



*Corso di Laurea in
Biotechnologie*

Chimica Generale e Stechiometria

Dr. Enrico Boccaleri

Termodinamica

Termodinamica: *ramo della scienza che studia le relazioni tra il calore e le altre forme di energia.*

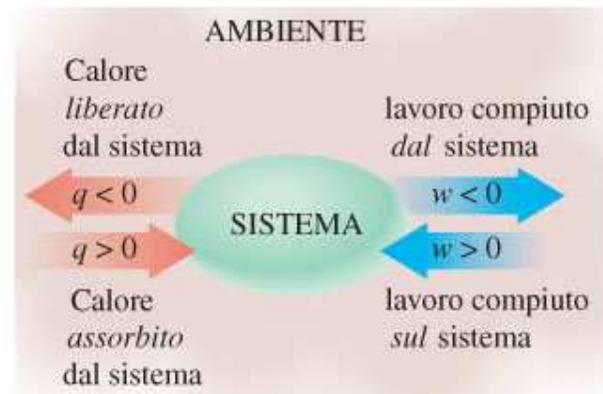
Sistema e ambiente

- *sistema* (system): zona dello spazio all'interno della quale studiamo i fenomeni che ci interessano (ad esempio una reazione chimica)
- *ambiente* (esterno, surroundings): tutto il resto.

Tra loro ci possono essere dei *confini* (boundary) *fisici* o *immaginari*

Termodinamica

Per convenzione tutto ciò che esce dal sistema ha segno negativo, tutto ciò che entra ha segno positivo.



Convenzioni per i segni di q e w .

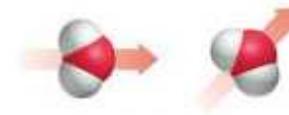
Energia interna

Energia: capacità di compiere lavoro.

E' la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale delle particelle che formano il sistema.

Energia cinetica: moto delle particelle

Energia potenziale: legami chimici, interazione elettroni-nucleo etc...



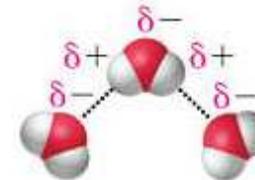
Traslazionale



Rotazionale



Vibrazionale



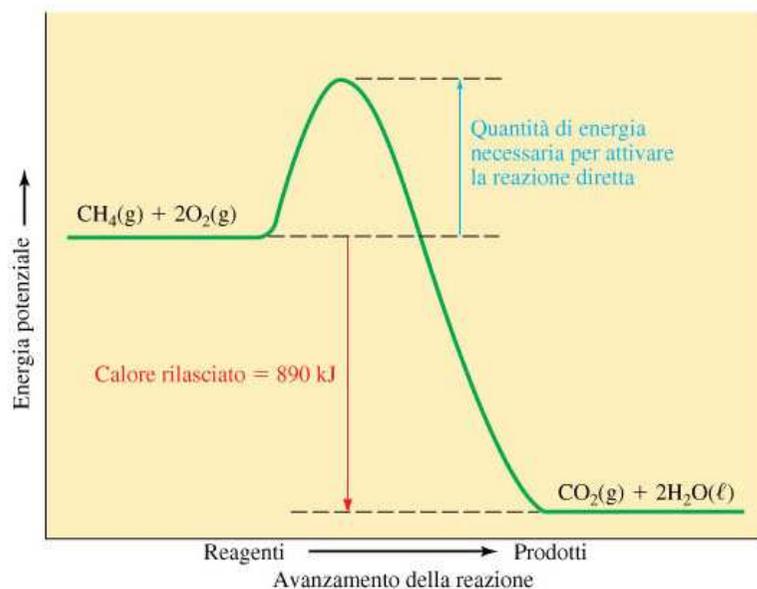
Elettrostatica
(Attrazioni intermolecolari)

Energia potenziale

E' l'energia principalmente immagazzinata nei legami chimici e che viene vincolata o liberata nelle reazioni.

Liberiamo energia nelle reazioni **esotermiche**

Immagazziniamo energia nelle reazioni **endotermiche**



Energia interna

E è una *funzione di stato*, ovvero una grandezza che dipende solo dallo stato finale ed iniziale del sistema e non dal cammino percorso ($E \propto T$, T è una funzione di stato \Rightarrow E è una funzione di stato).

$$\Delta E = E_f - E_i$$

se un sistema fa lavoro o cede calore E diminuisce

$$\Delta E < 0$$

- se un sistema subisce lavoro o acquista calore E aumenta $\Delta E > 0$

Prima legge della termodinamica

L'energia interna di un sistema isolato è costante e può essere aumentata o diminuita solo agendo sul sistema.

Il calore e il lavoro sono modi equivalenti di modificare l'energia interna di un sistema, per trasferimento dall'ambiente.

Se un sistema compie o subisce lavoro (w) oppure se cede o acquista calore (q) vede variare la sua energia interna:

$$E = q + w$$

Il lavoro in una reazione

Due tipi di lavoro sono normalmente associati ad una reazione chimica

lavoro elettrico: reazioni chimiche possono lavorare sull'ambiente esterno per far passare cariche elettriche attraverso un filo.

lavoro di espansione: reazioni chimiche possono lavorare sull'ambiente esterno espandendo il loro volume.

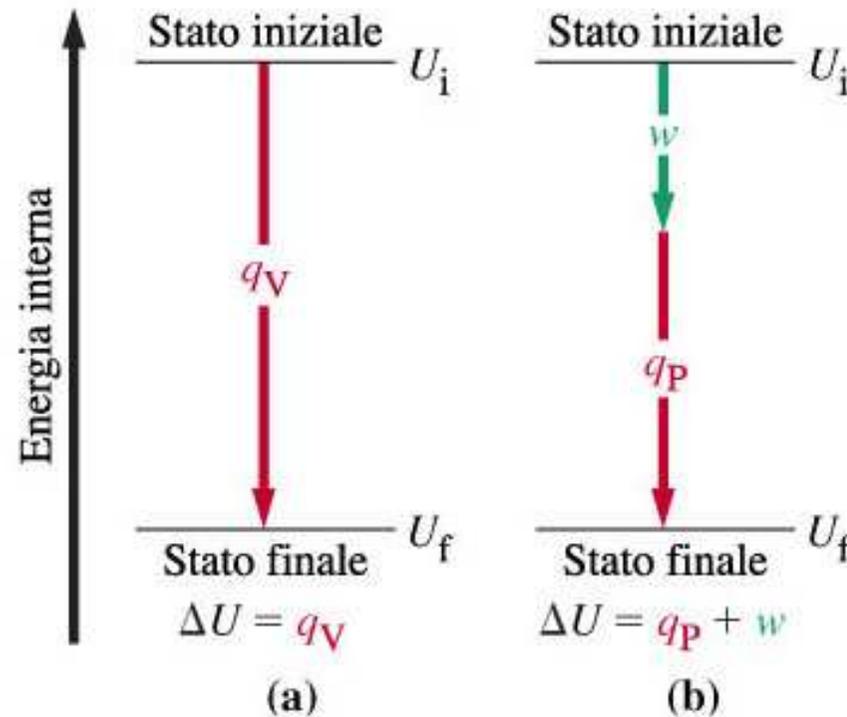
$$w = - P \Delta V$$

Reazioni a volume e pressione costante

► FIGURA 7-12

Due diversi percorsi che portano alla stessa variazione di energia interna del sistema

Nel percorso (a) il volume del sistema rimane costante e non c'è conversione di energia interna in lavoro - si pensi ad una combustione di benzina in una bomba calorimetrica. Nel percorso (b) il sistema compie un lavoro per il quale è usata parte dell'energia interna - si pensi alla benzina che brucia in un motore d'auto, producendo calore e lavoro.



$$E = q - P\Delta V$$

Entalpia

E' la somma dell'energia interna del sistema più il lavoro (PV) che il sistema fa o subisce.

$$H = E + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

Siccome una reazione chimica viene generalmente condotta a pressione atmosferica (costante)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta E + P\Delta V \text{ (a pressione costante)}$$

Entalpia

Sostituendo la prima legge della termodinamica

$$\Delta H = (q_p + w) + P \Delta V$$

Se il lavoro fatto dal sistema è solo lavoro di espansione

$$\Delta H = (q_p - P\Delta V) + P\Delta V = q_p$$

Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema:

$$\Delta H = q_p \text{ (a pressione costante)}$$

Anche l'entalpia è una funzione di stato.

