

Programma

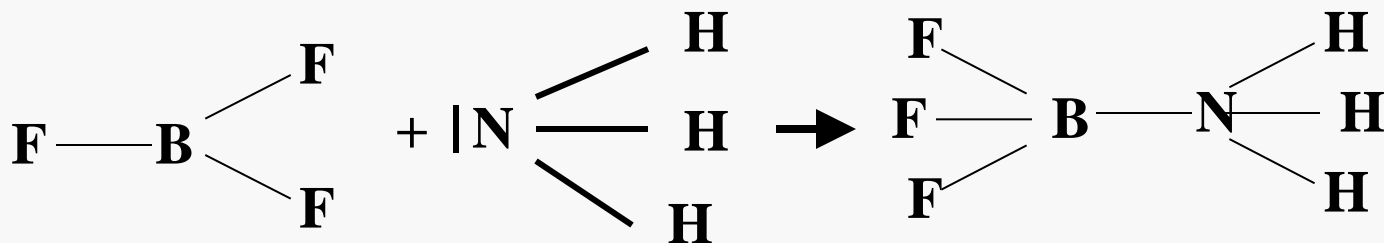
Misure ed Unità di misura. Incertezza della misura. Cifre significative. Notazione scientifica. Atomo e peso atomico. Composti, molecole e ioni. Formula molecolare e peso molecolare. Mole e massa molare. Formula chimica: empirica e molecolare. Nomenclatura dei composti inorganici. Equazioni chimiche. Bilanciamento delle equazioni chimiche. Calcolo stechiometrico delle quantità molari e delle masse. Reagente limitante. Resa di reazione. Soluzioni e loro concentrazione. Leggi dei gas ideali (cenni). Equilibrio chimico gassoso ed in soluzione acquosa. Legge di azione di massa. Principio di Le Chatelier e quoziente di reazione **Acidi e Basi. Equilibri Acido-Base: autoprotolisi dell'acqua; pH; idrolisi di sali; soluzioni tampone; titolazioni acido-base (cenni).** Equilibrio di solubilità: solubilità e prodotto di solubilità; previsione di precipitazione; effetto dello ione in comune, del pH, della temperatura. Reazioni di ossidoriduzione e loro bilanciamento. Elettrochimica: bilanciamento delle reazioni redox con il metodo delle semireazioni; serie elettrochimica; celle galvaniche.

Gli acidi e le basi

Acidi e basi di Lewis

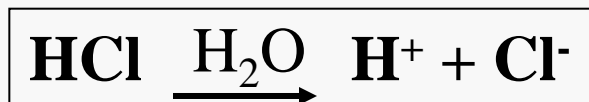
Acidi di Lewis= specie che possono accettare in compartecipazione una coppia di elettroni da un'altra specie.

Base di Lewis = specie che può cedere in compartecipazione una coppia di elettroni ad un'altra sostanza.

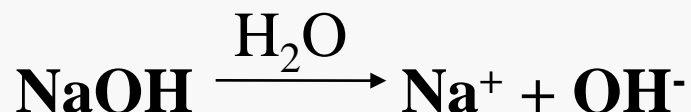


Secondo la teoria di Arrhenius

Sono *acide* le sostanze che dissociandosi in acqua producono ioni H^+



Sono *basiche* le sostanze che dissociandosi in acqua producono ioni OH^-



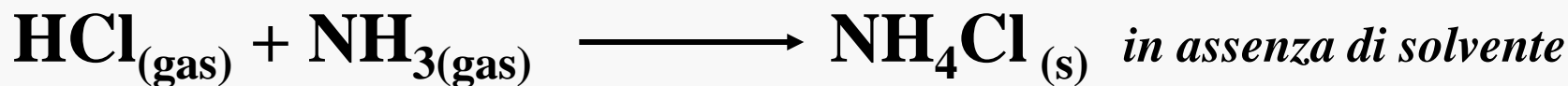
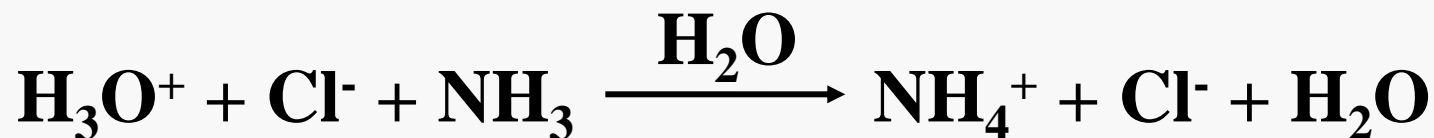
Secondo la teoria di Brønsted-Lowry :

Un acido è una qualunque sostanza che è capace di donare uno ione H^+ ad un'altra sostanza in una reazione chimica

Una base è una sostanza che accetta lo ione H^+ dall'acido

Questa definizione non è vincolata alla presenza del solvente; una reazione acido-base può avvenire quindi in un solvente qualunque, in assenza di solvente ed in qualunque stato di aggregazione delle sostanze.

