporto tra le relative pK consecutive $pK_i/pK_{(i+1)} > 4$ allora i due equilibri successivi si possono considerare indipendenti, cioè prima si dissocia completamente l'equilibrio (i) e solo dopo che si è completato, inizia la dissociazione dell'equilibrio (n-1).

Per determinare la concentrazione delle diverse specie: $[H_nA]$, $[H_{(n-1)}A^-]$, ... $[A^{n-}]$ si definiscono le seguenti

frazioni molari α :

$$\alpha_0 = \frac{[H_nA]}{C_A} \quad \alpha_1 = \frac{[H_{(n-1)}A^-]}{C_A} \quad \alpha_2 = \frac{[H_{(n-2)}A^{2-}]}{C_A} \quad \dots \quad \alpha_n = \frac{[A^{n-}]}{C_A}$$

dove: $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 1$ e C_A è la concentrazione analitica dell'acido.

La frazione α_0 si riferisce alla specie più protonata fino ad arrivare ad α_n che rappresenta la specie totalmente deprotonata. Per calcolare la concentrazione delle varie specie al variare del pH si definisce il termine D (che compare a denominatore delle frazioni molari) come:

$$D = [H^+]^n + K_1 \cdot [H^+]^{(n-1)} + K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^{(n-2)} + \dots + K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

e quindi le frazioni molari si ottengono ponendo a denominatore sempre il termine D e a numeratore i diversi termini del polinomio: per α_0 si mette il 1° termine, per α_1 il 2° termine, ecc. fino ad α_n in cui si mette l'n-mo termine:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]^n}{D} \quad \alpha_1 = \frac{K_1 \cdot [H^+]^{(n-1)}}{D} \quad \alpha_2 = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+]^{(n-2)}}{D} \quad \dots \quad \alpha_n = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n}{D}$$

In tal modo è possibile calcolare la composizione della soluzione ai diversi pH cioè la distribuzione delle specie:

$$[H_n A] = \alpha_0 \cdot C_A \quad [H_{(n-1)} A^-] = \alpha_1 \cdot C_A \quad [H_{(n-2)} A^{2-}] = \alpha_2 \cdot C_A \quad \dots \quad [A^{n-}] = \alpha_n \cdot C_A$$

PROPRIETA' COLLIGATIVE

1. Proprietà colligative

Le proprietà colligative dipendono dal numero totale di particelle di soluto presenti in soluzione perché sono determinate dalle interazioni soluto-solvente. Le proprietà colligative delle soluzioni sono: pressione osmotica, innalzamento ebullioscopico, abbassamento crioscopico.

Tali proprietà dipendono dalla concentrazione del soluto e dalla sua dissociazione, secondo il **coefficiente di van't Hoff** o fattore di dissociazione:

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1)$$

i: coefficiente di van't Hoff

α : grado di dissociazione

v: moli formate dalla dissociazione di 1 mole di soluto, ricavabile dalla stechiometria di reazione

Il coefficiente i varia da 1 quando $\alpha = 0$ (soluto totalmente indissociato) a v quando $\alpha = 1$ (soluto totalmente dissociato) e quindi tiene conto, tramite la dissociazione più o meno totale, del numero effettivo di particelle di soluto effettivamente presenti nella soluzione.

2. Pressione osmotica

Si esercita su di una membrana semipermeabile che separa due soluzioni a diversa concentrazione dello stesso soluto (una delle due soluzioni può anche essere il solvente puro, a concentrazione nulla di soluto).

