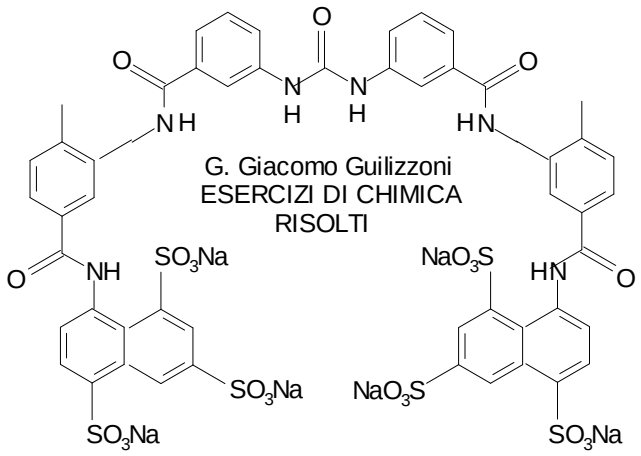


⇒ Alla maggioranza deì quesiti e QSM seguono risposte ragionate.

⇒ Ciascun problema stechiometrico è completamente svolto.

⇒ Alle domande seguono le risposte onde evitare il tedioso controllo dei risultati a fine testo.

La formula che imprigiona il titolo è quella della *surammina*, un tripanosomicida e nematodicida prodotto per la prima volta dalla Bayer.

Alla cara memoria degli Amici

Preside FRANCO BOZZUTO, chimico.

Prof. GIANNI GALBUSERA, chimico.

Gli studenti che si accostano alla Chimica, da sempre e ad ogni livello, incontrano delle difficoltà nella risoluzione dei problemi che si presentano nei laboratori e nei reparti industriali. E' necessario anzitutto convincerli che la *mole* non è qualcosa di trascendentale, lontana dalla esperienza quotidiana come le molecole, gli atomi o gli ioni, bensì una quantita di sostanza che si può vedere, toccare, raffreddare o riscaldare, annusare, pesare su una bilancia. A tale scopo, il redattore di questo eserciziario mostrava agli studenti 63 g di filo di rame, 58 g di sodio cloruro, 18 ml di acqua proclamando: queste che vedete sono una mole di rame, una mole di sodio cloruro e una mole di acqua.

Quando gli studenti avranno afferrato i concetti di *mole* e di *rapporto stechiometrico* sapranno calcolare rapidamente le moli, la massa o il volume di una sostanza coinvolta in una reazione chimica come, ad esempio, calcolano il tempo impiegato da un veicolo a percorrere un tragitto, conoscendo la sua velocità media.

Il presente eserciziario è compilato per gli studenti della Scuola secondaria di secondo grado ma si ritiene possa essere di qualche utilità anche per gli studenti universitari. Contiene numerosi esercizi numerici risolti, quesiti e QSM con risposte ragionate. Alcuni sono così semplici da cadere nella banalità; tuttavia, ogni Insegnante, quando dialoga con gli studenti, è consapevole di non dare mai nulla per scontato. Qualche QSM scherzoso, o curioso, è stato inserito per incrinare un poco l' aridità dell'argomento.

Saranno gradite le critiche e le segnalazioni di errori. Come ha scritto Achille Campanile, «Approvo pienamente le critiche favorevoli [...] sono strenuo difensore del diritto di approvare [...] non metterei mai il bavaglio ad uno che gridasse *Bravo*!».

Sommario

1. Richiami di algebra

1.1. Regole di scrittura dei numeri
1.2. Grandezze fisiche
1.3. Cifre significative
1.4. Arrotondamento
1.5. Somma algebrica
1.6. Potenze e radici
1.7. Notazione esponenziale
1.8. Logaritmi decimali

2. Grandezze e unità di misura

2.1. Definizioni
2.2. Regole di scrittura
2.3. Fattori di conversione

3. Alcune grandezze fisiche

3.1. Lunghezza
3.2. Angolo piano
3.3. Volume
3.4. Intervallo di tempo
3.5. Frequenza
3.6. Velocità
3.7. Accelerazione
3.8. Massa
3.9. Peso
3.10. Pressione
3.11. Massa lineica
3.12. Massa areica
3.13. Massa volumica

4. Onde

4.1. Onde elettromagnetiche
4.2. Trasmittanza e assorbanza

5. Elementi chimici

5.1. Atomi
5.2. Numero atomico e numero di massa

5.3. Elementi chimici
5.4. Isotopi
5.5. Orbitali atomici

6. Composti chimici

6.1. Molecole e ioni
6,2. Valenza
6.3. Elettronegatività e numero di ossidazione
6.4. Composti binari
6.5. Composti degli elementi con l'idrogeno
6.6. Composti degli elementi con l'ossigeno
6.7. Ossoacidi
6.8. Aggruppamenti atomici
6.9. Idrossidi
6.10. Acili
6.11. Bilanciamento delle reazioni chimiche
6.12. Sali
6.13. Preparazione di un sale
6.14. Idrogenosali
6.15. Idrossosali

7. Mole

7.1. Massa atomica
7.2. Mole
7.3. Costante di Avogadro
7.4. Rapporto stechiometrico
7.5. Calcolo della composizione di una sostanza
7.6. Calcolo della formula minima di un composto
7.7. Calcoli relativi alle reazioni chimiche
7.8. Resa di una reazione chimica

8. Energia

8.1. Calore e temperatura
8.2. Energia interna
8.3. Entalpia
8.4. Legge di Hess - L’entalpia in una reazione chimica
8.5. Entalpia di combustione
8.6. Potere calorifico
8.7. Calore specifico
8.8. Entropia
8.9. Energia libera di Gibbs

8.10. Energia di ionizzzione
8.11. Conduttività termica

9. Stato gassoso

9.1. Gas
9.2. Legge di Boyle-Mariotte
9.3. Prima legge di Volta-Gay-Lussac
9.4. Seconda legge di Volta-Gay-Lussac
9.5. Equazione generale dei gas
9.6. Legge di Avogadro
9.7. Equazione di stato dei gas ideali
9.8. Calcoli sulle reazioni chimiche tra gas
9.9. Calcoli sulle reazioni chimiche in cui intervengono gas
9.10. Umidità di un gas

10. Stato liquido

10.1 Viscosità dinamica
10.2. Tensione superficiale.
10.3. Allotropia
11. Trasformazioni di stato fisico

11.1. Sistemi omogenei ed eterogenei
11.2. Regola delle fasi
11.3. Trasformazioni di stato fisico
11.4. Fusione e solidificazione
11.5. Evaporazione
11.6. Ebollizione e condensazione
11.7. Sublimazione e brinamento

12. Sistemi a più componenti

12.1. Sistemi eterogenei
12.2. Soluzioni
12.3. Percento in massa
12.4. Percento in volume m/V
12.5. Grammi al litro, parti per milione, parti per billion
12.6. Molarità
12.7. Percento in volume V/V
12.8. Percento di solvente
12.9. Molalità
12.10.Frazione molare
12.11. Diluizione

12.12. Miscela di due soluzioni
12.13. Rapporto volumetrico
12.14. Reazioni in cui sono coinvolte soluzioni
12.15. Solubilità
12.16. Entalpia molare di dissoluzione
12.17. Entalpia di dissoluzione e solubilità
12.18. Cristallizzazione
12.19. Solubilità dei gas nei liquidi
12.20. Ripartizione
12.21. Miscele gassose
12.22. Misura di un gas raccolto su un liquido

13. Proprietà colligative

13.1. Pressione osmotica
13.2. Abbassamento tensimetrico
13.3. Abbassamento crioscopico
13.4. Innalzamento ebullioscopico