Entalpia

1. *Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a volume costante è uguale alla variazione di energia libera del sistema:* $E = q_v$

2. *Il calore emesso o assorbito da una reazione chimica a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema:* $H = q_p$

3. *La variazione di entalpia del sistema durante una reazione chimica è uguale alla variazione dell'energia interna più il prodotto della pressione del gas nel sistema per il suo volume:* $\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$

4. *La differenza tra ΔE e ΔH è piccola per sistemi che coinvolgono solidi e liquidi ($\Delta V \approx 0$), ma diventa importante per reazioni gassose se c'è variazione del numero di moli nel corso della reazione.*

Entalpia

1. $\Delta H > 0$ reazione endotermica (ha “assorbito” energia)
1. $\Delta H < 0$ reazione esotermica (ha “ceduto” energia)
2. ΔH si può determinare anche per le trasformazioni fisiche

Legge di Hess

Esiste un tipo particolare di entalpia: entalpia standard di formazione H_f = *variazione di entalpia di 1 mole di composto dai suoi elementi nelle forme stabili a 25 °C e 1 bar (= 0,987 Atm).*



L'entalpia standard di formazione degli elementi nelle forme più stabili è zero (ad esempio ΔH_f° per C_{grafite} , o per O_2).

Legge di Hess: l'entalpia di reazione complessiva è la somma delle entalpie di reazione relative ai singoli stadi nei quali si può suddividere la reazione, anche se questi stadi sono solo teorici.

Oppure: l'entalpia di una reazione è indipendente dalle eventuali reazioni intermedie, ma dipende solo dallo stato finale ed iniziale del sistema.

Stato standard

Lo stato standard termodinamico è dato da:

- solidi e liquidi puri alla pressione 1 bar/1 atm
- Soluzioni con concentrazione 1 molare
- Gas alla pressione parziale di 1 atm

Legge di Hess

Dalle entalpie di formazione, è possibile calcolare l'entalpia di una reazione come:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{f \text{ prodotti}} - \Delta H^\circ_{f \text{ reagenti}}$$



$$\Delta H^\circ_{\text{prodotti}} = 12 \times (-393.5) + 6 \times (-285.8) = -6437.1 \text{ kJ}$$

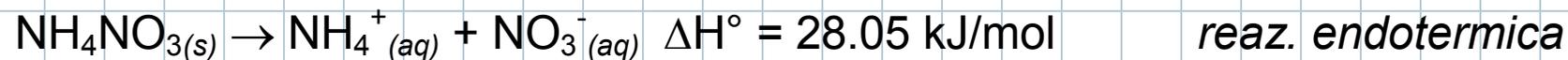
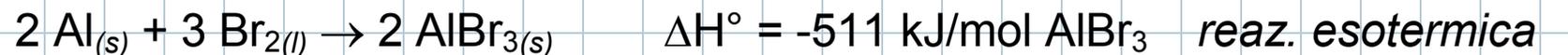
$$\Delta H^\circ_{\text{reagenti}} = 2 \times (+49.0) + 15 \times (0) = +98.0 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{prodotti}} - \Delta H^\circ_{\text{reagenti}} = -6535.1 \text{ kJ}$$

Spontaneità di una reazione

La spontaneità di una reazione non è direttamente correlata solo allo svolgimento o assorbimento di calore.

Come sotto riportato, ci sono reazioni esotermiche ed endotermiche spontanee.



Quali parametri decidono la spontaneità di una reazione?

Entropia

L'entropia (S) è una grandezza termodinamica che descrive il grado di disordine di un sistema.

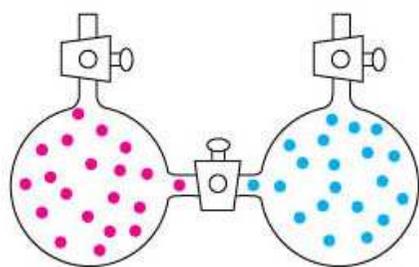
Analogamente all'entalpia H, possiamo calcolare la variazione di entropia di un sistema in condizioni standard con la relazione

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_{\text{prodotti}} - \Delta S^\circ_{\text{reagenti}}$$

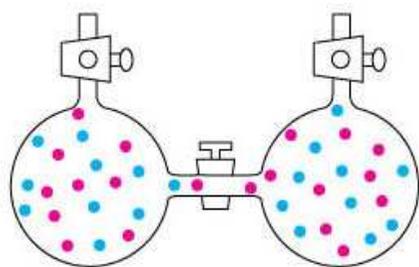
Considerando solo ΔS , la spontaneità di una reazione si ha quando essa vede un **aumento di disordine nell'universo (Secondo principio della Termodinamica)**

Per le sostanze pure si ha $S = 0$ allo zero assoluto (0 K). Questo è il **terzo principio della termodinamica**

Entropia

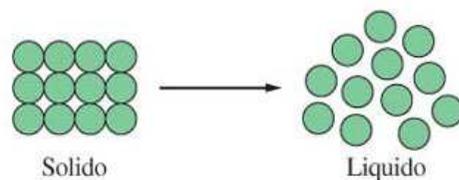


(a) Prima del mescolamento



(b) Dopo il mescolamento

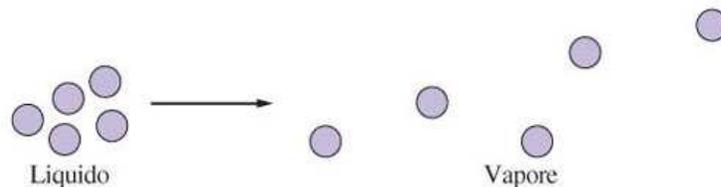
• Gas A • Gas B



Solido

Liquido

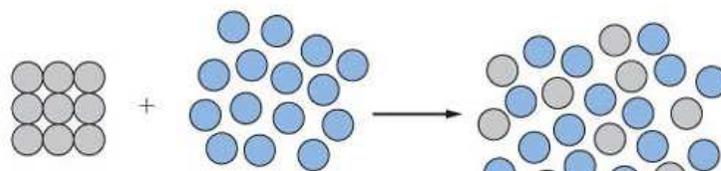
(a) Fusione: $S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$



Liquido

Vapore

(b) Vaporizzazione: $S_{\text{vapore}} > S_{\text{liquido}}$



Soluto

Solvente

Soluzione

(c) Solubilizzazione: $S_{\text{sol}} > (S_{\text{solvente}} + S_{\text{soluto}})$

Reazioni spontanee se...

◆ Dal punto di vista energetico si ottiene lo svolgimento di calore

◆ I prodotti contengono meno energia dei reagenti

◆ $\Delta H < 0$

◆ Dal punto di vista entropico si ha un aumento del grado di disordine

◆ Una reazione produce un numero maggiore di molecole rispetto a quelle consumate

Energia libera di Gibbs (G)

La grandezza termodinamica G tiene conto dei contributi energetici (H) e di disordine (S) per esprimere la spontaneità di una reazione.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Una reazione è spontanea quando

$$\Delta G = \Delta G_{\text{prodotti}} - \Delta g_{\text{reagenti}}$$

Risulta **minore di zero** ($\Delta G < 0$)

NB: quando $\Delta G = 0$ il sistema è all'equilibrio

come per H ed S, possiamo definire G° come l'energia libera per stati standard.

Energia libera di Gibbs (G)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	Reazione spontanea a tutte le T
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	Reazione spontanea solo sotto certe T ($ T\Delta S > \Delta H $)
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	Reazione spontanea solo sopra certe T ($T\Delta S > \Delta H$)
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	Reazione non spontanea a tutte le T

Equilibrio

La variazione di ΔG in un sistema in condizioni non standard viene calcolato, rispetto ai valori di G° (stato standard) mediante l'espressione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Per la reazione:



$$Q = \frac{[C][D]}{[A]^a[B]^b} \quad \text{opp.} = \frac{p_c p_d}{p_a^c p_b^d}$$

Soluzioni \rightarrow conc. molari

Gas \rightarrow pressioni parziali

Equilibrio

L'equilibrio si ottiene quando $\Delta G = 0$, cioè quando:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

Per la reazione:



ALL'EQUILIBRIO

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

Equilibrio



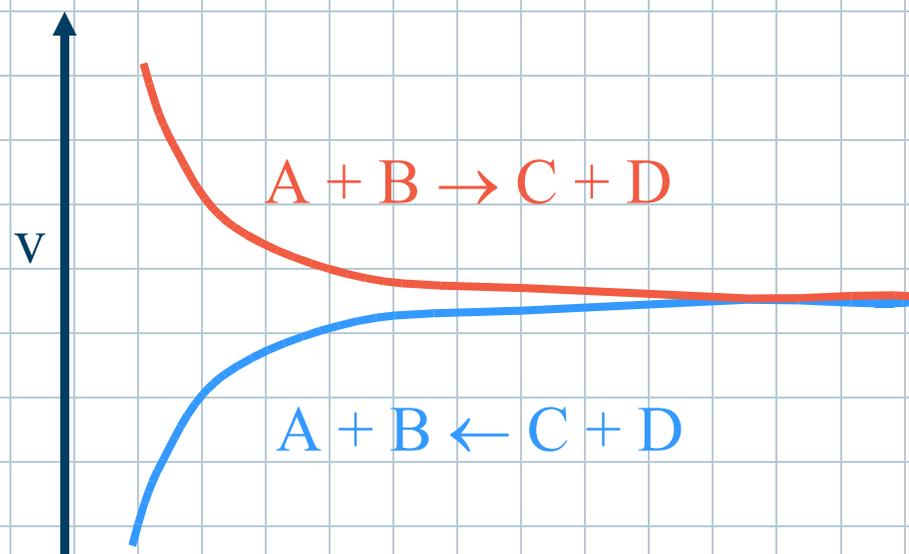
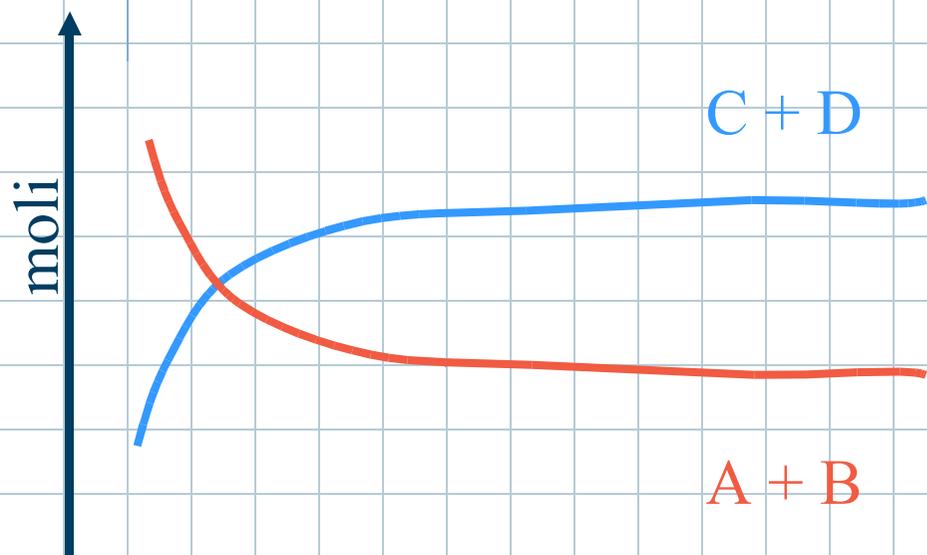
$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K(costante di equilibrio):

- Esprime le quantità di prodotti ottenibili spontaneamente dalla reazione
- cambia al variare della temperatura

Equilibrio

- ◆ Una reazione non si "ferma", ma raggiunge l'equilibrio dinamico.
- ◆ Le velocità della reazione diretta e inversa sono uguali



Principio di Le Chatelier

Operando una perturbazione su un sistema all'equilibrio (cioè variare la concentrazione, T, o p), il sistema risponde in modo tale da ripristinare l'equilibrio:

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

$K \propto (T,p)$

La variazione di concentrazione di uno dei termini presenti nel rapporto comporta necessariamente il riequilibrio dei rapporti di concentrazione in modo tale da conservare l'uguaglianza colla costante K

Principio di Le Chatelier

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

Principio di Le Chatelier

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

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



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

Principio di Le Chatelier

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

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

se la reazione diminuisce di volume (diminuzione del numero di moli) essa è favorita da aumenti di pressione.

Termodinamica e cinetica

Una reazione sponanea non è detto che avvenga rapidamente

La velocità di una reazione può impedire di ottenere i prodotti in tempi ragionevoli



Cinetica di una reazione

Il termine *velocità* viene usato per descrivere la variazione di una quantità nell'unità di tempo. La **velocità di una reazione** sarà quindi *la variazione della concentrazione di uno dei reagenti ($\Delta[X]$) in un dato periodo di tempo (Δt)*

$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[X]}{\Delta t}$$

Velocità di reazione

$$\text{velocità} = k [A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots$$

Le reazioni vengono classificate in base all'ordine rispetto ad uno dei reagenti (ad esempio si può dire “*di ordine a rispetto ad A*” o “*di ordine b rispetto a B*”) oppure in base all'ordine complessivo, che è la somma dei singoli ordini ($a+b+c+d+\dots$)

Le reazioni chimiche sono in maggioranza del primo e secondo ordine, ma non siamo in grado di prevederlo a priori. La legge cinetica viene determinata sperimentalmente ed i numeri a , b , ... non coincidono con i coefficienti stechiometrici.

Leggi cinetiche integrate

Quanto prodotto rimarrà nel reattore dopo un certo tempo? A questa domanda si risponde utilizzando le equazioni cinetiche integrate. Per una semplice reazione del primo ordine:



$$\text{velocità} = -\frac{\delta[A]}{\delta t} = k [A]$$

$$-\frac{\delta[A]}{[A]} = k \delta t$$

$$\int_{c_0}^c -\frac{\delta[A]}{[A]} = \int_0^t k \delta t$$

$$-\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = k t$$

$$[A]_t = [A]_0 \times e^{-kt}$$

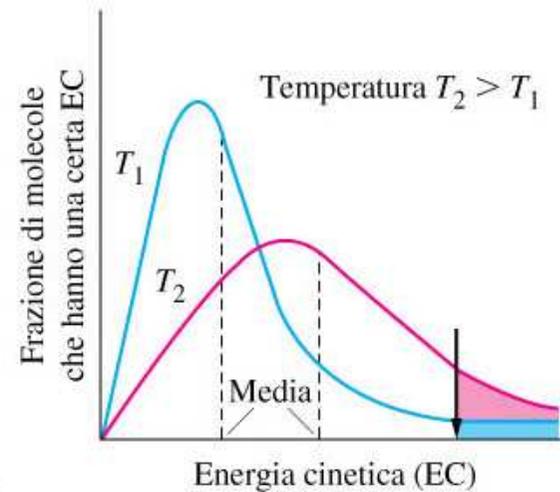
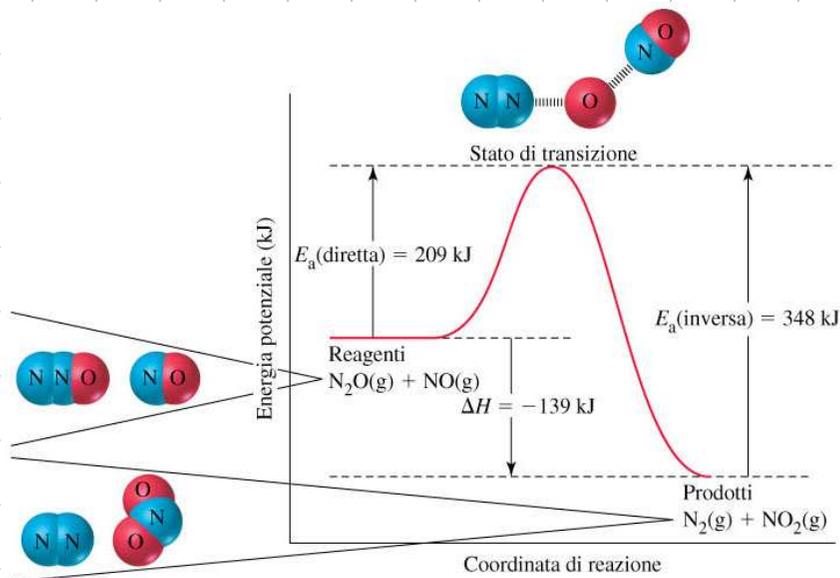
$$\ln [A]_t = \ln [A]_0 - k t$$