Una membrana semipermeabile permette il passaggio del solvente e non del soluto dalla soluzione più diluita a quella più concentrata; tale passaggio produce sulla membrana una forza che, ripartita sulla superficie della membrana, costituisce appunto la pressione osmotica.

$$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$$

π : pressione osmotica (atm)

M: molarità (mol/l)

R: costante dei gas (0,082 l·atm/K·mol)

T: temperatura (K)

i: coefficiente di van't Hoff

Due soluzioni sono **isotoniche** quando esercitano la stessa pressione osmotica alla stessa temperatura e quindi in questo caso si può scrivere:

$$M_1 \cdot i_1 = M_2 \cdot i_2$$

E' evidente che se le due soluzioni hanno lo stesso fattore di dissociazione, allora: $M_1 = M_2$

3. Innalzamento ebullioscopico

L'innalzamento ebullioscopico è il fenomeno per cui una soluzione bolle a temperatura maggiore del solvente puro, a parità di pressione esterna. Ciò perché le particelle di soluto interagiscono con il solvente e diminuiscono la tensione di vapore della soluzione rispetto al solvente puro e quindi causano l'innalzamento del punto di ebollizione.

L'innalzamento ebullioscopico è espresso da:

$$\Delta_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot i \quad T_{eb\ soluzione} = T_{eb\ solvente} + \Delta_{eb}$$

Δ_{eb} : innalzamento ebullioscopico (°C)

K_{eb} : costante ebullioscopica, che dipende dal solvente - per l'acqua $K_{eb} = 0,52$ °C/mol

m : molalità del soluto (moli soluto/1000 g solvente)

i : coefficiente di van't Hoff

4. Abbassamento crioscopico

L'abbassamento crioscopico è il fenomeno per cui una soluzione congela (cioè passa da liquido a solido) a temperatura inferiore a quella del solvente puro. Le motivazioni del fenomeno sono le stesse dell'innalzamento ebullioscopico.

L'abbassamento crioscopico è espresso da:

$$\Delta_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i \quad T_{cong\ soluzione} = T_{cong\ solvente} - \Delta_{cr}$$

Δ_{cr} : abbassamento crioscopico (°C)

K_{cr} : costante crioscopica, che dipende dal solvente - per l'acqua $K_{cr} = 1,86$ °C/mol

m : molalità del soluto (moli soluto/1000 g solvente)

i : coefficiente di van't Hoff

5. Legge di Raoult

Per soluzioni diluite composte da un solvente S e da un soluto s la legge di Dalton si formula nel modo seguente:

$$p = p_S + p_s$$

p : tensione di vapore soluzione ad una certa temperatura

p_S : tensione di vapore solvente

p_s : tensione di vapore soluto

La tensione di vapore è la tendenza di un liquido a evaporare e si misura come una pressione di vapore (Torr, atm, ecc.) cioè come la pressione del vapore saturo in equilibrio col liquido che l'ha generato.

Si ha inoltre che:

$$p_S = x_S \cdot p_S^0 \quad p_s = x_s \cdot p_s^0$$

$$x_S = \frac{n_S}{n_S + n_s} \quad x_s = \frac{n_s}{n_S + n_s} \quad x_S + x_s = 1$$

x_S : frazione molare solvente

x_s : frazione molare soluto

p_S^0 : tensione di vapore solvente puro

p_s^0 : tensione di vapore del soluto puro

n_S : numero moli solvente

n_s : numero moli soluto

Sostituendo nell'equazione precedente si ottiene:

$$p = x_S \cdot p_S^0 + x_s \cdot p_s^0$$

Se il soluto è un solido praticamente non evapora ($p_s^0 = 0$) e l'equazione precedente si riduce a: $p = x_S \cdot p_S^0$

Riarrangiando l'equazione si ottengono altre espressioni utili ai calcoli:

$$\frac{p_S^0}{p} = \frac{1}{x_S} \quad \frac{p_S^0 - p}{p} = \frac{n_S}{n_S}$$

In regime di dissociazione del soluto, il numero di moli del soluto n_s va moltiplicato per il coefficiente di van't Hoff