14. Equilibrio chimico

14.1. Velocità di reazione
14.2. Reazioni reversibili
14.3. Equilibrio chimico
14.4. Legge dell'azione di massa (l.a.m.)
14.5. Equilibri in fase gassosa
14.6. Spostamento dell'equilibrio
14.7. Legge di Le Chatelier
14.8. Dissociazione termica
14.9. Dissociazione elettrolitica
14.10. Grado di dissociazione
14.11. Proprietà colligative e dissociazione
14.12. Osmolarità
14.13. Attività e forza ionica

15. Acidi e basi

15.1. Acidi e basi
15.2. Protolisi
15.3. Sostanze anfiprotiche
15.4. Forza acida e forza basica
15.5. Costante di acidità
15.6. Costante di basicità
15.7. Legge di Ostwald

15.8. Autoprotolisi - Prodotto ionico dell'acqua
15.9. Attività
15.10. pH e pOH
15.11. pH degli acidi monoprotici forti
15.12. pH degli acidi monoprotici deboli
15.13. pH dei sali
15.14. pH degli acidi poliprotici
15.15. Calcolo di $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ e *c* dal pH
15.16. Calcolo del pH di miscele di acidi
15.17. Neutralizzazione
15.18. Tamponamento
15.19. Soluzioni tampone
15.20. Diluizione di un tampone
15.21. «Inerzia» di un tampone
15.22. Indicatori acido-base
15.23. Titolazioni acido/base
15.24. Equivalente di un acido e di una base
15.25. Normalità
15.26. Analisi volumetrica
15.27. Titolazioni di ritorno e per confronto

16. Precipitazione

16.1. Prodotto di solubilità
16.2. Precipitazione
16.3. Effetto dello ione in comune
16.4. Precipitazione selettiva

17. Composti di coordinazione

17.1. Complessi
17.2. Nomenclatura e carica elettrica
17.3. Acidi e basi di Lewis
17.4. Costante di instabilità
17.5. Complessi e precipitazione
17.6. Mascheramento
17.7. Titolazioni chelometriche
17.8. Sali idrati

18. Ossidazione e riduzione

18.1. Ossidazione
18.2. Riduzione
18.3. Ossidanti e riducenti

18.4. Semireazioni redox
18.5. Forza redox
18.6. Ossidoriduzione: un gioco di coppie
18.7. Attacco acido dei metalli comuni
18.8. Ossidoriduzione in soluzione acida
18.9. Ossidoriduzione in soluzione basica
18.10. Impostazione delle ossidoriduzioni
18.11. Attacco acido dei metalli nobili
18.12. Dismutazione
18.13. Equivalente degli ossidanti e dei riducenti
18.14. Titolazioni redox

19. Elettrochimica

19.1. Carica elettrica
19.2. Corrente elettrica
19.3. Differenza di potenziale
19.4. Capacità elettrica
19.5. Costante dielettrica o permettività
19.6. Resistenza e conduttanza elettriche
19.7. Resistività e conduttività elettriche
19.8. Potenza elettrica
19.9. Energia elettrica – Forza elettromotice
19.10. Elettrolisi (1)
19.11. Conduttanza degli elettroliti
19.12. Conduttività molare
19.13. Tensione di soluzione
19.14. Equazione di Nernst
19.15. Elementi galvanici
19.16. Pile a concentrazione
19.17. Elettrodo a idrogeno
19.18. Determinazione del pH
19.19. Corrosione dei metalli
19.20. Forza controelettromotrice
19.21. Elettrolisi (2)

20. Cinetica chimica

20.1. Velocità di reazione
20.2. Velocità di reazione e concentrazione
20.3. Equazioni cinetiche
20.4. Velocità di reazione e temperatura
20.5. Energia di attivazione
20.6. Reazioni radicaliche
20.7. Catalizzatori
20.8. Reazioni fotochimiche e sonochimiche

21. Nucleonica

21.1 Nuclidi stabili e instabili
21.2. Emivita
21.3. Datazione
21.4. Reazioni nucleari
21.5. Energia di coesione del nucleo atomico
21.6 Fissione e fusione nucleari

22. La nomenclatura in chimica organica

22.1. Idrocarburi
22.2. Alcoli - Fenoli - Eteri
22.3. Aldeidi e chetoni
22.4. Ammine
22.5. Acidi carbossilici e derivati
22.6. Eterociclici
22.7. Miscellanea

1. RICHIAMI DI ALGEBRA

1.1. Regole di scrittura dei numeri

D. *Scrivere in modo corretto i seguenti numeri: a) tremilacinquecentoventi virgola ventitre; b) Diciassettemilacinquecentocinquantadue virgola seicentosettantotto.*

R. a) 3 520,23
b) 17 552,678.

Secondo il Sistema internazionale di unità di misura (SI) le cifre di un numero devono essere divise in gruppi di tre lasciando - a partire dalla virgola - uno spazio tra l'uno e l'altro blocco. Non si devono usare punti di separazione.(Per inciso, è sconsigliabile applicare questa regola quando si compila un assegno...).

D. *In un testo statunitense si incontra il numero 6.45. Che cosa significa?*

R. «Six *point* four five» ma vuol dire 6,45 (sei *virgola* quarantacinque).

D. *In un testo statunitense si incontra il numero .73. Che cosa significa?*

R. «Point seven three» ma vuol dire 0,73 (*zero virgola* settantatre).

D. *In un testo statunitense si incontra il numero 45,263. Che cosa significa?*

R. Negli Stati Uniti quello che per noi è il numero 45 *virgola* duecentosessantatre potrebbe significare quarantacinquemiladuecentosessantatre.

D. *Come si denominano le potenze di 10?*

R. Secondo il Sistema internazionale di unità di misura (SI) , i nomi delle potenze di 10, dal milione in su, si ricavano applicando la formula 10^{6n} = n-ilione.

Tab. 1.1. Potenze di 10.

n	1	2	3	4	5
	10^6	10^{12}	10^{18}	10^{24}	10^{30}
	milione	bilione	trilione	quadrilione	pentilione

D. *Cosa è l'esalione?*

R. 10^{36}.

D. *Billion (statunitense) e bilione sono sinonimi?*

R. *No. Billion*, negli USA, è il miliardo, cioè mille milioni (1 000 000 000 ovvero 10^9). Il *bilione*, secondo il Sistema internazionale di unità di misura, equivale invece a mille miliardi (1 000 000 000 000 ovvero 10^{12}).

D. *La concentrazione di un inquinante nell'aria risulta due ppb (parti per bilione).Ciò significa che:*
a) vi sono 2 parti di inquinante in 10^{12} parti di aria;
b) vi sono 2 parti di inquinante in 10^9 parti di aria, cioè in un billion di parti di aria.

R. b). Perchè è diffusa in tutto il mondo la denominazione USA.

1.2. Grandezze fisiche

D. *Nelle affermazioni «1 cm = 10 mm» e «1 ft = 12 in», i numeri 10 e 12 sono valori veri o approssimati ?*

R. Sono valori veri perchè stabiliti per convenzione.

D. *Nell'affermazione «1 in = 2,54 cm», il numero 2,54 è un valore vero?*

R. No, è approssimato al centesimo perchè le due unità di misura, decimale e anglosassone, sono state definite l'una indipendentemente dall'altra.

1.3. Cifre significative

D. *Quante cifre significative contengono i numeri 345; 34,5; 3,45?*

R . Tre perchè sono significative tutte le cifre diverse da zero.