Controllo della velocità

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

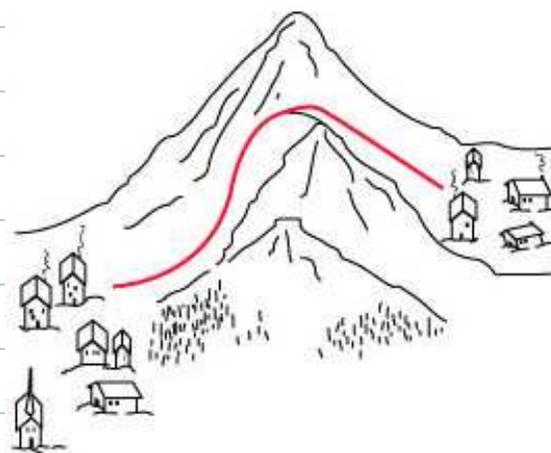
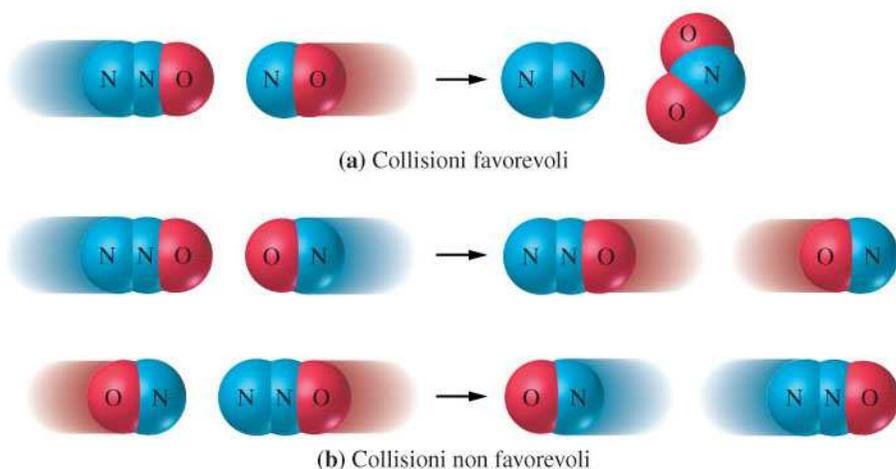
Equazione di Arrhenius

All'aumentare della temperatura aumenta la costante di velocità e quindi la velocità della reazione



Controllo della velocità

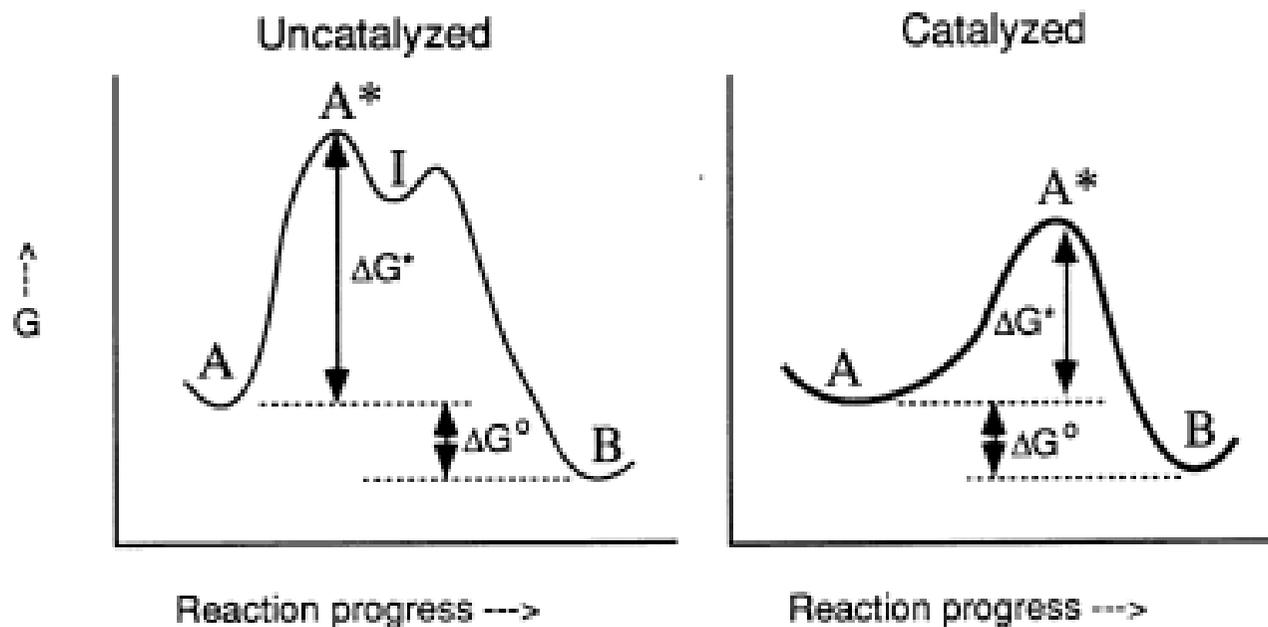
Sulla base della *teoria degli urti* è possibile dire che una reazione avviene solo se le due molecole reagenti si urtano con energia non inferiore all'**energia di attivazione E_a** . Più è alta E_a più difficile sarà la reazione.



▲ FIGURA 15-9 Collisioni molecolari e reazioni chimiche
(a) Collisione favorevole tra molecole N_2O ed NO , che porta ai prodotti N_2 ed NO_2 . (b) Due collisioni sfavorevoli tra N_2O ed NO ; gli urti non portano a reazione.

Catalizzatori

Un catalizzatore non modifica l'equilibrio, si ritrova imperturbato tra i prodotti, interagisce con i reagenti/prodotti portando ad un percorso di reazione alternativo con E_a più bassa.



Equilibri in soluzione acquosa

Importanza degli equilibri in fase acquosa:

- ❖ L'acqua è uno dei migliori solventi in particolare per sostanze **ioniche e polari**
- ❖ Gli equilibri in soluzione acquosa sono di primaria importanza per attività industriali, funzioni biologiche, fenomeni geologici ecc...

L'acqua pura allo stato liquido ha una **bassissima conducibilità**

La limitata presenza di specie ioniche deriva dalla reazione:



$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Dato che:

$$[H_2O] = \frac{997 \text{ g/l}}{18.08 \text{ g/mol}} = 55.5 \text{ mol/l}$$

$$K[H_2O] = K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-14}$$

Equilibri in soluzione acquosa

Da cui si ottiene per l'acqua pura:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

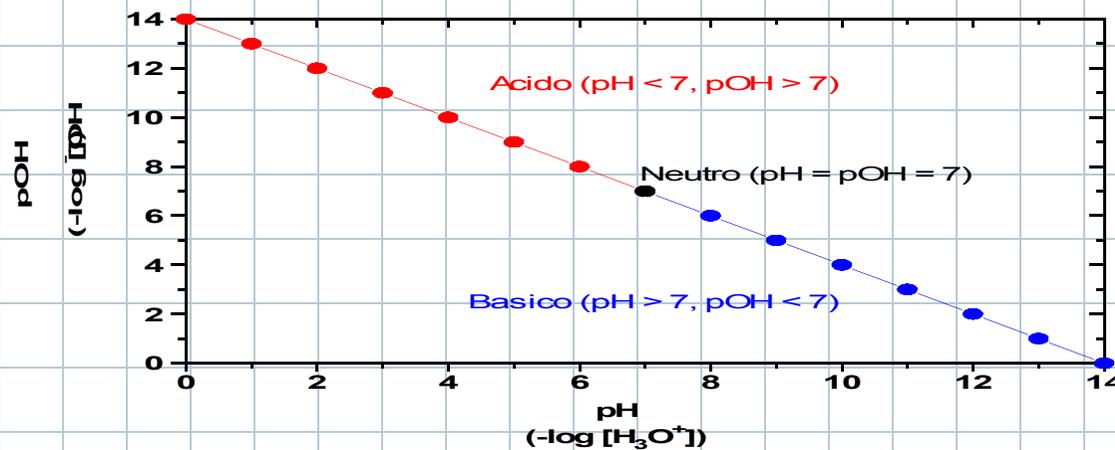
pH = logaritmo decimale cambiato di segno della concentrazione molare di H^+

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] = 7$$

$$pH + pOH = pK_w$$

$$pH + pOH = 14$$

Nell'acqua, H^+ è uno ione idratato di formula probabile $H_9O_4^+$.