REAZIONI CHIMICHE

1. **Coefficiente di reazione:** indica quante molecole (o moli, cioè una massa in g uguale al peso molecolare) partecipano alla reazione chimica bilanciata. I coefficienti di reazione hanno un significato quantitativo. Per esempio: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
Significa che 1 mole di N_2 (cioè $2 \cdot 14 = 28$ g) reagisce con 3 moli di H_2 (cioè $3 \cdot 2 = 6$ g) per produrre 2 moli di NH_3 (cioè $2 \cdot 17 = 34$ g). I calcoli stechiometrici sulle reazioni chimiche presuppongono il corretto bilanciamento della reazione e quindi l'individuazione della relazione molare tra i coefficienti di reazione delle sostanze interessate al calcolo
2. **Relazione (rapporto) molare:** quando si effettuano dei calcoli su reazioni chimiche non è sempre necessario scrivere tutta la reazione che lega reattivi e prodotti interessati al problema ma basta stabilire il rapporto (o relazione) molare tra le sostanze considerate. Esempio: nelle seguenti reazioni che avvengono in successione
 $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$
 $4NO + 2O_2 \rightarrow 4NO_2$
 $4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$
 Volendo calcolare quanto HNO_3 si ottiene da una certa quantità di NH_3 basta osservare che da 4 moli di NH_3 si ottengono 4 moli di HNO_3 e quindi la relazione molare è $1NH_3 \leftrightarrow 1HNO_3$
3. **Fattore stechiometrico (f):** permette di "convertire" la massa di una sostanza nella massa di un'altra. E' definito come:

$$f = \frac{MM \text{ sostanza cercata}}{MM \text{ sostanza trovata}} \quad g \text{ cercati} = f \cdot g \text{ trovati} \quad \text{avendo cura di bilanciare gli atomi comuni}$$
 Esempio: si vuole calcolare a quanti g di Cr corrispondono 10 g di $K_2Cr_2O_7$

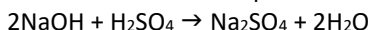
$$g \text{ Cr} = \frac{2Cr}{K_2Cr_2O_7} \cdot 10 \quad \text{notare il bilanciamento dell'atomo di Cr comune ad entrambe le specie chimiche}$$
4. **Resa di una reazione chimica:** si distinguono
 - a. Resa teorica (RT): g di sostanza teoricamente prodotta, cioè corrispondente stechiometricamente ad un certo reagente. Corrisponde al completamento della reazione stessa
 - b. Resa percentuale o effettiva (RE)

$$resa \% = \frac{massa \text{ sostanza effettiva}}{massa \text{ sostanza teorica}} \cdot 100 \quad \text{per cui si ha anche: } RE = \frac{massa \text{ sostanza effettiva}}{RT} \cdot 100$$
 MM: masse (pesi) molecolari (g/mole)
 La massa di sostanza effettiva è di solito un dato fornito dal problema. La resa teorica si calcola in base alla stechiometria della reazione
5. **Grado di purezza delle sostanze (P):** spesso i reattivi utilizzati in una reazione chimica non sono puri (cioè al 100%) ma hanno una loro purezza, definita come:

$$P = \frac{massa \text{ sostanza pura}}{massa \text{ totale sostanza}} \cdot 100$$
 Nei calcoli stechiometrici sulle reazioni bisogna calcolare le moli che reagiscono facendo riferimento sempre alla massa della sostanza pura
6. **Reagente limitante:** quando in una reazione chimica (ad esempio tra due reagenti) viene indicata la quantità di un solo reagente specificando che l'altro è presente in eccesso, allora il primo reagente viene completamente consumato ed in base alle sue moli si possono determinare le moli dei prodotti. Quando invece nel caso di due reagenti vengono indicate le quantità di entrambi, allora uno dei due sarà in eccesso rispetto alla quantità stechiometrica e l'altro sarà in difetto: quello in difetto è detto reagente limitante perché "limita" lo svolgimento della reazione chimica nel senso che quando è totalmente consumato la reazione si arresta e rimarrà una certa

quantità del reagente in eccesso. In questo caso il calcolo delle moli dei prodotti (e quindi delle loro masse) o del reagente residuo deve essere sempre riferito al reagente limitante.