D. *Quante c.s. contengono i numeri 44 369;4 436,9; 443,69; 44,369; 4,436 9?*

R. Cinque c.s.

D. *Quante c.s. contengono i numeri*
a) 0,350; 0.0350; 0,00350?
b) $6{,}5\cdot10^{4}$*;* $6{,}50\cdot10^{-2}$*;* $6{,}500\cdot10^{3}$*?* ($\rightarrow$ 1.7).

R. a) Tre c.s. perchè sono significativi anche di zeri finali di un numero.
b) Rispettivamente due, tre, quattro c.s.

D. *Quante c.s. contengono i numeri 4,054; 4,005 4; 4,000 54?*

R. Rispettivamente quattro, cinque, sei c.s. perchè sono significativi anche gli zeri tra due cifre diverse da zero.

D. *Quante c.s. contengono i numeri 0,087; 0,008 7; 0,000 87?*

R. Due c.s. perchè gli zeri dopo la virgola non si trovano tra due cifre diverse da zero; con la notazione esponenziale ($\rightarrow$ 1.7) si scrivono rispettivamente $8{,}7\cdot10^{-2}$; $8{,}7\cdot10^{-3}$; $8{,}7\cdot10^{-4}$.

D. *La massa di un oggetto, misurata con una bilancia sensibile al centigrammo, risulta 7,34 g. Ciò significa che...*

R. ...la massa vera dell'oggetto è più vicina a 7,34 g che a 7,33 g o a 7,35 g, essendo la seconda cifra decimale dubbia.

D. *Se ora la massa dello stesso oggetto viene misurata con una bilancia sensibile al decimilligrammo trovando 7,347 8 g, la misurazione risulta ovviamente più accurata...*

R. ... essendo la massa vera superiore a 7,347 7 g e inferiore a 7,347 9 g.

1.4. Arrotondamento

D. *Arrotondare il numero 63,484 a due e a un decimale.*

R. 63,484 $\rightarrow$ 63,48 $\rightarrow$ 63,5 perchè quando la cifra da eliminare è inferiore è 5 si arrotonda in difetto; quando è superiore a 5 si arrotonda in eccesso.

D. *Arrotondare il numero 63,486 a due decimali e a un decimale.*

R. 63,486 → 63,49 → 63,5.

D. *Arrotondare a due decimali i numeri a) 68,945; b) 68,935.*

R. a) 68,94; b) 68,94. Perchè quando la cifra che si vuole eliminare è 5, se la cifra che la precede è pari, essa rimane inalterata; se è dispari si arrotonda in eccesso.

D. *a) Arrotondare, per stadi successivi, fino a due decimali, la costante* π *= 3,141 592 7.*

b) Arrotondare il valore della velocità della luce nel vuoto (c = 2,997 924 58·10^8 *m/s), per stadi successivi, fino ad una cifra significativa.*

R. a) 3,141 592 → 3,141 59 → 3,141 6 → 3,142 → 3,14. b) $3 \cdot 10^8$ m/s

D. *Qual è il risultato dell'addizione 0,003 + 650,0?*

R. 0,003 + 650,0 = 650,003 ≈ 650,0 perchè il risultato di un' *addizione* e di una *sottrazione* si arrotonda eliminando le cifre che non sono incolonnate con le cifre dell'addendo che ne contiene meno.

D. *Si addizioni 13,24 a 2,747 6.*

R. Il primo addendo è il meno accurato possedendo soltanto due decimali quindi il totale non può essere 13,24 + 2,747 6 = 15,987 6 ma tale valore deve essere arrotondato alla seconda cifra decimale e diventa 15,99.

D. *Eseguire la moltiplicazione: 0,000 52 × 1034,1.*

R. Poichè il primo fattore è il meno accurato, il risultato (0,537 732) non può contenere più di due cifre e deve essere arrotondato a 0,54.

D. *Qual è il risultato della divisione 56,2 : 48,76 ?*

R. 56,2 : 48,76 = 1,152 584 085 ≈ 1,15**.**

1.5. Somma algebrica

D. *(+ 5 + (+ 2) = ? (- 5) + (- 2) = ? (+ 5) + (- 2) = ? (- 5) + (+ 2) = ?*

R. + 5 + 2 = + 7 - 5 - 2 = - 7 + 5 - 2 = + 3 - 5 + 2 = - 3.

Quando due numeri da addizionare hanno lo stesso segno il risultato conserva il segno degli addendi. Quando hanno segno diverso, il segno del risultato è quello dell' addendo avente valore assoluto maggiore.

D. *(+ 2) × (+ 6) = ? (- 2) × (- 6) = ? (+ 2) × (- 6) = ? (- 2) × (+ 6) = ?*

R. (+ 2) (+ 6) = + 12 (- 2) (- 6) = + 12 (+ 2) (- 6) = - 12 (- 2) (+ 6) = - 12

Quando i due numeri da moltiplicare (o da dividere) hanno lo stesso segno il risultato è *positivo*; quando i due numeri hanno segno diverso il risultato è negativo.

1.6. Potenze e radici

D. $8^2 = ?$ $\sqrt{64} = ?$ $8^3 = ?$ $\sqrt[3]{512} = ?$

R. $8^2 = 64$ $\sqrt{64} = 8$ $8^3 = 512$ $\sqrt[3]{512} = 8$

Perchè

$a^0 = 1$ $a^1 = a$ $a^2 = a \times a$ $a^3 = a \times a \times a$

$a^{-1} = 1 / a$ $a^{-2} = 1 / a^2$ $a^{-3} = 1 / a^3$

$a^m \times a^n = a^{(m+n)}$ $a^m : a^n = a^{(m-n)}$ $(a^m)^n = a^{m \times n}$

1.7. Notazione esponenziale

D. *Esprimere in forma esponenziale: a) 79 600; b) 1 340 000 000; c) 0,000 31.*

R. a) $7{,}96 \cdot 10^4$ b) $1{,}34 \cdot 10^9$ c) $3{,}1 \cdot 10^{-4}$.

D. *Esprimere in forma decimale: a) $2{,}99\ 792\ 458 \cdot 10^8$; b) $8{,}85 \cdot 10^{-12}$.*

R. a) 299 792 458 b) 0,000 000 000 008 85.

D. *Sommare $9{,}55 \cdot 10^4$ a $8{,}00 \cdot 10^2$.*

R. Si devono uniformare gli esponenti di 10.
$9{,}55 \cdot 10^4 + 8{,}00 \cdot 10^2 = 9{,}55 \cdot 10^4 + 0{,}08 \cdot 10^4 = 9{,}63 \cdot 10^4$ **.**

D. *Eseguire le seguenti operazioni*

$(3{,}8 \cdot 10^3) \times (7{,}5 \cdot 10^5)$ $\qquad \dfrac{7{,}31 \cdot 10^{-15}}{1{,}15 \cdot 10^{-5}}$

R. $(3{,}8 \cdot 10^3) \times (7{,}5 \cdot 10^5) = (3{,}8 \times 7{,}5) \times (10^3 \times 10^5) = 28{,}5 \times 10^{3+5} = 28{,}5 \cdot 10^8 = 2{,}85 \cdot 10^9$

$\dfrac{7{,}31 \cdot 10^{-15}}{1{,}15 \cdot 10^{-5}} = (7{,}31 : 1{,}15\ (10^{-15} : 10^{-5}) = 6{,}36 \cdot 10^{-15-(-5)} = 6{,}36 \cdot 10^{-10}$

D. *Calcolare la massa in grammi di un trilione di atomi di idrogeno; 1 atomo di idrogeno pesa $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g.*

R. $1{,}67 \cdot 10^{-24} \times 10^{18} = 1{,}67 \cdot 10^{-6}$ g.

D. $(4{,}1\cdot10^3)^2 = ?\quad \sqrt{10^8} = ?\quad \sqrt{10^{-6}} = ?$

R. $(4{,}1\cdot10^3)^2 = 16{,}8\cdot10^6 = 1{,}68\cdot10^7 \qquad \sqrt{10^8} = 10^4 \qquad \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$.