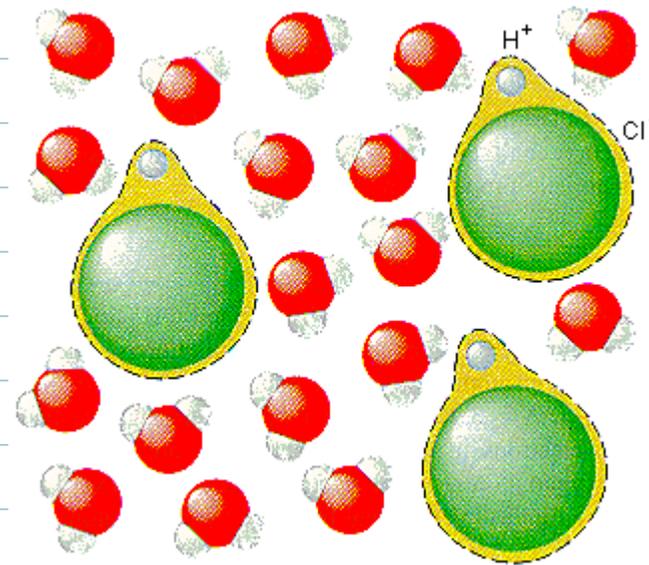
Concetto di Acido e Base

Secondo Arrhenius (1880):

Acido: sostanza che dissociandosi fornisce ioni idrogeno



Base: sostanza che dissociandosi fornisce ioni ossidrile



Concetto di Acido e Base

Secondo Bronsted-Lowry (1923):

Acido: sostanza in grado di perdere o donare un protone

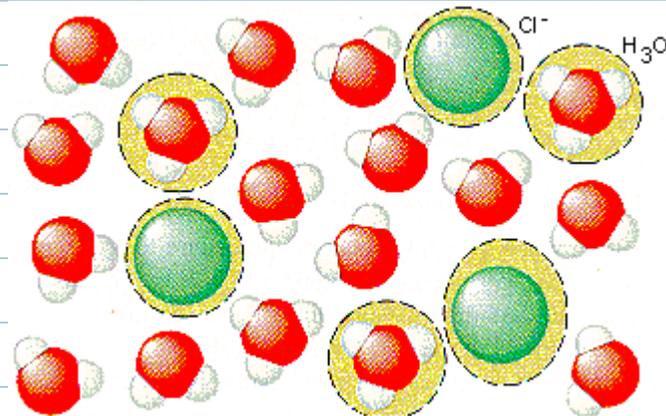
Base: sostanza in grado di accettare o aggiungere un protone

Reazioni acido-base e concetto di acido/base coniugata



possono funzionare da *acidi*
tutte le molecole in cui è
presente idrogeno con
numero di ossidazione +1:

Possono funzionare da *basi*
tutte le molecole in cui è
presente un doppietto
elettronico di non legame:



Concetto di Acido e Base

Secondo Lewis (1923):

Acido: sostanza in grado di accettare una coppia di elettroni

Base: sostanza in grado di donare una coppia di elettroni

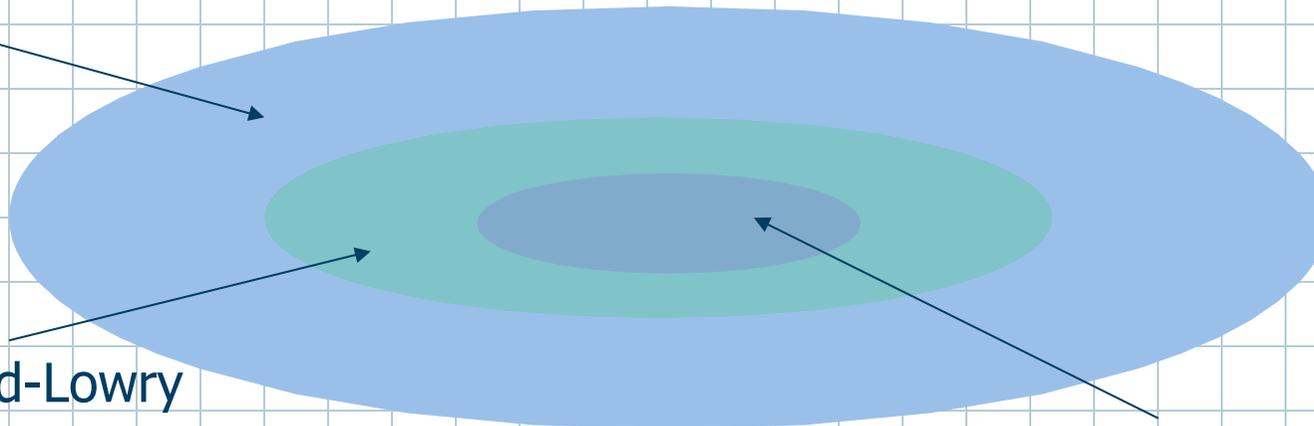
Estensione del concetto di acido/base a sistemi non contenenti protoni



Lewis

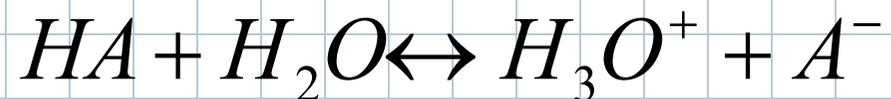
Bronsted-Lowry

Arrhenius



Acidi e basi forti/deboli

La forza di un acido è data dal valore della sua costante di dissociazione in acqua



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Acido forte → base coniugata debole

Acidi e basi forti/deboli

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



Acido

Forte

base

debole

CH₃COOH è un acido debole, perché non è un buon donatore di protoni. Allora CH₃COO⁻ è un buon accettore di protoni, quindi una base coniugata forte.



acido debole

base forte

Acidi e basi in soluzione acquosa

- ✓ Un acido ed una base *neutralizzano* il loro effetto: si forma acqua
- ✓ Le reazioni acido-base svolgono molto calore ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H < 0$)
- ✓ L'acidità/basicità di una soluzione si misura con il pH:

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+]$$



Dissociazioni di acidi e di basi

Acidi



poliprotico

Basi



Costanti di dissociazione di acidi e basi

Per ognuna delle reazioni di dissociazione acida o basica in soluzione acquosa, è possibile esprimere una costante di dissociazione (K di reazione):



$$K_a = \infty \text{ (acido forte)}$$



$$K_a = 1.76 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ (acido debole)}$$

K_a



$$K_b = \infty \text{ (base forte)}$$

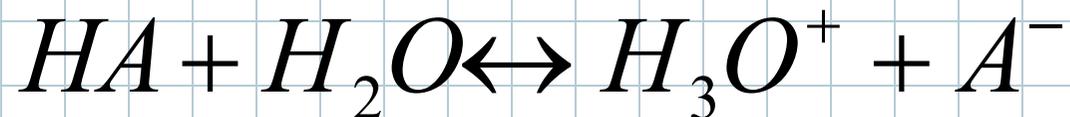


$$K_b = 1.79 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \text{ (base debole)}$$

Calcolo del pH

Acido/base forti ($K_{A/B} \gg 1$):

La reazione



avviene in modo quantitativo.

La concentrazione molare dell'acido corrisponde alla concentrazione molare di H^+

Calcolo del pH

Ad esempio per una concentrazione di HA di 0.1 mol/l avremo:

$$pH = -\text{Log}[H_3O^+] = -\text{Log}10^{-1} = 1$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = 10^{-13}$$

$$pOH = -\text{Log}[OH^-] = 13$$

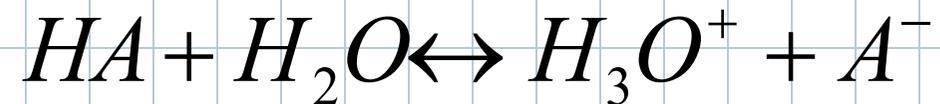
In generale avremo:

Acido	Base
$[H_3O^+] = C_A$	$[OH^-] = C_B$
$pH = -\text{Log } C_A$	$pH = 14 - \text{Log } C_B$

Calcolo del pH

Acido/base deboli:

La reazione



Non avviene in modo quantitativo, ma secondo la costante di dissociazione $K_{A/B}$

Calcolo del pH

Ad esempio per una concentrazione di HA di 0.1 mol/l con $K_A = 1.8 \cdot 10^{-5}$ avremo:

	HA	H ⁺	A ⁻
Inizio (Mol/l)	0.1	-	-
variazione	-x	+x	+x
Equilibrio	0.1-x	x	x



$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$1.8 \cdot 10^{-5} = \frac{[x][x]}{[0.1 - x]}$$

Calcolo del pH

$$K_A = \frac{[x][x]}{[C_A - x]}$$

Se

K_A è sufficientemente piccola ($K_A < 10^{-4}$)

C_A è sufficientemente grande ($C_A > 10^{-3}$)

Si può considerare $C_A - x = C_A$ $[H_3O^+] = \sqrt{K_A C_A}$

Altrimenti è necessario risolvere l'equazione di secondo grado.

Analogamente, per le basi:

$$[OH^-] = \sqrt{K_B C_B}$$

Idrolisi

In generale:



La forza acida/basica della base o dell'acido coniugato presenti nel sale possono dare luogo a reazioni acido-base in acqua.