Per capire chi è il reagente limitante occorre stabilire i rapporti stechiometrici tra i reagenti per calcolare le moli stechiometriche. Esempio: si fanno reagire 10 g di NaOH con 10 g di H₂SO₄:



MM NaOH = 40 g/mole MM H₂SO₄ = 98 g/mole

$$\text{moli NaOH} = \frac{10}{40} = 0,25 \quad \text{moli H}_2\text{SO}_4 = \frac{10}{98} = 0,102$$

Si individua ora il reagente limitante, facendo riferimento ad uno qualsiasi dei due reagenti:

$$\text{Per H}_2\text{SO}_4 \quad 2 : 1 = 0,25 : x \quad x = \frac{1 \cdot 0,25}{2} = 0,125 \text{ moli stechiometriche di H}_2\text{SO}_4$$

poiché ve ne sono 0,102 allora H₂SO₄ è in difetto e quindi è il reagente limitante

$$\text{Per NaOH} \quad 2 : 1 = x : 0,102 \quad x = \frac{2 \cdot 0,102}{1} = 0,204 \text{ moli stechiometriche di NaOH}$$

Poiché ve ne sono 0,25 allora NaOH è in eccesso e quindi H₂SO₄ risulta essere in difetto, come ovviamente già trovato in precedenza.

Per calcolare le moli di prodotti formati o di NaOH residue occorre fare pertanto riferimento alle moli di H₂SO₄ individuato come reagente limitante.

Se per caso i reagenti non fossero puri occorrerebbe inizialmente calcolare le masse pure di reagenti, quindi le moli ed infine stabilire i rapporti stechiometrici come indicato in precedenza.

7. Bilanciamento redox: le reazioni di ossidoriduzione (redox) sono particolari reazioni in cui vi è uno scambio di elettroni tra i reagenti, con variazione del numero di ossidazione.

Il numero di ossidazione è la carica che avrebbe un atomo di una molecola attribuendo gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo della molecola stessa. La somma algebrica dei numeri di ossidazione di una molecola è pari a zero. Le regole pratiche per attribuire il numero di ossidazione sono le seguenti:

- H: +1 salvo negli idruri metallici dove è -1
- O: -2 salvo nei perossidi dove è -1
- metalli e ioni: +n dove n è la valenza o la carica
- elementi non combinati: 0
- nelle molecole organiche attribuire il numero di ossidazione ad ogni atomo in rapporto agli atomi a cui è direttamente legato. Per esempio nel propano CH₃-CH₂-CH₃ gli atomi di carbonio terminali hanno numero di ossidazione -3 mentre quello interno ha numero di ossidazione -2

Nel bilanciamento di una redox è opportuno procedere come segue:

1. attribuire i numeri di ossidazione a tutti gli elementi
2. individuare i 2 (di solito) elementi che cambiano numero di ossidazione:
 - a. l'elemento che diminuisce il numero di ossidazione si riduce (prende elettroni) e quindi è l'ossidante
 - b. l'elemento che aumenta il numero di ossidazione si ossida (cede elettroni) e quindi è il riducente
3. pareggiare il numero di elettroni scambiati trovando il loro m.c.m.; a tale scopo si calcolano le due variazioni totali del numero di ossidazione (Δn) per l'ossidante e per il riducente e si scambiano tra loro: il Δn dell'ossidante sarà il coefficiente del riducente, il Δn del riducente sarà il coefficiente dell'ossidante. Se vi sono più atomi uguali nella stessa molecola che cambiano il numero di ossidazione la variazione totale sarà il prodotto della variazione stessa per il numero di atomi. Il rapporto tra i due coefficienti non dovrà più essere modificato (salvo rari casi)
4. bilanciare le masse tra reagenti e prodotti come in una normale reazione chimica
5. se la reazione è scritta in forma ionica verificare anche il bilancio delle cariche

PRODOTTO DI SOLUBILITA'

1. Prodotto di solubilità: alcune sostanze (sali, idrossidi, ecc.) sono **poco solubili** e pertanto raggiungono quasi subito la saturazione della soluzione in cui sono disciolte. Una soluzione è detta **saturo** quando è in presenza del corpo di fondo ovvero si è sciolta la massima quantità di soluto ad una determinata temperatura.