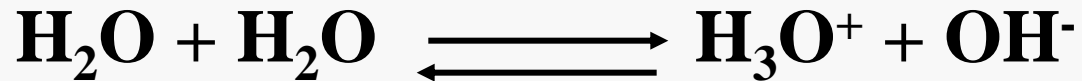
Esempi di reazione acido-base secondo Brönsted- Lowry



L'autoprotolisi dell'acqua

Il prodotto della concentrazione di OH⁻ per quella dello ione H₃O⁺ in una qualunque soluzione acquosa è costante a temperatura costante.

Esso corrisponde alla costante dell'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua che a 25°C è uguale a 1.0 x 10⁻¹⁴.



Equilibrio spostato fortemente verso sinistra; concentrazione dell'H₂O molto elevata ([H₂O] = 55.3 M!!!)

d = 0,997 g/mL a 25°C

L'autoprotolisi dell'acqua

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

K_w = prodotto ionico dell'acqua

In assenza di sostanze che perturbino l'equilibrio (acidi o basi):

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

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ soluzione NEUTRA

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ soluzione ACIDA

$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ soluzione BASICA

Tramite K_w si possono sempre calcolare $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$

Calcolare $[\text{OH}^-]$ in una soluzione in cui $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4.52 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

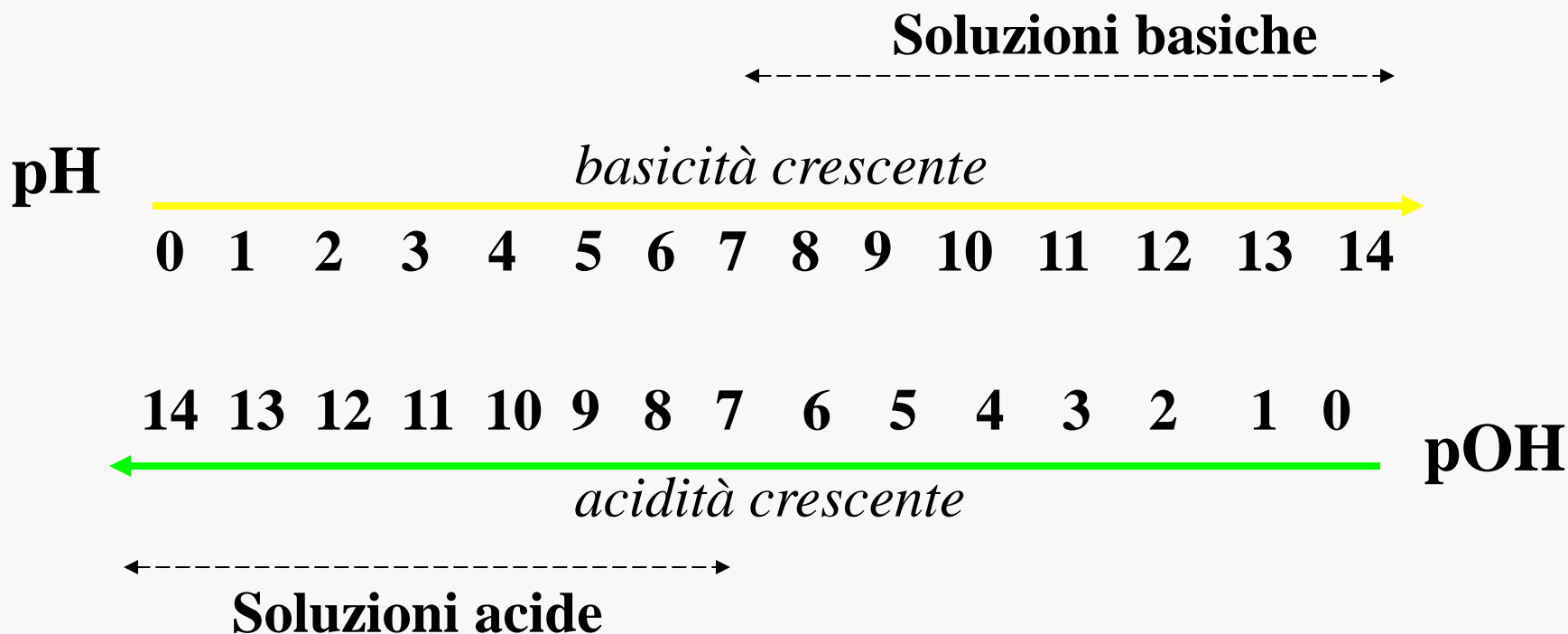
Sapendo che in una soluzione $[\text{H}_3\text{O}^+]$ è $7.9 \cdot 10^{-10} \text{ M}$, calcolare la $[\text{OH}^-]$ nella stessa soluzione