Na^+ = Acido coniugato debole della base forte NaOH



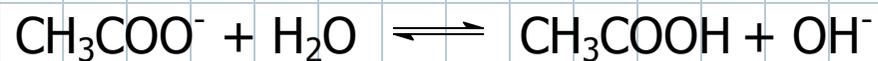
Cl^- = base coniugata debole dell'acido forte HCl

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

Idrolisi



Na^+ acido coniugato debole della base forte NaOH



CH_3COO^- base coniugata forte dell'acido debole

CH_3COOH

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

Idrolisi



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

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

K_a bassa (acido debole) $\rightarrow K_h$ è alta = *idrolisi elevata*

Idrolisi



Na^+ acido coniugato debole della base forte NaOH



HSO_4^- base coniugata debole dell'acido forte H_2SO_4



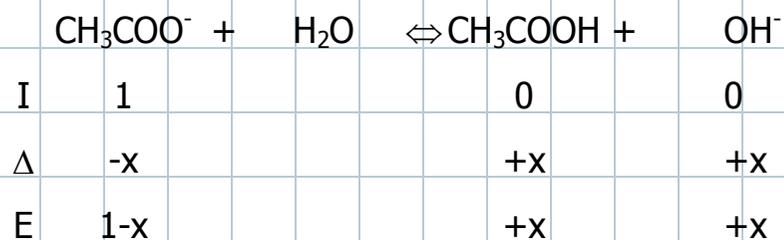
HSO_4^- acido coniugato "forte" della base debole SO_4^{2-} .

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

Idrolisi

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

Per $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ non basse, si considera che tutti gli ioni
 OH^- provengono dall'idrolisi di CH_3COO^- :



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

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

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

Soluzione tampone

Una soluzione di un acido (base) debole in presenza di un sale che contenga la sua base (il suo acido) coniugata in quantità:

- ❖ comparabili
- ❖ in assoluto, non piccole ($\text{conc} > K_a$ e K_b)

Proprietà

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

Soluzione tampone

aggiunta di un acido

lo spostamento a sinistra dell'equilibrio lo ione acetato

"assorbe" l'aggiunta di idrogenioni

aggiunta di una base

lo spostamento verso destra dell'equilibrio ripristina gli ioni H^+

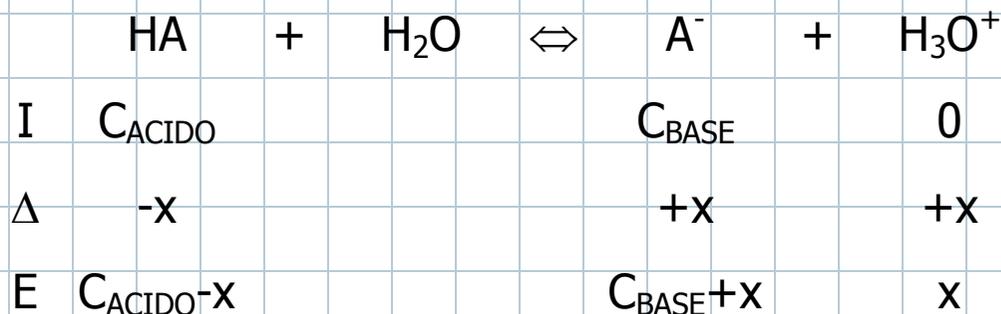
aggiunta H_3O^+ ←



aggiunta OH^- →

Soluzione tampone

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



$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{(C_{BASE} + x)(x)}{(C_{ACIDO} - x)} \cong \frac{(C_{BASE})(x)}{(C_{ACIDO})}$$

$$x = [H_3O^+] = K_a \times \frac{C_{ACIDO}}{C_{BASE}}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \left(\frac{C_{ACIDO}}{C_{BASE}} \right) = pK_a + \log \left(\frac{C_{BASE}}{C_{ACIDO}} \right)$$

Soluzione tampone

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

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

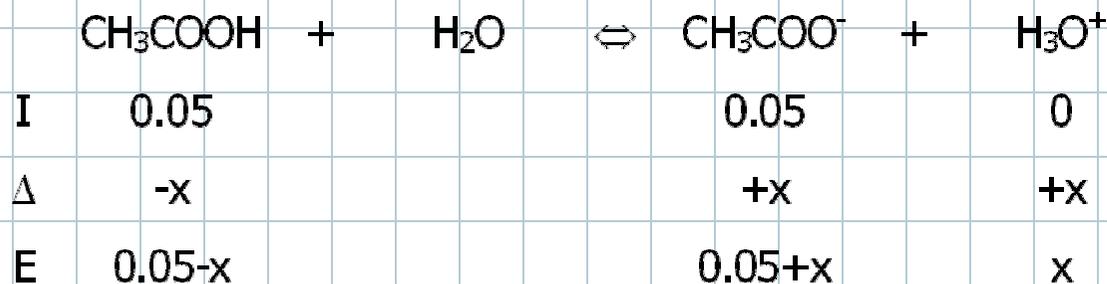
Un tampone a più alta concentrazione è in grado di "tamponare" più efficacemente aggiunte di acidi e basi.

Inoltre, dato che l'efficacia di un tampone permane fino alla scomparsa di uno dei due componenti, un tampone a più alta concentrazione è in grado di "tamponare" maggiori quantità di acidi e basi

Soluzione tampone

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

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

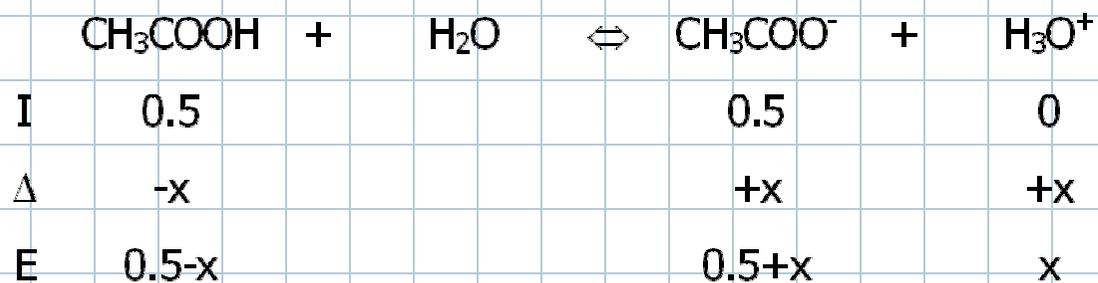


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.05 + x)(x)}{(0.05 - x)} = 1.76 \times 10^{-5}$$

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

Soluzione tampone

Ripetiamo il procedimento per la soluzione 10 volte più concentrata:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.5+x)(x)}{(0.5-x)} = 1.76 \times 10^{-5}$$

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

Soluzione tampone

calcolare la variazione di pH nelle due soluzioni tampone in seguito all'aggiunta di 5×10^{-3} moli/l di HCl.

i) tampone 0.05 M di CH_3COOH e 0.05 M di CH_3COONa (pH= 4.757).

L'aggiunta di 5×10^{-3} moli di HCl provoca la trasformazione di 5×10^{-3} moli di CH_3COONa in CH_3COOH .



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

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

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

Sulla base di queste nuove concentrazioni, ricalcoliamo il pH,

	CH_3COOH	+	H_2O	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H_3O^+
I	0.055				0.045		0
Δ	-x				+x		+x
E	0.055-x				0.045+x		x

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

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

Soluzione tampone

ii) tampone 0.5 M di CH_3COOH e 0.5 M di CH_3COONa (pH= 4.757).

L'aggiunta di 5×10^{-3} moli di HCl provoca la trasformazione di 5×10^{-3} moli di CH_3COONa in CH_3COOH .

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

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

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

Sulla base di queste nuove concentrazioni, ricalcoliamo il pH,

	CH_3COOH	+	H_2O	\Leftrightarrow	CH_3COO^-	+	H_3O^+
I	0.505				0.495		0
Δ	-x				+x		+x
E	0.505-x				0.495+x		x

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

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

Cenni di nomenclatura chimica

- ✓ Nella scrittura di una formula, si pone sempre prima l'elemento meno elettronegativo, cioè l'elemento che fornisce lo ione positivo (es., NaCl e non ClNa).
- ✓ La nomenclatura premette il nome dell'elemento più elettronegativo + URO + nome dell'altro elemento (CLOR+URO di SODIO). Nel caso dell'ossigeno non si ha ossigenuro bensì OSSIDO (CaO → OSSIDO di CALCIO, eccezione *idrossido*).
- ✓ Quando per un elemento presente all'interno di una formula chimica sono possibili più stati di ossidazione, questi devono essere distinti:
 - (a) Specificando lo stato di ossidazione (n° romano) (cloruro di Ferro(II))
 - (b) Aggiungendo un prefisso, che indica il n° di atomi più elettronegativi (dicloruro di Ferro)
 - (c) aggiungendo una desinenza: -OSO (IPO-OSO) per lo stato di ox più basso (cloruro ferroso) -ICO (PER-ICO) per lo stato di ox più alto
- ✓ Gli acidi (definiti dal loro comportamento in soluzione acquosa) seguono