D. *Estrarre le radici: a)* $\sqrt{8{,}1\cdot10^5}$ *b)* $\sqrt[3]{2{,}7\cdot10^{-14}}$.

R. a) $\sqrt{8{,}1\cdot10^5} = \sqrt{81\cdot10^4} = \sqrt{81}\times\sqrt{10^4} = 9\cdot10^2$
b) $\sqrt[3]{2{,}7\cdot10^{-14}} = \sqrt[3]{27\cdot10^{-15}} = \sqrt[3]{27}\times\sqrt[3]{10^{-15}} = 3\cdot10^{-5}$

1.8. Logaritmi decimali

D. *Il logaritmo decimale (lg) di un numero è l'esponente cui si deve elevare 10 per ottenere quel numero.*

$\lg 1 = \lg 10^0 = 0 \qquad \lg 1000 = \lg 10^3 = 3 \qquad \lg 0{,}001 = \lg 10^{-3} = -3$

$\lg a\times b = \lg a + \lg b \qquad \lg a/b = \lg a - \lg b$

$\lg a^b = b\times\lg a \qquad \lg \sqrt[b]{a} = \frac{1}{b}\times\lg a$

.

N.B. Quando non si disponeva di calcolatrici, trovare il logaritmo di un numero e l'antilogaritmo richiedeva il calcolo della parte intera del logaritmo (*caratteristica*), la noiosa ricerca sulle tavole logaritmiche della parte decimale (*mantissa*) ed eventuali calcoli di interpolazione. Ora i calcoli sono immediati.

a) lg 1 000 ? b) lg 0,001 ? c) lg. 273,2 ? d) lg 0.0821 ?

R. a) $\lg 1000 = \lg 10^3 = 3$
b) $\lg 0{,}001 = \lg 10^{-3} = -3$
c) 273,2 [lg] = 2,436
d) 0,0821 [lg] = - 1,085

D. a) $\lg 6{,}4\cdot10^5$? b) $\lg 6{,}4\cdot10^{-5}$?

R. a) $\lg 6{,}4\cdot10^5 = \lg 6{,}4 + \lg 10^5 = 0{,}806 + 5 = 5{,}806$;
b) $\lg 6{,}4\cdot10^{-5} = \lg 6{,}4 + \lg 10^{-5} = 0{,}806 - 5 = -4{,}194$

D. *Il cologaritmo decimale (colg) di un numero* a *è il logaritmo del reciproco di quel numero.*

colg *a* = lg 1- lg *a*, colg *a* = - lg *a*.

$\operatorname{colg} 10^n = -n \qquad \operatorname{colg} 10^{-n} = n$

a) colg 10 00 ? b) colg 0.001 ? c) colg $4{,}57\cdot10^{-3}$

R. a) colg 1000 = - 4 b) colg 0,001 = 4
c) clg 4, $57\cdot10^{-3}$ = 3 - lg 4,57 = 3 – 0,66 = 2,34

L' *antilogaritmo decimale (antlg) è la funzione inversa del logaritmo o del cologaritmo decimle.Così ad esempio, se lg 1000 = 3, antilg 3 = 10^3 = 1000.*

2. GRANDEZZE E UNITA' DI MISURA

2.1. Definizioni

D. *Cosa sono le grandezze fisiche?*

Sono entità misurabili con cui si descrivono le trasformazioni fisiche e chimiche. La misurazione di una grandezza è la determinazione del numero che esprime il rapporto tra la grandezza in esame e una grandezza della stessa specie adottata come unità di misura.

D. *Come è stato «edificato» il Sistema internazionale di unità di misura (SI)?*

R. Il SI è basato su sette *grandezze fondamentali* (lunghezza, massa, tempo, corrente elettrica, temperatura, intensità luminosa, quantità di sostanza) e due *supplementari* (angolo piano e angolo solido), da cui derivano tutte le altre.

D. *Il termine «giga» è: a) il nome di una danza del XVII secolo; b) quello di un prefisso moltiplicativo pari a 10^9.*

R. a) b).

D. *Il prefisso* T *(tera) moltiplica una unità di misura per 10^{12} cioè un bilione. Qual è il prefisso corrispondente al bilionesimo?*

R. Pico (p), 10^{-12}.

Alcune grandezze e unità di misura SI.

grandezza		*unità di misura*	
accelerazione	a	metro al secondo quadrato	m/s^2
accelerazione angolare	α	radiante al secondo quadrato	rad/s^2
angolo piano	$\boldsymbol{\alpha,\beta}$	**radiante**	**rad**
angolo solido	$\boldsymbol{\omega}$	**steradiante**	**sr**
area	A	metro quadrato	m^2
capacità elettrica	C	farad	F
calore	Q	joule	J
carica elettrica	Q	ohm	Ω
conduttanza elettrica	G	siemens	S

corrente elettrica	***I***	**ampere**	**A**
cost. dielet. (→ permettività)			
densità (→ massa volumica)			
dose assorbita	D	gray	Gy
dose assorbita equivalente	D_b	sievert	Sv
energia	*E*	joule	J
entalpia	*H*	joule	
entropia	*S*	joule al kelvin	J/K
forza elettromotrice	*E*	volt	V
forza	*F*	newton	N
frequenza	*f*	hertz	Hz
impulso	*I*	newton per secondo	N·s
induzione magnetica	*B*	tesla	T
intensità luminosa	***I***	**candela**	**cd**
lavoro	*L*	newton	N
lunghezza	***l***	**metro**	**m**
massa	***m***	**kilogrammo**	**kg**
massa areica	m_a	kilogrammo al metro quadrato	kg/m^2
massa lineica	m_l	kilogrammo al metro	kg/m
massa volumica	*d*	kilogrammo al metro cubo	kg/m^3
momento angolare	*P*	newton per metro per secondo	N·m·s
momento elettrico	M_e	coulomb per metro	C·m
momento d'inerzia	*I*	kilogrammo per metro quadr.	$kg·m^2$
momento meccanico	*M*	newton per metro	N·m
periodo	*T*	secondo	s
permettività elettrica	ε	farad al metro	F/m
peso	*p*	newton	N
portata volumica	*Q*	metro cubo al secondo	m^3/s
potenziale elettrico	*E*	volt	V
potenza	*P*	watt	W
pressione	*p*	pascal	Pa
quantità catalitica	Q_c	katal	kat
quantità di moto	*q*	kilogrammo per metro quadrato	$kg·m^2$
quantità di sostanza	***n***	**mole**	**mol**
radioattività	*A*	becquerel	bq
resistenza elettrica	*R*	ohm	Ω
temperatura	***T***	**kelvin**	**K**
tempo, intervallo di	***t***	**secondo**	**s**
tensione superficiale	τ	newton al metro	N/m
velocità	*v*	metro al secondo	m/s
velocità angolare	ω	radiante al secondo	rad/s
velocità periferica	*v*	metro al secondo	m/s
viscosità cinematica	*v*	metro quadrato al secondo	m^2/s
viscosità dinamica	η	pascal per secondo	Pa·s
volume	*V*	metro cubo	m^3

Tab. 2.2. Prefissi SI.