Le sostanze poco solubili sono caratterizzate dal loro **prodotto di solubilità** K_{ps} definito come il prodotto dei loro ioni in soluzione saturo; si tratta di una vera costante termodinamica, tabellata a 25°C:



2. **Prodotto ionico:** indicato con **PI** è il prodotto delle concentrazioni degli ioni in soluzione. Si ricava dalla concentrazione della sostanza in soluzione che si dissocia, tenendo conto della stechiometria della formula. Il PI permette di dedurre la condizione della soluzione per confronto con il K_{ps} del soluto:

- se **PI > K_{ps}** la soluzione è **sovrasatura**: la sostanza precipita (condizione di precipitazione)
- se **PI < K_{ps}** la soluzione è **insatura**: la sostanza si scioglie (condizione di solubilità)
- se **PI = K_{ps}** la soluzione è **saturo**: si è all'equilibrio e la sostanza non precipita né si scioglie ulteriormente

3. **Solubilità:** è definita come la massima quantità (o concentrazione) di soluto che può sciogliersi in determinate condizioni. Si ricava dall'espressione del K_{ps} :

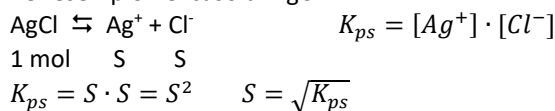
a. **Solubilità in acqua:** indicando con S (M ovvero mol/l) la solubilità per un generico elettrolita poco solubile si ha:

$$A_nX_m \rightleftharpoons nA^{m+} + mX^{n-} \quad K_{ps} = [A^{m+}]^n \cdot [X^{n-}]^m$$

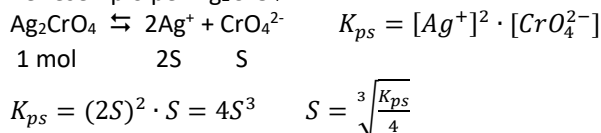
$$1 \text{ mol} \quad nS \quad mS \quad K_{ps} = (n \cdot S)^n \cdot (m \cdot S)^m \quad K_{ps} = n^n \cdot m^m \cdot S^{(n+m)}$$

$$S = \sqrt[n+m]{\frac{K_{ps}}{(n^n \cdot m^m)}} \quad \text{equazione generica per il calcolo della solubilità in acqua}$$

Per esempio nel caso di AgCl:



Per esempio per Ag_2CrO_4 :

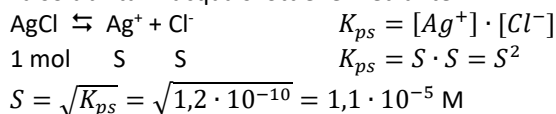


Nel **confronto di solubilità** di elettroliti diversi, si possono confrontare direttamente solo quelli con la stessa stechiometria: in questo caso sarà meno solubile l'elettrolita con il minor K_{ps} . Se la stechiometria è diversa è necessario calcolare la solubilità S: sarà meno solubile l'elettrolita con S minore

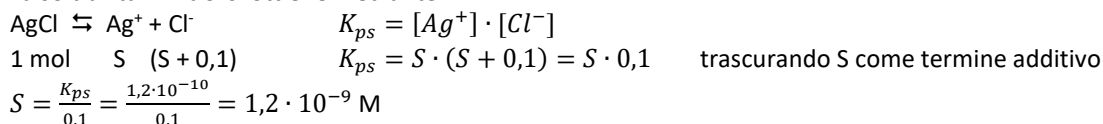
b. **Effetto dello ione comune:** si studia ad esempio la solubilità di AgCl in presenza di NaCl; vi è la presenza dello ione comune Cl^- che ha come risultato una netta diminuzione della solubilità della sostanza poco solubile. Infatti per il calcolo di S si utilizza sempre l'equazione: $K_{ps} = (n \cdot S)^n \cdot (m \cdot S)^m$ ma al posto di S nello ione comune si sostituisce direttamente la concentrazione di quest'ultimo, trascurando quello proveniente dalla dissociazione dell'elettrolita poco solubile.