Element

i

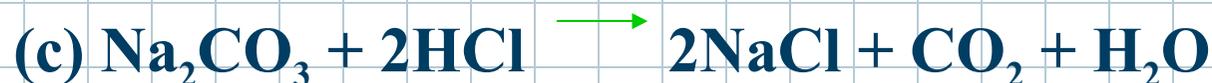
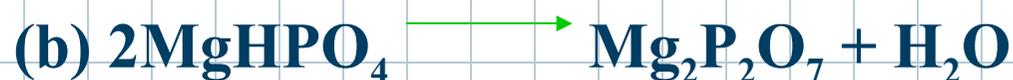
Alluminio	Al	13	26,9815
Argento	Ag	47	107,870
Argon	Ar	18	39,948
Azoto	N	7	14,0067
Bario	Ba	56	137,34
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Calcio	Ca	20	40,08
Carbonio	C	6	12,01115
Cloro	Cl	17	35,453
Cromo	Cr	24	51,996
Elio	He	2	4,003
Ferro	Fe	26	55,847
Fluoro	F	9	18,9984
Fosforo	P	15	30,9738
Germanio	Ge	32	72,59
Idrogeno	H	1	1,00797
Iodio	I	53	126,9044
Kripton	Kr	36	83,80
Litio	Li	3	6,939
Magnesio	Mg	12	24,312
Manganese	Mn	25	54,9380
Mercurio	Hg	80	200,59
Neon	Ne	10	20,183
Oro	Au	79	196,967
Ossigeno	O	8	15,9994
Piombo	Pb	82	207,19
Potassio	K	19	39,102
Rame	Cu	29	63,54
Silicio	Si	14	28,086
Sodio	Na	11	22,9898
Stagno	Sn	50	118,69
Uranio	U	92	238,03
Zinco	Zn	30	65,37
Zolfo	S	16	32,064

Bilanciamento di una equazione chimica

Data l'equazione di una generica reazione chimica:



il suo bilanciamento consiste nella scrittura degli opportuni coefficienti stechiometrici a , b , c e d , tali che venga sempre soddisfatto il principio di conservazione della massa. Per talune reazioni il bilanciamento è ottenibile mediante il semplice conteggio degli atomi presenti nei reagenti e nei prodotti (reazioni di **associazione/dissociazione** e **scambio**):



Reazioni redox

In queste reazioni avviene un **trasferimento di elettroni** tra due specie una perde elettroni per cederli all'altra che li acquisisce

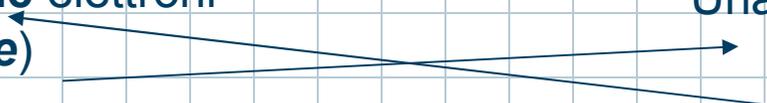
Redox

Una specie **assume** elettroni
(*riduzione*)

ossidante

Una specie **perde** elettroni
(*ossidazione*)

riducente



Numeri di ossidazione

Si definisce numero di ossidazione il numero convenzionale, zero compreso, avente segno positivo o negativo, che corrisponde alla carica effettiva o ipotetica che ogni atomo presente in una formula ionica o neutra acquisterebbe se gli fossero attribuiti gli elettroni di legame, sulla base del concetto di elettronegatività e dell'equipartizione degli elettroni di legame, nel caso gli atomi coinvolti presentino la medesima elettronegatività. Il numero totale degli elettroni attribuiti ad un elemento (n° di ossidazione di un elemento*numero di tali elementi presenti nella struttura) deve corrispondere a quelli persi da uno o più altri. Così, la somma di tutti i numeri di ossidazione dev'essere pari a zero per molecole neutre, mentre, per strutture cariche, dev'essere pari alla carica della struttura. Ad esempio:



L'assegnazione dei numeri di ossidazione

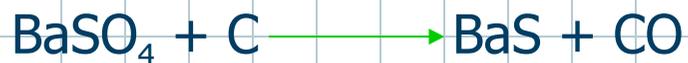
Esistono poche semplici regole empiriche che permettono di assegnare velocemente i numeri di ossidazione agli elementi presenti nei composti:

- ✓ il n° di ossidazione per gli elementi allo stato libero è 0;
- ✓ la somma totale dei n° di ossidazione di tutti gli elementi dev'essere pari a zero in una molecola neutra, pari alla carica dello ione in caso di molecole cariche;
- ✓ l'idrogeno ha sempre n° di ossidazione +1, tranne che negli idruri formati con metalli alcalini ed alcalino terrosi;
- ✓ L'ossigeno ha n° di ossidazione -2, tranne che nei perossidi (-1), nei superossidi (+1/2) e in OF_2 (+2)
- ✓ Il n° di ossidazione di elementi del I gruppo è sempre +1, del II sempre +2;
- ✓ Il n° di ossidazione in stato combinato di F è sempre -1, di Al +3 e di Zn +2

Molti elementi sono ricavabili quindi per *differenza*. Ad esempio, in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ il n° di ossidazione di Cr è $2*(+1) + 7*(-2) + 2*(n(\text{Cr})) = 0$, da cui $n(\text{Cr}) = +6$

Bilanciamento di reazioni redox

Le reazioni redox sono reazioni in cui alcuni elementi variano il loro n° di ossidazione:



- 1) Occorre valutare la variazione del n° di ossidazione degli elementi coinvolti che si ossidano e si riducono.
- 2) Si considera quindi la reazione globale come la somma di una reazione di riduzione e una di ossidazione
- 3) Si determina un minimo comune multiplo per gli elettroni tale che il numero degli elettroni ceduti e acquisiti sia lo stesso.
- 4) In ambiente acido (presenza di ioni H⁺)
 - ❖ si bilancia l'ossigeno mettendo H₂O dove manca O
 - ❖ si bilancia l'idrogeno mettendo H⁺ dove manca H
- 5) In ambiente basico (presenza di ioni OH⁻)
 - ❖ si bilanciano le cariche elettriche mettendo OH⁻
 - ❖ si bilanciano l'ossigeno e l'idrogeno mancanti mettendo H₂O