Il pH e la sua scala

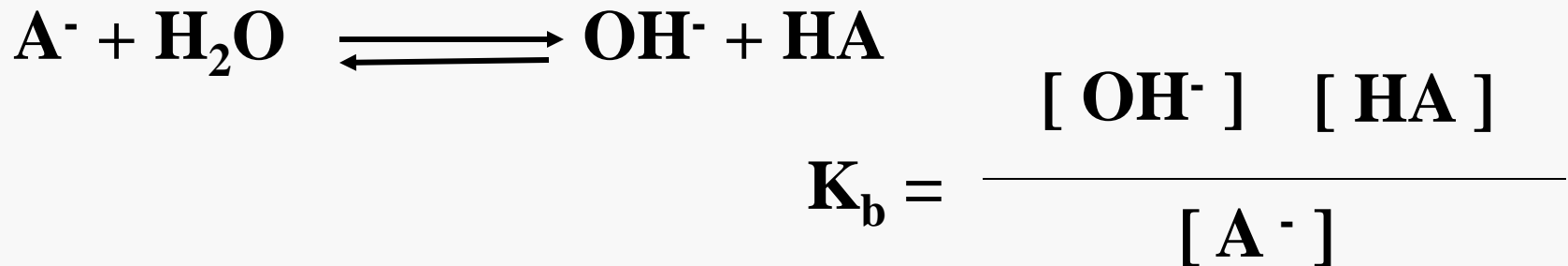
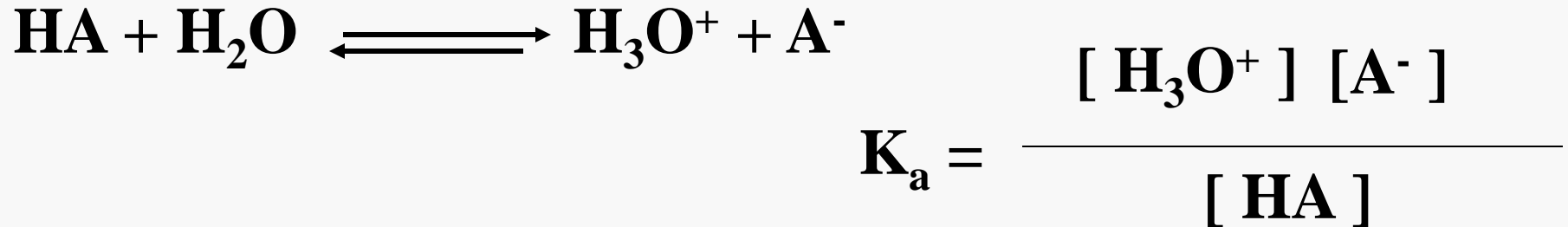
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$



Gli equilibri acido-base: K_a , K_b



$$K_a \times K_b = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

	K_a		K_b
HClO₄	>1	ClO₄⁻	< 10⁻¹⁴
HBr	>1	Br⁻	< 10⁻¹⁴
H₂SO₄	>1	HSO₄⁻	< 10⁻¹⁴
HCl	>1	Cl⁻	< 10⁻¹⁴
HNO₃	>1	NO₃⁻	< 10⁻¹⁴
H₃O⁺ (*)	1	H₂O(*)	1,0·10⁻¹⁴
HSO₄⁻	2·10⁻²	SO₄²⁻	5·10⁻¹³
SO₂	1,7·10⁻²	HSO₃⁻	5,9·10⁻¹³
H₃PO₄	7,5·10⁻³	H₂PO₄⁻	1,3·10⁻¹²

	K_a		K_b
HF	$7,1 \cdot 10^{-4}$	F⁻	$1,4 \cdot 10^{-11}$
HNO₂	$4,5 \cdot 10^{-4}$	NO₂⁻	$2,2 \cdot 10^{-11}$
HCOOH	$2,1 \cdot 10^{-4}$	HCOO⁻	$4,8 \cdot 10^{-11}$
CH₃COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	CH₃COO⁻	$5,6 \cdot 10^{-10}$
CO₂	$4,2 \cdot 10^{-7}$	HCO₃⁻	$2,4 \cdot 10^{-8}$
H₂S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	HS⁻	$1,0 \cdot 10^{-7}$
H₂PO₄⁻	$6,0 \cdot 10^{-8}$	HPO₄²⁻	$1,7 \cdot 10^{-7}$
HSO₃⁻	$5,6 \cdot 10^{-8}$	SO₃²⁻	$1,8 \cdot 10^{-7}$
HClO	$3,2 \cdot 10^{-8}$	ClO⁻	$3,1 \cdot 10^{-7}$