prefissi				
yocta	Y	10^{24}	quadrilione	1 000 000 000 000 000 000 000 000
zetta	Z	10^{21}		1 000 000 000 000 000 000 000
exa	E	10^{18}	trilione	1 000 000 000 000 000 000

peta	P	10^{15}		1 000 000 000 000 000
tera	T	10^{12}	bilione	1 000 000 000 000
giga(*)	G	10^{9}	miliardo(**)	1 000 000 000
mega	M	10^{6}	milione	1 000 000
kilo	k	10^{3}	mille	1 000
etto	h	10^{2}	cento	100
deca	da	10^{1}	dieci	10
		10^{0}	unità di misura	1
deci	d	10^{-1}	decimo	0,1
centi	c	10^{-2}	centesimo	0,01
milli	m	10^{-3}	millesimo	0,001
micro	μ	10^{-6}	milionesimo	0,000 001
nano	n	10^{-9}	miliardesimo	0,000 000 001
pico	p	10^{-12}	bilionesimo	0,000 000 000 001
femto	f	10^{-15}		0,000 000 000 000 001
atto	a	10^{-18}	trilionesimo	0,000 000 000 000 000 001
zepto	z	10^{-21}		0,000 000 000 000 000 000 001
yocto	y	10^{-24}	quadrilionesimo	0,000 000 000 000 000 000 000 001

(*) Negli USA è usato anche il prefisso *beva-* (da billion electronvolt). (**) Ingl. *billion.*

2.2. Regole di scrittura

D. *Il simbolo del volt è una V maiuscola in corsivo: a) vero. b) falso.*

R. b). I simboli delle grandezze fisiche si scrivono in corsivo (*V*, volume; *m*, massa; ecc.) e quelli delle unità di misura (volt; m, metro; ecc.) in tondo.

D. *Quali espressioni sono corrette: a) 30* A*; b) trenta ampere; c) 30 ampère; d) trenta A; e) 30 amperes?*

R. a) b). Si deve usare il nome intero dell'unità di misura quando il valore numerico è scritto in lettere; si deve usare il simbolo quando è scritto in cifre. Inoltre, anche se derivano da nomi di scienziati, le unità sono prive di accenti.

D. *Quali espressioni sono corrette: a) 6* kg. *b)* kg. *6 c) 6* kg*?*

R. c). I simboli non sono abbreviazioni e perciò non devono essere seguiti dal punto. Devono seguire il valore numerico e non precederlo; soltanto quelli delle unità monetarie devono precederlo.

D. *a) A quanti millimetri equivale un micrometro?*
b) A quanti hertz (Hz) equivale un gigahertz?

R. a) 1 μm = 10^{-6} m e quindi 10^{-3} mm (un millesimo di millimetro).
b) 1 GHz = 10^{9} Hz (un miliardo di hertz).

2.3. Fattori di conversione

D. *Un minuto equivale a sessanta secondi; i fattori di conversione tra le due unità di misura sono ...*

$$\textbf{R}.\ \ldots\ \frac{1\ \text{min}}{60\ \text{s}}\ \text{e}\ \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}}$$

D. *Calcolare la massa in kilogrammi di un oggetto avente la massa di sette libbre; 1 kg equivale a 2,2 lb.*

R. Si può impostare la proporzione

1 kg : 2,2 lb = x kg : 7 lb $x = 7\ \text{lb} \times 1\ \text{kg} / 2{,}2\ \text{lb}$ che risolta dà

$$\text{x} = 7\ \text{lb («dato»)}\ \frac{1\ \text{kg (unità «richiesta»)}}{2{,}2\ \text{lb (unità «data»)}} = 3{,}2\ \text{kg}$$

D. *Calcolare quanti secondi trascorrono in un secolo.*

$$\textbf{R.}\ 100\ \text{y}\ \frac{365\ \text{d}}{1\ \text{y}}\ \frac{24\ \text{h}}{1\ \text{d}}\ \frac{60\ \text{min}}{1\ \text{h}}\ \frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}} = 3{,}15\cdot 10^{7}\ \text{s}$$

D. *Calcolare la velocità, in kilometri all'ora, di un sommergibile che naviga alla velocità di trenta nodi (kn, da knot). Non si conoscono i fattori di conversione tra kilometro all'ora e nodo. Però, si conosce che un miglio marino (n mi, nautical mile) equivale a 1,852 km e il nodo equivale alle miglia marine all'ora (n mi/h).*

$$\textbf{R.}\ 30\ \text{kn}\ \frac{1\ \text{n mi/h}}{1\ \text{kn}}\ \frac{1{,}852\ \text{km/h}}{1\ \text{n mi/h}} = 55\ \text{km/h}.$$

D. *Calcolare l'energia, in kilocalorie, sviluppata nella esplosione della prima bomba nucleare, valutata 1/20 di megaton di TNT. Si conoscono i seguenti fattori di conversione: 1 Mtn = 10^6 tn; 1 tn = $4{,}2\cdot 10^9$ J; 1 kcal = $4{,}19\cdot 10^3$ J.*

$$\textbf{R}.\ 0{,}05\ \text{Mtn}\ \frac{10^{6}\ \text{tn}}{1\ \text{Mtn}}\ \frac{4{,}2\cdot 10^{9}\ \text{J}}{1\ \text{tn}}\ \frac{1\ \text{kcal}}{4{,}19\cdot 10^{3}\ \text{J}} = 5\cdot 10^{10}\ \text{kcal}$$

3. ALCUNE GRANDEZZE FISICHE

3.1. Lunghezza (*l*)

D. *Quali sono le unità di misura della lunghezza?*

D. L' unità SI è il *metro* (m).

Unità fuori SI: *miglio marino internazionale* (*nautical mile*) (1 n mi = 1852 m); *inch* (pollice) (1 in = 0,0254 m); *foot* (piede) (1 ft = 12 in); *yard* (iarda) (1 yd = 36 in); *mile* (miglio) (1 mi = 1 760 yd).

D. *In alcuni testi si può ancora trovare la lunghezza espressa in micron (μ), millimicron ($m\mu$), micromicron ($\mu\mu$), fermi (Fm) e angstrom (Å). Di quali unità di misura si tratta?*

R. Sono sottomultipli del metro, fuori SI. I primi quattro sono rispettivamente l'attuale *micrometro* (1 μm = 10^{-6} m), *nanometro* (1 nm = 10^{-9} m), *picometro* (1 pm = 10^{-12} m) e *femtometro* (1 fm = 10^{-15} m). L' *angstrom* (1 Å = 10^{-10} m) è stato escluso dal SI.

D. *Nel 1999 la sonda spaziale Mars* sembra *sia esplosa per:*
a) difetti di costruzione;
b) sabotaggio;
c) l'uso contemporaneo, nella progettazione, di unità di misura internazionali e anglosassoni.

R. c).

3.2. Angolo piano (α, β...)

D. *Quali sono le unità di misura dell'angolo piano?*

R. L'unità di misura SI è il *radiante* (rad), angolo al centro di una circonferenza che sottende un arco avente la stessa lunghezza del raggio della circonferenza stessa.
Unità non SI: *angolo giro*, o *giro* (ag) e il *grado sessagesimale* (°), con i suoi sottomultipli *minuto sessagesimale* (') e *secondo sessagesimale* (").

1 ag = 360° 1° = 60' = 3600"

1 ag = 2 π rad 1 rad = 180° / π ≈ 57,3° 1° = π / 180° ≈ $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ rad

D. *a) Calcolare a quanti secondi equivale un angolo di 38° 23' 7''.*
b) Un punto compie 20 giri su una circonferenza: calcolare l'angolo descritto espresso in gradi e in radianti.