Misure termodinamiche standard

APPENDICE K

VALORI TERMODINAMICI SCELTI A 298.15 K

Specie	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	ΔG_f° (kJ/mol)	Specie	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	ΔG_f° (kJ/mol)
<i>Alluminio</i>				<i>Carbonio</i>			
Al(s)	0	28.3	0	C(s, grafite)	0	5.740	0
AlCl ₃ (s)	-704.2	110.7	-628.9	C(s, diamante)	1.897	2.38	2.900
Al ₂ O ₃ (s)	-1676	50.92	-1582	CO(g)	716.7	158.0	671.3
<i>Argento</i>				CCl ₄ (l)	-135.4	216.4	-65.27
Ag(s)	0	42.55	0	CCl ₄ (g)	-103	309.7	-60.63
<i>Azoto</i>				CHCl ₃ (l)	-134.5	202	-73.72
N ₂ (g)	0	191.5	0	CHCl ₃ (g)	-103.1	295.6	-70.37
N(g)	472.704	153.19	455.579	CH ₄ (g)	-74.81	186.2	-50.75
NH ₃ (g)	-46.11	192.3	-16.5	C ₂ H ₂ (g)	226.7	200.8	209.2
N ₂ H ₄ (l)	50.63	121.2	149.2	C ₂ H ₄ (g)	52.26	219.5	68.12
(NH ₄) ₂ AsO ₄ (aq)	-1268	—	—	C ₂ H ₆ (g)	-84.86	229.5	-32.9
NH ₄ Cl(s)	-314.4	94.6	-201.5	C ₂ H ₆ (l)	-103.8	269.9	-23.49
NH ₄ Cl(aq)	-300.2	—	—	C ₂ H ₆ (g)	49.03	172.8	124.5
NH ₄ NO ₃ (s)	-201.4	117	-113	C ₂ H ₅ (l)	-268.8	—	—
NH ₄ NO ₃ (l)	-365.6	151.1	-184.0	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	161	-174.9
NO(g)	90.25	210.7	86.57	C ₂ H ₅ OH(g)	-235.1	282.6	-168.6
NO ₂ (g)	33.2	240.0	51.30	CO(g)	-110.5	197.6	-137.2
N ₂ O(g)	82.05	219.7	104.2	CO ₂ (g)	-393.5	213.6	-394.4
N ₂ O ₄ (g)	9.16	304.2	97.82	CS ₂ (g)	117.4	237.7	67.15
N ₂ O ₅ (g)	11	356	115	COCl ₂ (g)	-223.0	289.2	-210.5
N ₂ (g)	-43.1	178	114	<i>Cesio</i>			
NOCl(g)	52.59	264	66.36	Cs ⁺ (aq)	-248	133	-282.0
HNO ₂ (l)	-174.1	155.6	-80.79	CsF(aq)	-568.6	123	-558.5
HNO ₃ (l)	-135.1	266.2	-74.77	<i>Cloro</i>			
HNO ₃ (aq)	-206.6	146	-110.5	Cl ₂ (g)	121.7	165.1	105.7
<i>Bario</i>				Cl ⁻ (g)	-226	—	—
BaCl ₂ (s)	-860.1	126	-810.9	Cl ₂ (g)	0	223.0	0
BaSO ₄ (s)	-1465	132	-1353	HCl(g)	-92.31	186.8	-95.30
<i>Berillio</i>				HCl(aq)	-167.4	55.10	-131.2
Be(s)	0	9.54	0	<i>Cromo</i>			
Be(OH) ₂ (s)	-907.1	—	—	Cr(s)	0	23.8	0
<i>Bromo</i>				(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (s)	-1807	—	—
Br(g)	111.8	174.9	82.4	<i>Ferro</i>			
Br ₂ (l)	0	152.23	0	Fe(s)	0	27.3	0
Br ₂ (g)	30.91	245.4	3.14	FeO(s)	-272	—	—
BrF ₃ (g)	-255.6	292.4	-229.5	Fe ₂ O ₃ (s, ematite)	-824.2	87.40	-742.2
HBr(g)	-36.4	198.59	-53.43	Fe ₃ O ₄ (s, magnetite)	-1118	146	-1015
<i>Calcio</i>				FeS ₂ (s)	-177.5	122.2	-166.7
Ca(s)	0	41.6	0	Fe(CO) ₅ (l)	-774.0	338	-705.4
Ca(g)	192.6	154.8	158.9	Fe(CO) ₅ (g)	-733.8	445.2	-697.3
Ca ²⁺ (g)	1920	—	—	<i>Fluoro</i>			
CaC ₂ (s)	-62.8	70.3	-67.8	F ⁻ (g)	-322	—	—
CaCO ₃ (s)	-1207	92.9	-1129	F ⁻ (aq)	-332.6	—	-278.8
CaCl ₂ (s)	-795.0	114	-750.2	F ₂ (g)	78.99	158.6	61.92
CaF ₂ (s)	-1215	68.87	-1162	F ⁻ (g)	0	202.7	0
CaH ₂ (s)	-189	42	-150	HF(g)	-271	173.7	-273
CaO(s)	-635.5	40	-604.2	HF(aq)	-320.8	—	-296.8
CaS(s)	-482.4	56.5	-477.4	<i>Fosforo</i>			
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	76.1	-896.8	P(g)	314.6	163.1	278.3
Ca(OH) ₂ (aq)	-1002.8	76.15	-867.6	P ₄ (s, bianco)	177	0	0
CaSO ₄ (s)	-1433	107	-1320	P ₄ (s, rosso)	-73.6	91.2	-48.5
<i>Cobalto</i>				PCl ₃ (g)	-306.4	311.7	-286.3
Co(s)	0	27.3	0	PCl ₅ (g)	-398.9	353	-324.6
Co(g)	425.0	160.7	425.0	PH ₃ (g)	5.4	210.1	13
Co ₃ O ₄ (s)	-265.1	102.5	-265.1	P ₂ O ₅ (g)	-2984	228.9	-2698
CoO(s)	-238.1	59.6	-238.1	H ₃ PO ₄ (s)	-1281	110.5	-1119

APPENDICE K: Valori termodinamici scelti a 298.15 K

VALORI TERMODINAMICI SCELTI A 298.15 K (continua)

Specie	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	ΔG_f° (kJ/mol)	Specie	ΔH_f° (kJ/mol)	S° (J/mol·K)	ΔG_f° (kJ/mol)
<i>Iodogeno</i>				<i>Rubidio</i>			
I ₂ (g)	106.6	180.66	70.16	Rb(s)	0	76.78	0
I ₂ (s)	0	116.1	0	RbOH(aq)	-481.16	110.75	-441.24
I ₂ (g)	62.44	260.6	19.36	<i>Silicio</i>			
ICl(g)	17.78	247.4	-5.52	Si(s)	0	18.8	0
HI(g)	26.5	206.5	1.72	SiBr ₄ (l)	-457.3	277.8	-443.9
<i>Litio</i>				SiC(s)	-65.3	16.6	-62.8
Li(s)	0	28.0	0	SiCl ₄ (g)	-657.0	330.6	-617.0
LiOH(s)	-487.23	50	-443.9	SiH ₄ (g)	34.3	204.5	56.9
LiOH(aq)	-508.4	4	-451.1	SiF ₄ (g)	-1615	282.4	-1573
<i>Magnesio</i>				SiL ₂ (g)	-132	—	—
Mg(s)	0	32.5	0	SiO ₂ (s)	-910.9	41.84	-856.7
MgCl ₂ (s)	-641.8	89.5	-592.3	H ₂ SiO ₄ (s)	-1189	134	-1092
MgO(s)	-601.8	27	-569.6	Na ₂ SiO ₃ (s)	-1079	—	—
Mg(OH) ₂ (s)	-924.7	63.14	-833.7	H ₂ SiF ₆ (aq)	-2311	—	—
MgS(s)	-347	—	—	<i>Sodio</i>			
<i>Mercurio</i>				Na(s)	0	51.0	0
Hg(l)	0	76.02	0	Na(g)	108.7	153.6	78.1
HgCl ₂ (s)	-224	146	-179	Na ⁺ (g)	601	—	—
HgO(s, rosso)	-90.83	70.29	-58.56	NaBr(s)	-359.9	—	—
HgS(s, rosso)	-58.2	82.4	-50.6	NaCl(s)	-411.0	72.38	-384
<i>Nichel</i>				NaCl(aq)	-407.1	115.5	-393.0
Ni(s)	0	30.1	0	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131	136	-1048
NiCO ₃ (g)	-602.9	410.4	-587.3	NaOH(s)	-426.7	—	—
NiO(s)	-244	38.6	-216	NaOH(aq)	-469.6	49.8	-419.2
<i>Ossigeno</i>				<i>Stagno</i>			
O ₂ (g)	249.2	161.0	231.8	Sn(s, bianco)	0	51.55	0
O ₃ (g)	0	205.0	0	Sn(s, grigio)	-2.09	44.1	0.13
O ₂ (g)	143	238.8	163	SnCl ₂ (s)	-350	—	—
OF ₂ (g)	23	246.6	41	SnCl ₄ (l)	-511.3	258.6	-440.2
<i>Piombo</i>				SnCl ₄ (g)	-471.5	366	-432.2
Pb(s)	0	64.81	0	SnO ₂ (s)	-580.7	52.3	-519.7
PbCl ₂ (s)	-359.4	136	-314.1	<i>Titanio</i>			
PbO(s, giallo)	-217.3	68.70	-187.9	TiCl ₄ (l)	-804.2	252.3	-737.2
Pb(OH) ₂ (s)	-515.9	88	-420.9	TiCl ₄ (g)	-763.2	354.8	-726.8
PbS(s)	-100.4	91.2	-98.7	<i>Tungsteno</i>			
<i>Potassio</i>				W(s)	0	32.6	0
K(s)	0	63.6	0	WO ₃ (s)	-842.9	75.90	-764.1
KCl(s)	-436.3	82.6	-408.8	<i>Zinco</i>			
KClO ₄ (s)	-391.2	143.1	-289.9	ZnO(s)	-348.3	43.64	-318.3
KI(s)	-327.9	106.4	-323.0	ZnS(s)	-205.6	57.7	-201.3
KOH(s)	-424.7	78.91	-378.9	<i>Zolfo</i>			
KOH(aq)	-481.2	92.0	-439.6	S ₈ (rombico)	0	31.8	0
<i>Rame</i>				S(g)	278.8	167.8	238.3
Cu(s)	0	33.15	0	S ₂ Cl ₂ (g)	-18	331	-31.8
CuO(s)	-157	42.63	-130	SF ₆ (g)	-1209	291.7	-1105
<i>Rame</i>				H ₂ S(g)	-20.6	205.7	-33.6
Cu ₂ O(s)	-157	42.63	-130	SO ₂ (g)	-296.8	248.1	-300.2
<i>Rame</i>				SO ₃ (g)	-395.6	256.6	-371.1
Cu ₂ SO ₄ (s)	-157	42.63	-130	SOCl ₂ (l)	-206	—	—
<i>Rame</i>				SO ₂ Cl ₂ (l)	-389	—	—
Cu ₂ SO ₄ (s)	-157	42.63	-130	H ₂ SO ₄ (l)	-814.0	156.9	-690.1
<i>Rame</i>				H ₂ SO ₄ (aq)	-907.5	17	-742.0

The End