	K_a		K_b
H_3BO_3	$6,0 \cdot 10^{-10}$	H_2BO_3^-	$1,7 \cdot 10^{-5}$
NH_4^+	$5,6 \cdot 10^{-10}$	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
HCN	$4,0 \cdot 10^{-10}$	CN^-	$2,5 \cdot 10^{-5}$
HCO_3^-	$4,8 \cdot 10^{-11}$	CO_3^{2-}	$2,1 \cdot 10^{-4}$
H_2O_2	$2,6 \cdot 10^{-12}$	HO_2^-	$3,8 \cdot 10^{-3}$
HPO_4^{2-}	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PO_4^{3-}	$2,3 \cdot 10^{-2}$
HS^-	$1,1 \cdot 10^{-13}$	S^{2-}	$9,1 \cdot 10^{-2}$
H_2O^*	$1,0 \cdot 10^{-14}$	OH^*	1
CH_3OH	$< 10^{-14}$	CH_3O^-	> 1
NH_3	$< 10^{-14}$	NH_2^-	> 1
OH^-	$< 10^{-14}$	O_2^-	> 1
H_2	$< 10^{-14}$	H^-	> 1

Il calcolo del pH: acidi forti

Si calcoli il pH di una soluzione **0.100 M** di **HNO₃**

Il calcolo del pH: acidi forti

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di HNO₃

HNO₃ è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H₂O si dissocia completamente:

$[H_3O^+]$ derivante dall'acido = $C_{HNO_3} = 0.100$ M

$$pH = -\log 0.100 = 1$$

Il pH risultante è acido

**Si calcolino il pH ed il pOH di una soluzione acquosa
 1.00×10^{-4} M di HClO_4**

**Si calcolino il pH ed il pOH di una soluzione acquosa
1.00 x 10⁻⁴ M di HClO₄**

HClO₄ è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H₂O si dissocia completamente:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ derivante dall'acido} = C_{\text{HClO}_4} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.00 \times 10^{-4} = 4$$

poiché $[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ M}$ risulta che:

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} / 1.0 \times 10^{-4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 10.0$$

Si noti che $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14$

Nel problema non si è tenuto conto del contributo degli ioni H_3O^+ derivanti dalla dissociazione dell' H_2O

Si verifica a posteriori che l'approssimazione fatta sia lecita:

dato che la $[\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ M}$ deriva dalla dissociazione delle molecole di H_2O , la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derivante dalla medesima dissociazione sarà uguale, cioè pari a 10^{-10} M

Questa concentrazione è trascurabile rispetto alla concentrazione di $[\text{H}_3\text{O}^+]$ derivante dall'acido (10^{-4} M)

Si calcoli il pH di una soluzione 1.00×10^{-7} M di HClO_4

Si calcoli il pH di una soluzione 1.00×10^{-7} M di HClO_4

HClO_4 è un acido forte con $K_a > 1$ quindi in H_2O si dissocia completamente:

$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} \text{ derivante dall'acido} = C_{\text{HClO}_4} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

tale concentrazione è paragonabile alla dissociazione delle molecole di H_2O che quindi contribuirà al pH della soluzione:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} + \mathbf{x}$$

dove x è la concentrazione di H_3O^+ , e quindi anche di OH^- , derivante dalla dissociazione del solvente

quindi:

$$K_w = (1.00 \times 10^{-7} + \mathbf{x}) \mathbf{x} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\mathbf{x} = 0.62 \times 10^{-7} \text{ M}$$

la concentrazione totale di $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \text{ M}$

$$\text{pH} = 6.79$$

Si noti che il pH è acido come atteso

Solo quando gli ioni H_3O^+ derivanti da un acido sono in concentrazione $< 10^{-6}$ M occorre tenere conto del contributo della dissociazione dell'acqua al pH

Il calcolo del pH: acidi deboli

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di CH₃COOH

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di CH₃COOH

CH₃COOH è un acido debole con $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, quindi in H₂O non si dissocia completamente:

La concentrazione di H₃O⁺ derivante dalla sua dissociazione si può ricavare dalla K_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0.100-x} \approx \frac{x^2}{0.100} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.34 \times 10^{-3} \quad \text{pH} = 2.9$$

molto meno acido di quello di un acido forte della stessa concentrazione

La x al denominatore risulta generalmente trascurabile quando siano contemporaneamente soddisfatte le condizioni:

- a) **K_a è minore o dell'ordine di 10^{-5}**
- b) **la concentrazione dell'acido è maggiore di 10^{-2} M**

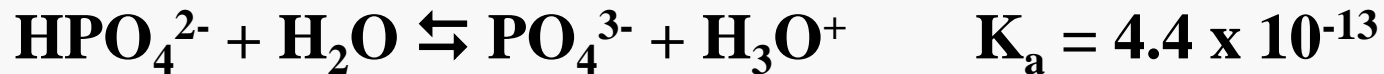
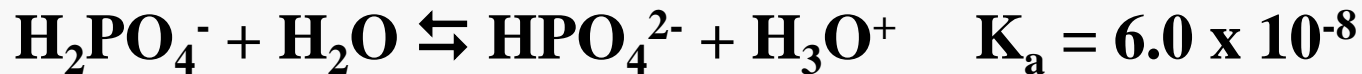
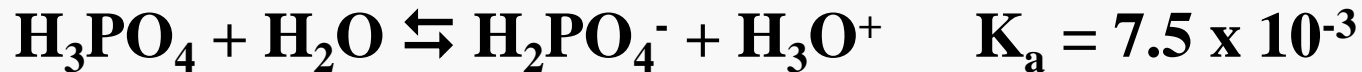
**Il calcolo del pH di basi forti e deboli
si effettua in maniera analoga**

Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di NaOH

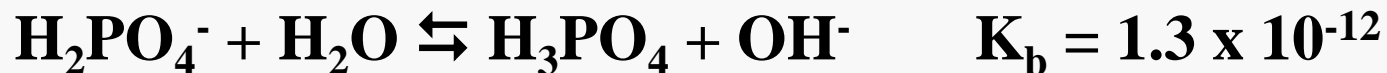
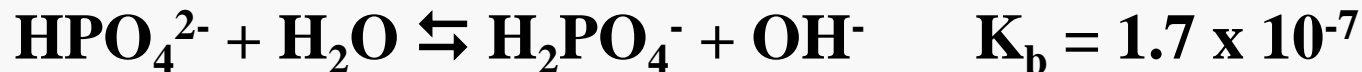
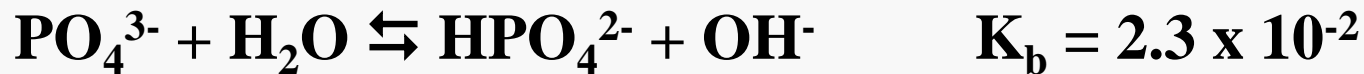
Si calcoli il pH di una soluzione 0.100 M di NH₃

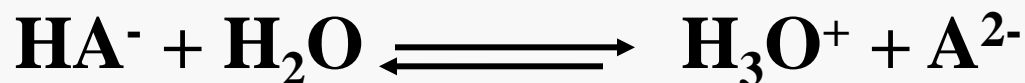
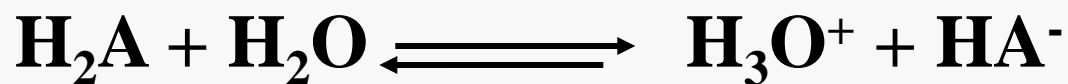
Acidi e basi polifunzionali

Acido poliprotico = acido che ha la possibilità di cedere più di uno ione H^+ .



Base poliacida = base che può accettare più di un protone:





Ci sono 4 incognite da calcolare $[\text{H}_2\text{A}]$ $[\text{HA}^-]$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{A}^{2-}]$

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

Da queste due equazioni ricaviamo $[\text{HA}^-]$ $[\text{A}^{2-}]$

Se C_A è la concentrazione iniziale dell'acido: $C_A = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$

Condizione di elettroneutralità = $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$

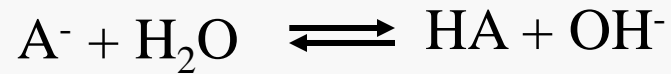
Normalmente $K_1 \gg K_2$ quindi gli equilibri possono essere trattati separatamente

Calcolare la concentrazione delle specie all'equilibrio in una soluzione 0.100 M di acido solfidrico sapendo che $K_1 = 1.1 \cdot 10^{-7}$ e $K_2 = 1.0 \cdot 10^{-14}$

Calcolare la concentrazione delle specie presenti in una soluzione di acido solforico $1.73 \times 10^{-1} \text{M}$. L'acido solforico è un acido diprotico la cui prima dissociazione è completa. la costante della seconda dissociazione è $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$

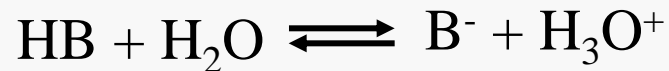
L'idrolisi

Sali derivanti da un acido debole e una base forte



$$K_{ib} = \frac{[HA] [OH^-]}{[A^-]}$$

Sali derivanti da un acido forte e una base debole



$$K_{ia} = \frac{[B^-] [H_3O^+]}{[HB]}$$

Calcolare il pH di una soluzione di acetato di sodio 0.1 M sapendo che
La costante di dissociazione dell'acido acetico vale $1.76 \cdot 10^{-5}$

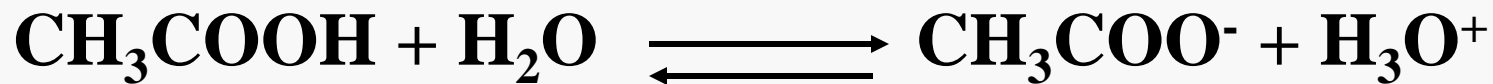
Calcolare il pH di una soluzione di cloruro d'ammonio 0.2 M sapendo che
la costante di dissociazione dell'ammoniaca vale $1.8 \cdot 10^{-5}$

Le soluzioni tampone

Se in una soluzione acquosa sono presenti un acido ed una base coniugata (CH_3COOH e CH_3COO^- ; NH_4^+ e NH_3 , etc.) si ha una soluzione tampone quando il rapporto fra le concentrazioni stechiometriche dell'acido e della base è compreso tra 0.1 e 10

Le soluzioni tampone hanno proprietà chimiche peculiari:

- Il pH non varia al variare della diluizione**
- Il pH tende a rimanere costante per piccole aggiunte di acidi e basi forti**



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

dalla quale si ha:

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

e quindi:

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Se le concentrazioni delle due specie CH_3COOH e CH_3COO^- sono uguali, $\text{pH} = \text{pK}_a$.