R. a) (38° × 60) + 23' = 2303' (2303' × 60) + 7'' = 138 187''
b) 20 × 360° = 7200° 7200° × $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ ≈ 125 rad

3.3. Volume (*V*)

D. *Quali sono le unità di misura del volume?*

R. L'unità di misura SI è il *metro cubo* (m^3).
Unità fuori SI: *fluid ounce* (1 fl oz_{UK} = 0,0284 l; 1 fl oz_{USA} = 0,0296 l), *pint* (1 pt = 20 fl oz_{UK}); *liquid pint* (1 liq pt = 16 fl oz_{USA}); *dry pint* (1 dry pt = 1,16 liq pt); *gallon* (1 gal_{UK} = 8 pt; 1 gal_{USA} = 8 liq pt); *barrel* (1 bar = 42 gal_{USA}).

D. *In alcuni Manuali il gallone risulta equivalente a ~ 5 l, in altri a ~ 3,8 l. Come si spiega la notevole differenza?*

R. Al fatto che esiste un gallone britannico (gal_{UK}) e un gallone statunitense (gal_{USA}).

D. *Esclusa dal SI ma ufficiale nei Paesi dell'UE è l'unità* litro *(l). A quanti decimetri cubi corrisponde?*

R. $1\ l = 1\ dm^3$ e quindi $1\ ml = 1\ cm^3$ $1\ \mu l = 1\ mm^3$

D. *In una vecchia rivista si trova che 1 l = 1,000 028 dm^3 ed è il volume occupato da 1 kg di acqua alla temperatura di 4 °C.*

R. L'articolo è sicuramente antecedente al 1964, quando la Conferenza generale dei pesi e delle misure ha decretato che litro è sinonimo di decimetro cubo.

D. *«Un uomo può sopportare senza rischi fino a 70 milligrammi di alcole al giorno» - affermava una cronista su un importante quotidiano. a) vero; b) falso.*

R. b). Poca cosa, probabilmente la giornalista intendeva millilitri.

D. *Sul medesimo giornale un altro cronista sosterrà: «La dose giornaliera di alcole deve essere limitata a 400 millilitri». a) vero; b) falso.*

R. *b).* Ora sono veramente troppi, corrispondendo a ~ 3,5 l di vino.

3.4. Intervallo di tempo (*t*)

D. *Quali sono le unità di misura dell'intervallo di tempo?*

R. L'unità di misura SI è il *secondo* (s).
Unità fuori SI: *minuto* (1 min = 60 s); *ora* (1 h = 60 min = 3600 s); *giorno* (d, da *day*); *anno* (y, da year).

D. *35"significa:*
a) trentacinque secondi di tempo;
b) trentacinque secondi d'angolo.

R. b). L'apice e il doppio apice non sono ammessi per indicare i minuti e i secondi di tempo (*simboli* min *e* s).

3.5. Frequenza (*f*)

D. *Quali sono le unità di misura della frequenza?*

R. In un fenomeno ripetitivo la frequenza è l numero degli eventi che si ripetono nell' unità di tempo e la sua unità SI è il secondo reciproco (s^{-1}) o *hertz* (Hz).

3.6. Velocità (*v*)

D. *Quali sono le unità di misura della velocità?*

R. L' unità SI è il *metro al secondo* (m/s).
Unità fuori SI: *miles per hour* (mph) (miglia terrestri all'ora; 1 mph $\approx$ 1,6 km/h).

N.B. In inglese si usa il latino *per*, come nelle locuzioni *per cent* e *per thousand*.

D. *La velocità della luce nel vuoto è $3 \cdot 10^8$ m/s. Calcolare approssimativamente il tempo impiegato per raggiungere la Terra dalla luce emessa:*
a) dal Sole;
b) dalla stella Proxima Centauri.
Le distanze medie sono rispettivamente 150 000 000 km e $3 \cdot 10^{16}$ m.

R. a) $1{,}5 \cdot 10^{11}$ m / $3 \cdot 10^8$ m/s = 500 s $\approx$ 8,3 min
b) $3 \cdot 10^{16}$ m / $3 \cdot 10^8$ m/s = 10^8 s $\approx$ 38 mesi

D. *Un telecronista, a proposito della velocità di una barca, parlava di 25 nodi all'ora. A quanti kilometri all'ora equivalgono?*

R. Il telecronista ha commesso un errore piuttosto frequente. Il *nodo* (kn, da *knot*), fuori SI ma usato tuttora nella navigazione marittima ed aerea, non è una unità di misura della *lunghezza* ma della *velocità* e significa *miglia marine all'ora*. 1 kn $\approx$ 1,85 km/h.

3.7. Accelerazione (*a*)

D. *Quali sono le unità di misura dell'accelerazione?*

R. L' unità di misura SI è il *metro al secondo per secondo* (m/s^2). L' *accelerazione di gravità* standard è g = 9,8062 m/s^2, approssimata nei calcoli a 9,81 m/s^2**.**

D. *L'accelerazione di gravità:*
a) aumenta dall'equatore ai poli;
b) aumenta dai poli all'equatore;
c) su Giove è più bassa che sulla Terra;
d) sulla Luna è più alta che sulla Terra.

R. a).

3.8. Massa (*m*)

D. *Quali sono le unità di misura SI della massa?*

R. La *massa* di un oggetto è il coefficiente di proporzionalità *m* nell' equazione della legge di Newton, $F = m \times a$. L' unità di misura SI è il *kilogrammo* (kg), massa del prototipo internazionale (un cilindro di platino-iridio) conservato a Parigi.

Unità fuori SI: *quintale* (1 q = 10^2 kg); *tonnellata* (1 t = 10^3 kg); *pound* (libbra) (1 lb ≈ 453,6 g); *kilopound* (1 kip = 10^3 lb); *grain* (1 gr = 1/7000 lb); *dram* (*dramma*) (1 dr = 1/256 lb), *ounce* (1 oz = 1/16 lb); *hundredweight* (1 cwt = 100 lb). Il kilopound non deve essere confuso con il *kilopond*, sinonimo di *kilogrammo-forza*.

D. *Sulle confezioni di alcuni prodotti il grammo viene ancora indicato con il simbolo «gr». anzichè «*g*». E' un errore perchè ...*

R. ... il simbolo «gr» non è quello del grammo ma del *grain* (grano), unità di misura anglosassone della massa; 1 gr = 1/7000 lb ≈ 64,8 mg.

D. *Il diamante Koh-i-Noor della Torre di Londra pesa centootto carati. Che cosa significa? Che cosa significa oro a diciotto carati?*

R. L'unità di misura *carato* possiede due significati.

* Per le *pietre preziose* e le *perle*, il carato (kt) è un'antica unità di misura della massa, equivalente a 0,2 g; il diamante Koh-i-Noor, pesa 108 kt × 0,2 = 21,6 g.

* Per le *leghe di oro*, il carato è il rapporto in massa tra l'oro e i metalli alligati, espresso in ventiquattresimi. Oro a diciotto carati significa lega contenente 18 parti in massa di oro e 6 parti in massa di altri metalli.

D. *L'oro a ventiquattro carati è oro puro; calcolare la percentuale di oro in una lega a diciotto carati.*

R. $100\ \text{g lega} \dfrac{18\ \text{g oro}}{24\ \text{g lega}} = 75\ \%\ \text{oro}$

D. *Si diceva un tempo:« rimanere di princisbecco». Che cosa è il princisbecco?*
a) Oro falso;
b) Un uccello indonesiano dal ciuffo dorato;
c) Un tipo di lombrico.