Esempio: calcolare la solubilità di AgCl ($K_{ps} = 1,2 \cdot 10^{-10}$) in acqua e in soluzione 0,1 M di NaCl

La solubilità in acqua si ottiene mediante:



La solubilità in NaCl si ottiene mediante:



Come si vede in questo caso la solubilità in presenza di uno ione comune è diminuita di circa 10.000 volte! Ciò si spiega considerando che il forte eccesso dello ione comune fa retrocedere, per effetto della legge dell'azione di massa, l'equilibrio di dissociazione della sostanza poco solubile.

SOLUZIONI - VOLUMETRIA

1. **Densità (d):** massa dell'unità di volume di soluzione (g/ml). Spesso si utilizza il peso specifico (ps) definito come peso dell'unità di volume ($g_{\text{peso}}/\text{ml}$); numericamente la densità e il peso specifico coincidono anche se la densità è riferita alla massa (quantità di materia) ed il ps è riferito al peso (forza)

2. **Percentuale (%):** può essere definita in vari modi

a. % m/v: g di soluto contenuti in 100 ml di soluzione.

b. %m/m: g di soluto contenuti in 100 g di soluzione. Si passa alla %m/v utilizzando:

$$\% \frac{m}{v} = \% \frac{m}{m} \cdot d$$

c. %v/v: ml di soluto contenuti in 100 ml di soluzione. E' utile per soluti liquidi

3. **Molarità (M):** moli contenute in un dato volume (in litri) di soluzione. Se il volume viene espresso in ml allora si calcolano le millimoli (mmoli)

$$M = \frac{n}{V} \quad n: \text{moli soluto} \quad V: \text{volume soluzione (L)}$$

$$n = \frac{g}{MM} \quad g: \text{massa soluto (g)} \quad MM: \text{massa (peso) molecolare (g/mole o uma)}$$

L'uso delle moli e della molarità nei calcoli stechiometrici riferiti a reazioni chimiche presuppone la scrittura della reazione ed in suo bilanciamento, in quanto i calcoli sono legati ai rapporti tra i coefficienti stechiometrici.

Per calcolare la M di una soluzione noto il % m/m (detto anche % in peso) e la densità si può utilizzare:

$$M = \frac{d \cdot \%m/m \cdot 10}{MM}$$

d: densità (g/ml) % m/m: percentuale soluto (m/m) MM: massa molecolare (g/mole)

Per calcolare la M di una soluzione noto il % m/v (detto anche % in volume) si può utilizzare:

$$M = \frac{\%m/v \cdot 10}{MM}$$

% m/v: percentuale soluto (m/v) MM: massa molecolare (g/mole)

4. **Normalità (N):** equivalenti contenuti in un dato volume (in litri) di soluzione. Se il volume viene espresso in ml allora si calcolano i milliequivalenti (meq)

$$N = \frac{eq}{V} \quad eq: \text{equivalenti soluto} \quad V: \text{volume soluzione (L)}$$

$$eq = \frac{g}{ME} \quad g: \text{massa soluto (g)} \quad ME: \text{massa (peso) equivalente (g/eq)}$$

$$ME = \frac{MM}{x} \quad MM: \text{massa molecolare (g/mole)}$$

x dipende dal tipo di sostanza considerata e dalla reazione in cui è coinvolta:

- numero di H (che intervengono nella reazione) per un acido
- numero di OH (che intervengono nella reazione) per una base
- numero totale di elettroni scambiati in una redox
- numero cationi x loro carica (oppure numero anioni x loro carica) per un sale
- valenza dello ione precipitato o scambiato nelle reazioni di precipitazione o scambio

L'uso di N al posto di M presenta un sostanziale vantaggio: non è necessario scrivere la reazione che avviene e tener conto di coefficienti stechiometrici in quanto il numero di equivalenti di qualsiasi reagente e qualsiasi prodotto della reazione è sempre lo stesso (si tiene già conto della stechiometria della reazione nella definizione di ME). La N è molto utile nell'analisi volumetrica cioè nella determinazione quantitativa di un analita mediante titolazione.