Le concentrazioni dell'acido e della base coniugata all'equilibrio sono prese uguali a quelle iniziali per effetto dello ione a comune

Il calcolo del pH: soluzioni tampone

Si calcoli il pH di una soluzione **0.321 M** di **CH₃COOH** e **0.281 M** di **CH₃COO⁻**.

Si calcoli il pH di una soluzione 0.321 M di CH₃COOH e 0.281 M di CH₃COO⁻.

Si tratta di una soluzione tampone (0.321/0.281= 1.14).

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{0.321}{0.281} = 2.06 \times 10^{-5}$$

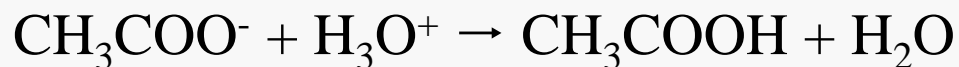
$$\text{pH} = 4.69$$

Effetto tampone

Il pH varia poco per piccole aggiunte di acidi e basi, anche forti, purché in quantità piccole rispetto a quelle delle specie che costituiscono la soluzione tampone.

Es. Calcolare la variazione di pH che si verifica per aggiunta di 6.25×10^{-3} mol di HCl alla soluzione tampone dell'esempio precedente.

L'aggiunta di HCl fa avvenire la reazione:



Con aumento di $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ e diminuzione di $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \frac{(0.321 + 6.25 \times 10^{-3})}{(0.281 - 6.25 \times 10^{-3})} = 2.14 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.67$$

L'effetto di un'analogha aggiunta di HCl in H_2O è di portare il pH a 2.2.

Alcuni sistemi tampone

<i>Coppia HA/A⁻</i>	<i>K_a</i>	<i>Intervallo di pH</i>
CH₃COOH/CH₃COO⁻	1.8 x 10⁻⁵	3.75-5.75
H₂CO₃/HCO₃⁻	4.3 x 10⁻⁷	5.37-7.37
H₂S/HS⁻	9.1 x 10⁻⁸	6.04-8.04
H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻	6.2 x 10⁻⁸	6.21-8.21
NH₄⁺/NH₃	5.6 x 10⁻¹⁰	8.25-10.25

Gli indicatori

***Indicatore* = sostanza organica che cambia colore tra la sua forma acida e quella basica**



Il *pH di viraggio* è il pH in corrispondenza del quale la concentrazione della forma protonata è uguale alla concentrazione della forma non protonata

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}}$$

Per pH inferiori a $\text{p}K_{\text{ind}} - 1$ prevale la forma indissociata

Per pH maggiori a $\text{p}K_{\text{ind}} + 1$ prevale la forma dissociata

Questo intervallo si chiama *intervallo di viraggio* dell'indicatore.