R. a). Dal suo inventore, certo Pinchbeck.

D. *Nei testi inglesi e statunutensi si incontra il termine «ton». Equivale alla tonnellata del sistema metrico decimale?*

R. No. L'attuale *ton* (tn), più precisamente *short ton* (esistendo anche un *long ton*), è una unità fuori SI della massa (1 tn = 200 lb ≈ 907 kg). Ma *ton*, in Gran Bretagna e negli USA, è anche una unità di misura dell'energia. Infatti, un *ton di TNT* è l'energia liberata nella esplosione di 1 tn di tritolo ed equivale a $4{,}2 \cdot 10^6$ kJ.

3.9. Peso (*p*)

D. *Quali sono le unità di misura del peso?*

R. Il *peso* è la forza che imprime ad un oggetto di massa *m* l'accelerazione di gravità *g* esistente nel punto in cui si trova l'oggetto stesso; $p = m\,g$. L' unità di misura SI è il kilogrammo per metro al secondo quadrato o *newton* (N).

D. *Un uomo avente la massa di 80 kg si sposta dall'equatore (dove g = 9,78 m/s^2) al polo nord (dove g = 9,83 m/s^2): variano la sua massa e/o il suo peso?*

R. La sua massa non cambia ma il suo peso aumenta da (80 kg × 9,78 m/s^2) = 782,4 N a (80 kg × 9,83 m/s^2) = 786,4 N.

D. *Un astronauta avente la massa di 75 kg quanto peserebbe sulla Luna (g = 1,6 m/s^2) e (ipoteticamente) su Giove (g = 26 m/s^2)?*

R. Sulla Luna peserebbe (75 kg × 1,6 m/s^2) = 120 N e su Giove (75 kg × 26 m/s^2) = 1950 N.

3.10. Pressione (*p*)

D . *Quali sono le unità di misura della pressione?*

R. La *pressione* è la forza *F* esercitata perpendicolarmente da un oggetto su una superficie di area *A* e la sua unità SI è il newton al metro quadrato o *pascal* (Pa). Unità fuori SI: *millimetro di mercurio* (mmHg) o *torr; atmosfera* (atm).

1 atm = 101 325 Pa 1 torr = 133,322 Pa 1 atm = 760 torr

D. *Lo sfigmomanometro è uno strumento per misurare la pressione*:
a) dei pneumatici;
b) atmosferica;
c) arteriosa.

R. c).

D. *Quale relazione esiste tra l'ettopascal e il millibar adottato un tempo dai meteorologi?*

R. Una unità di misura fuori SI della pressione è il *bar*. Un sottomultiplo del bar, il *millibar*, è un multiplo del pascal: 1 mbar = 10^2 Pa = 1 hPa. Quindi, ettopascal e millibar si equivalgono.

D. *In un film bellico americano, ad un certo punto, la cinepresa indugia sul cruscotto di un aereo ed appare uno strumento con le scritte «air pressure» e «psi». Che cosa significa la sigla psi?*

R. Significa *pound-force per square inch* cioè libbra-forza al pollice quadrato, unità di pressione anglosassone equivalente a ~ 6,9 kPa.

D. *In un' apparecchiatura in cui è stato «fatto il vuoto», o che lavora «sotto vuoto», non vi è più nulla?*

R. Le espressioni gergali citate non vanno prese alla lettera: significano che nell' apparecchiatura la pressione è decisamente più bassa della pressione esterna. «Vuoto» non significa soppressione di materia, ma rarefazione. Si parla di *medio vuoto* quando la pressione è compresa tra 10^{2} Pa e 10^{-1} Pa e di *alto vuoto* quando è inferiore a 10^{-6} Pa.

D. *L'altezza del mercurio in un barometro di Fortin è 757 mm. Esprimere la pressione atnosferica in ettopascal. 1 mmHg = 1,31·10^{-3} atm; 1 Pa = 9,87·10^{-6} atm.*

R.
$$757\ \text{mmHg} \cdot \frac{1{,}31\cdot10^{-3}\ \text{atm}}{1\ \text{mmHg}} \cdot \frac{1\ \text{Pa}}{9{,}87\cdot10^{-6}\ \text{atm}} = 100\,473\ \text{Pa} \approx 1\,005\ \text{hPa}$$

3.11. Massa lineica (m_l)

D. *Quali sono le unità di misura della massa lineica?*

R. La *massa lineica* (m_l) è il rapporto tra la massa *m* e la lunghezza *l* di un materiale filiforme e la sua unità di misura SI è il *kilogrammo al metro* (kg/m).
Nell'industria tessile la massa lineica viene chiamata *titolo* ed espressa in *tex* (grammi al kilometro) e in *denari* (Td, massa in grammi di 9000 m).

D. *Calcolare la massa lineica, espressa in tex, di un filato avente il titolo di 8,31 Td.*

R.
$$\frac{8{,}32\ \text{g}}{9\,000\ \text{m}} \cdot \frac{1\,000\ \text{m}}{1\ \text{g}} = 0{,}9\ \text{tex}$$

D. *In un trattato sulla lavorazione del cotone si parla di «cardati dal 20 al 50 Ne_C». Che cosa rappresentano questi valori?*

R. Il «numero» di un filato, rapporto tra la lunghezza e la massa, quindi l'inverso della massa lineica. Ne_C è il simbolo di numerazione inglese per cotone, numero di matasse da 840 yd contenute in 1 lb del prodotto tessile.

D. *Per un filato, Ne_C = 23,62. Calcolare il «numero» in metri al grammo (m/g). 1 y = 0,9 m; 1 lb = 453,6 g.*

R.
$$\frac{(23{,}62 \times 840)\ \text{yd}}{1\ \text{lb}} \cdot \frac{1\ \text{lb}}{453{,}6\ \text{g}} \cdot \frac{0{,}9\ \text{m}}{1\ \text{yd}} \approx 40\ \text{m/g}$$

3.12. Massa areica (m_a)

D. *Quali sono le unità di misura della massa areica?*

R. La *massa areica* (m_a) è il rapporto tra la massa *m* e l'area di un materiale in fogli e la sua unità SI è il *kilogrammo al metro quadrato* (kg/m^2).
Nell'industria cartaria la massa areica viene detta *grammatura* ed espressa in *grammi al metro quadrato* (g/m^2). Per convenzione, si definisce *cartone* un foglio di carta avente una grammatura superiore a 224 g/m^2.

3.13. Massa volumica (m_v) o densità (d)

D. *Quali sono le unità di misura della massa volumica?*

R. La *massa volumica* (m_v) o densità (d) è il rapporto tra la massa *m* e il volume *V* di una sostanza o di un materiale e la sua unità SI è *il kilogrammo al metro cubo* (kg/m^3). Questa unità si impiega per il legname; più usati sono il *kilogrammo al decimetro cubo* (kg/dm^3), equivalente al *kilogrammo al litro* (kg/l) e al *grammo al millilitro* (g/ml)

1 kg/dm^3 = 1 kg/l = 1 g/ml.

D. *La densità del benzene, a 20 °C, è 0,874 kg/dm^3. Ciò significa che...*

R. ... a questa temperatura 1 dm^3 (ovvero 1 l) di benzene, ha la massa di 0,874 kg e che 1 cm^3 (ovvero 1 ml) ha la massa di 0,874 g.