Per passare rapidamente da M a N e viceversa si utilizza: $N = x \cdot M$ in quanto N è sempre un multiplo di M ed x è il numero intero utilizzato per calcolare ME a partire da MM

Per calcolare la N di una soluzione noto il % m/m (detto anche % in peso) e la densità si può utilizzare:

$$N = \frac{d \cdot \%m/m \cdot 10}{ME}$$

d: densità (g/ml) % m/m: percentuale soluto (m/m) ME: massa equivalente (g/eq)

Per calcolare la N di una soluzione noto il % m/v (detto anche % in volume) si può utilizzare:

$$N = \frac{\%m/v \cdot 10}{ME}$$

% m/v: percentuale soluto (m/v) ME: massa equivalente (g/eq)

5. **Molalità (m):** moli soluto contenute in 1000 g di solvente.

$$m = \frac{n}{m_s} \quad n: \text{moli soluto} \quad m_s: \text{massa solvente (kg)}$$

La m non dipende dalla temperatura. Se la densità della soluzione è uguale a 1 g/ml allora m e M coincidono. Viene utilizzata nei calcoli relativi alla pressione osmotica ed in generale per le proprietà colligative (che dipendono dal numero di particelle in soluzione)

6. **Formalità (F):** nei sali (composti ionici) non si può parlare di una vera e propria molecola ma di una formula minima quindi è più corretto parlare di peso formula al posto di peso molecolare. Ovviamente la formalità coincide con la molarità.

7. **Frazione molare (x):** si usa nelle miscele. E' il rapporto tra moli di un componente e le moli totali

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \sum x_i = 1$$

n_i : moli dell'iesimo componente

8. **Analisi volumetrica:** quando si raggiunge il punto finale (PF) della titolazione si ha: eq titolante = eq analita

$$g = \frac{N \cdot V \cdot ME}{1000} \quad g: \text{massa analita (g)}$$

N : normalità titolante V : volume titolante (ml) al PF ME : massa equivalente analita (g/eq)

Standardizzazione: nell'analisi volumetrica si utilizza un titolante a concentrazione (titolo) esattamente noto e normalmente espresso con 4 cifre decimali. Poiché di solito il titolante non ha le caratteristiche di standard primario, inizialmente si produce per pesata una soluzione a titolo approssimativo e quindi si utilizza tale soluzione per titolare una quantità esattamente pesata di standard primario allo scopo di ricavare il titolo esatto (standardizzazione). La quantità di standard primario da pesare e da titolare nella standardizzazione si ricava ipotizzando di consumare un volume pari a circa $\frac{1}{2}$ della buretta utilizzata (per ridurre al minimo gli errori). Ad esempio utilizzando una buretta da 50 ml si ipotizza un consumo di 25 ml:

$$g = \frac{N \cdot V \cdot ME}{1000} \quad N: \text{normalità approssimativa titolante} \quad ME: \text{massa equivalente (g/eq) standard primario}$$

g : quantità di standard primario da pesare V : volume da consumare (nell'esempio 25 ml)

Dopo aver pesato esattamente/circa la quantità g (nota con precisione e chiamata da questo momento p) si titola con il titolante a titolo approssimativo, consumando il volume V ; l'esatto titolo si ricava mediante:

$$N = \frac{p \cdot 1000}{V \cdot ME} \quad p: \text{peso (g) di standard primario titolato} \quad V: \text{volume (ml) di titolante consumato}$$

ME : massa equivalente (g/eq) di standard primario titolato