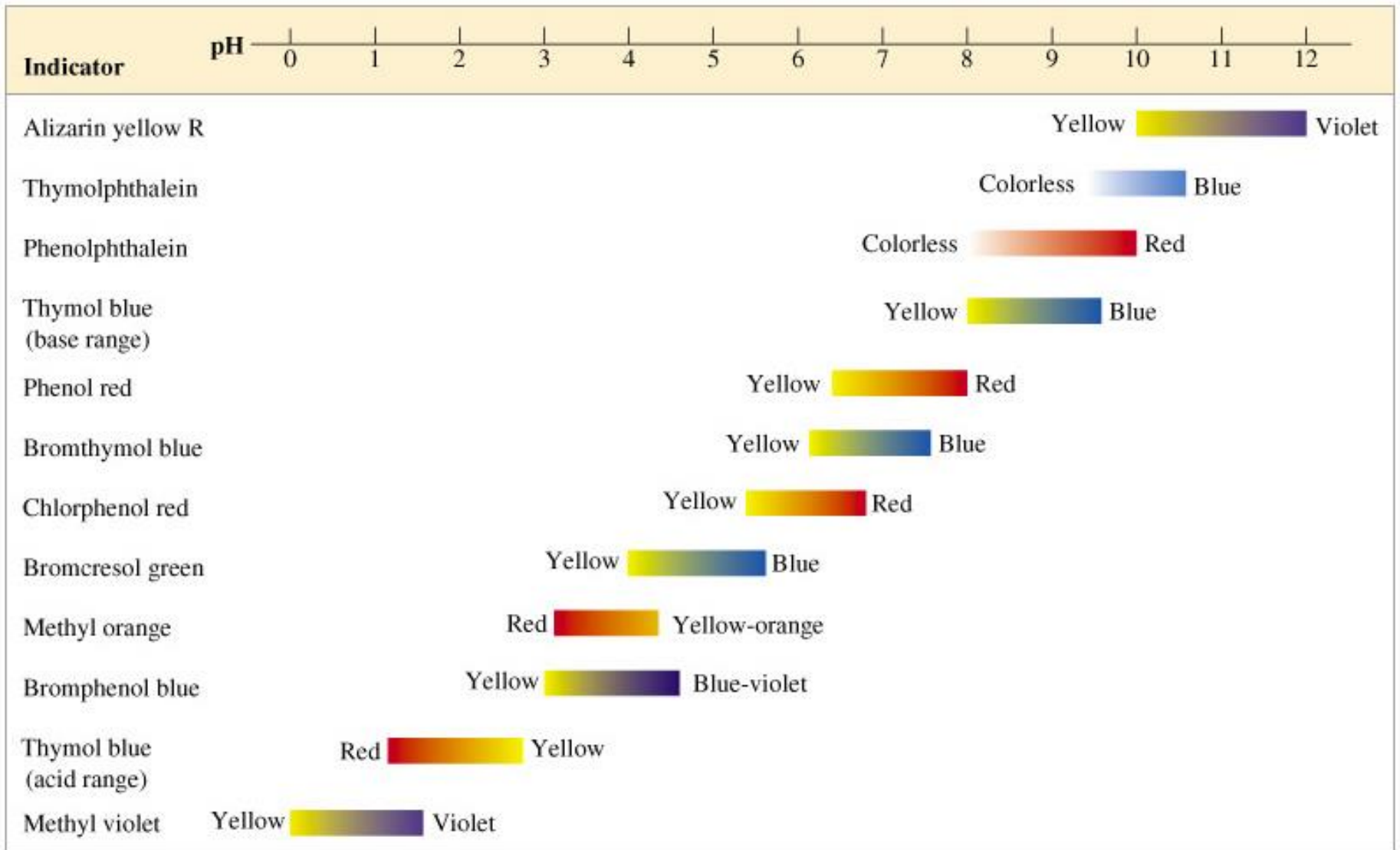
Indicatori universali

Cartina tornasole

L'intervallo di viraggio dell'indicatore indica l'entità della variazione di pH che si deve produrre perché l'occhio apprezzi la differenza di colore tra la forma acida e quella basica e viceversa. E' necessario che una della due forme sia presente rispetto all'altra con un eccesso di 10 volte. si ricava considerando che: $[\text{Hin}]/[\text{In}^-] \geq 10$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a(\text{ind})} [\text{Hin}]/[\text{In}^-]$$

ed è compreso fra $K_{a(\text{ind})}/10$ e $10K_{a(\text{ind})}$



Titolazioni acido-base

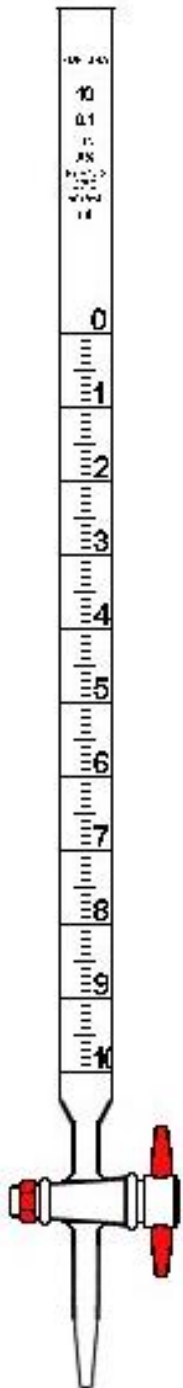
Titolazione = è una operazione il cui scopo è la determinazione del titolo di una soluzione.

Consiste nell'aggiungere volumi noti di una soluzione a concentrazione nota di un *titolante* ad un volume noto di una soluzione a concentrazione ignota.

Il titolante deve reagire in modo rapido, completo e con stechiometria ben definita con la sostanza da titolare.

Nel caso delle titolazioni acido-base, il titolante è costituito quindi da acidi e basi forti.

La sostanza da titolare può essere una base o un acido qualsiasi.



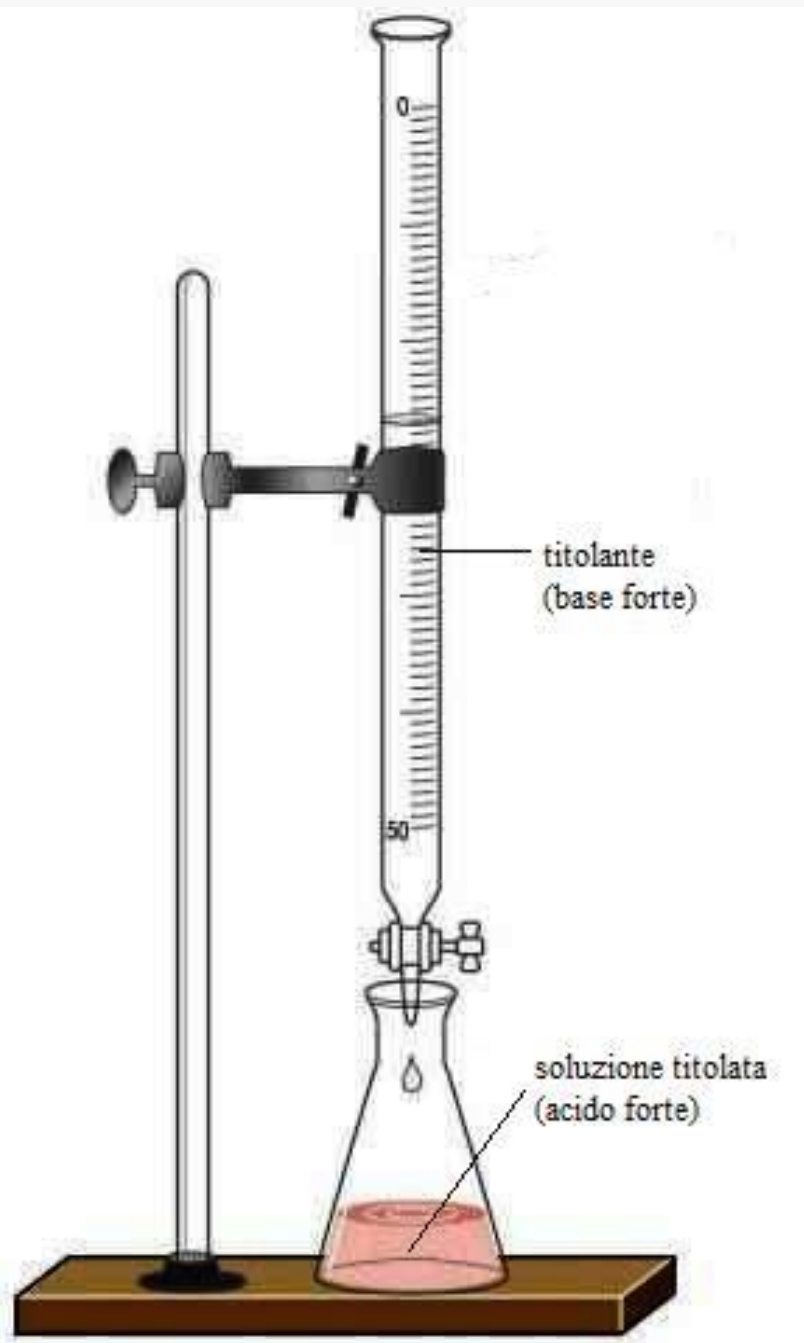
***BURETTA: tubo di vetro calibrato
provvisto di rubinetto graduato
con inizio della numerazione
all'estremità opposta al
rubinetto. Si usano per
misurare il volume di liquido
erogato leggendo il livello
prima e dopo l'erogazione.***



**Linea di Shellbach:
Striscia verticale colorata che
Agevola la lettura della buretta**

Utilizzo della buretta

- 1) *Controllare che il rubinetto sia correttamente chiuso*
- 2) *Versare una piccola quantità della soluzione all'interno della buretta e farla scorrere lentamente lungo le pareti ruotando la buretta tenuta in posizione quasi orizzontale (AVVINAMENTO)*
- 3) *Bloccare la buretta con l'apposita pinza e riempirla con l'aiuto di un imbuto.*
- 4) *Aprire il rubinetto per un paio di secondi in modo da riempire anche la parte inferiore della buretta (tra il rubinetto e la punta. Eliminare tutte le bolle d'aria*
- 5) *L'erogazione del liquido deve essere fatta lentamente per consentire al velo del liquido di aderire in modo uniforme alle pareti della buretta*
- 6) *La lettura si effettua posizionando l'occhio all'altezza del menisco per evitare errori di parallasse*
- 7) *Terminato l'uso la buretta si svuota, si lava e si fissa di nuovo alla pinza di sostegno con il rubinetto aperto rivolto verso l'alto per facilitare l'asciugatura.*



Punto equivalente e punto finale della titolazione

- Una titolazione termina quando le moli di titolante uguagliano quelle della sostanza da titolare (**punto equivalente**):

$$M_A V_A = M_B V_B$$

Quando si fa una titolazione si usa un indicatore che ci dice quando i due reagenti si miscelano nelle esatte proporzioni. Quando l'indicatore cambia colore si ha il **punto finale** della titolazione.

A 100 mL di acido acetico 0.5 M vengono aggiunti 0.8g di NaOH
Calcolare il pH della soluzione sapendo che la costante di dissociazione
Dell'acido acetico è 1.76×10^{-5} .