Tab. 3.1. Densità di alcuni elementi chimici.

	kg/dm^3		**kg/dm^3**
magnesio	1,7	argento	10,4
berillio	2,1	piombo	11,3
alluminio	3,6	mercurio	13,6
zinco	7,1	wolframio	18,6
stagno	7,3	oro	19,3
ferro	7,8	platino	21,4
rame	8,9	osmio	22,5

D. *In un testo statunitense si trova che la massa volumica dell'isopropanolo è 6,51 lb/gal. Convertirla in kilogrammi al decimetro cubo (1 lb = 0,454 kg; 1 gal = 3,79 l).*

$$\textbf{R.}\quad \frac{6{,}51\ \text{lb}}{\text{gal}} \cdot \frac{0{,}454\ \text{kg}}{1\ \text{lb}} \cdot \frac{1\ \text{gal}}{3{,}79\ \text{l}} \approx 0{,}8\ \text{kg/l} \quad \text{ovvero} \quad \text{kg/dm}^3$$

D. *Si devono trasportare 5 kg di ammoniaca conc. (d = 0,88 kg/l) e 5 kg di acido solforico conc. (d = 1,84 kg/dm^3). Sono adatti due bottiglioni da 5 l?*

R. Poiché $d = m/V$, $V = m/$.
Per l'ammoniaca V = 5 kg / 0,88 kg/l = 5,7 l: il contenitore è troppo piccolo.
Per l'acido solforico V = 5 kg / 1,84 kg/l) = 2,7 l: il contenitore è più che sufficiente.

D. *Quanto pesa un goccia d'acqua?*

R. Non è una domanda cretina se si riferisce alle gocce prodotte in un contagocce normale FU; la massa di una goccia di acqua, alla temperatura di 15° C, è in questo caso ~ 50 mg.

D. *Calcolare lo spessore in millimetri di una fogliolina d'oro avente le dimensioni (10 × 5) cm e la massa di 2,9 g.*

R. $2{,}9\ \text{g} \cdot \dfrac{1\ \text{cm}^3}{19{,}3\ \text{g}} = 0{,}15\ \text{cm}^3$ $\qquad V = A \times s$

R. $s = \dfrac{V}{A} = \dfrac{0{,}15\ \text{cm}^3}{(10\ \text{cm} \times 5\ \text{cm})} = 0{,}003\ \text{cm} = 0{,}03\ \text{mm}$

R. *Quando il latte veniva venduto sfuso, i vigili urbani lo controllavano misurandone la densità. A che scopo?*

D. La densità del latte vaccino è 1,029÷1,034 kg/dm^3, per cui il latte è un poco più pesante dell'acqua. I vigili controllavano la densità del latte immergendovi un *lattodensimetro*, semplice tubo di vetro graduato e zavorrato la cui scala è compresa tra 20 (d = 1,020 kg/dm^3) e 40 (d = 1,040 kg/dm^3). Tuttavia... poichè il grasso di latte è più leggero dell'acqua (~ 0,86 kg/dm^3), la densità del latte diminuisce con l'annacquamento e aumenta con la scrematura. I lattai disonesti praticavano abilmente entrambe le operazioni, in modo che la densità del latte variasse poco. Sofisticatori ruspanti di quei tempi lontani.

D. *Gli antichi consideravano l'aria il fluido più leggero; quali sono i gas più leggeri dell'aria?*

R. Sono pochi; la densità media dell'aria secca, in condizioni normali, è 1,29 g/cm^3.

Tab. 3.2. Masse volumiche di alcuni gas in c.n.

	g/cm^3		**g/cm^3**
idrogeno	0,09	azoto	1,25
deuterio	0,18	aria	1,29
elio	0,18	ossigeno	1,43
metano	0,72	fluoro	1,78
ammoniaca	0,77	argo	1,78
neo	0,90	diossido di carbonio	1,98
ossido di carbonio	1,25	cloro	3,28

D. *Densità e peso specifico sono sinonimi?.*

R. No. Il *peso specifico* (o meglio *peso volumico*) è il rapporto tra il *peso* e il volume di un oggetto; la sua unità di misura SI è il *newton al metro cubo* (N/m^3).

D. *In un testo si trova che, nella produzione dei concimi fosfatici, si usa acido solforico a 52 Bé. Di che acido solforico si tratta?*

R. Un tempo, la densità di alcune soluzioni, legata alla concentrazione, si esprimeva con numeri convenzionali; il *grado Baumé* (Bé) è uno dei sopravvissuti. La scala di Baumé è compresa, a 15 °C, tra 0 Bé (acqua con $d \approx 1$ kg/dm^3) e 66 Bé (acido solforico concentrato, con $d = 1{,}84$ kg/dm^3). La densità dell'acido solforico a 52 Bé, come risulta dalle tabelle dei Manuali, è $d = 1{,}56$ kg/dm^3.

D. *Che cosa sono i gradi API?*

R. Sono valori convenzionali usati per esprimere la densità dei prodotti petroliferi leggeri. La scala API (*American petroleum institute*) è compresa tra 10 °API ($d \approx 1$ kg/dm^3) e 126 °API ($d \approx 0{,}55$ kg/dm^3) per cui i gradi API aumentano con il diminuire della densità.

4. ONDE

4.1. Onde elettromagnetiche

D. *Che cosa sono le onde elettromagnetiche?*

R. Sono radiazioni aventi lunghezze d'onda da ~10^{12} nm a ~10^{-6} nm che si propagano anche nel vuoto alla velocità della luce $c = 2{,}997\ 924\ 58 \cdot 10^8$ m/s, ovvero circa 300 000 km/s.

D. *L'etere cosmico è:*
a) un anestetico;
b) Un immaginario fluido imponderabile che si estenderebbe in tutto l'universo, un tempo ritenuto mezzo di propagazione delle onde elettromagnetiche.

R. b).

***D**. La lunghezza d'onda (λ) di una radiazione è ...*

R. ... la distanza compresa tra due punti corrispondenti di due onde adiacenti; le unità di misura SI più usate sono il *metro* per le radioonde, il *micrometro* per le radiazioni IR e il *nanometro* per le radiazioni VIS, UV, X, γ.

***D**. Il periodo (T) di una radiazione è ...*

***R**. ... il tempo che intercorre tra due configurazioni successive identiche dell'onda. L'unità SI è il *secondo*.

D. *La frequenza (f) di una radiazione è ...*

R. ... il. numero di ripetizioni del fenomeno ondulatorio nell'unità di tempo. L'unità SI è il *secondo reciproco* (s^{-1}) o *hertz* (Hz). Frequenza e lunghezza d'onda delle onde

elettromagnetiche sono legate dalla relazione $f = c / \lambda$, dove c è la velocità della luce del mezzo attraversato dalla radiazione

D. *Il numero d'onda (n) di una radiazione è ...*

R. ... il numero di lunghezze d'onda contenute in un centimetro; l' unità di misura è il *centimetro reciproco* (cm^{-1}).

.

D. *La lunghezza d'onda di una radiazione è 6 000 Å. Esprimere il valore in nanometri; 1 Å = 10^{-8} cm e 1 nm = 10^{-9} m.*

R. $6\,000 \text{ Å} \dfrac{10^{-8} \text{ cm}}{1 \text{ Å}} \dfrac{10^{-2} \text{ m}}{1 \text{ cm}} \dfrac{10^{9} \text{ nm}}{1 \text{ m}} = 6\,000 \cdot 10^{-1} = 600 \text{ nm}$

D. *La lunghezza d'onda di una radiazione UVB, nel vuoto, è 200 nm. Calcolare la frequenza.*

R. $f = 3 \cdot 10^{8} \text{ m/s} / 200 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 1{,}5 \cdot 10^{19} \text{ Hz}$

D. *La frequenza di una radiazione arancione è 500 THz. Calcolare la lunghezza d'onda nel vuoto esprimendola in nanometri.*

R. $\lambda = c / f = 3 \cdot 10^{8} \text{ m/s} / 500 \cdot 10^{12} \text{ Hz} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m} \times 10^{9} = 600 \text{ nm}$

D. *Calcolare il numero d'onda, espresso in cm^{-1}, di una radiazione avente $\lambda = 2\ \mu m$.*

R. $2\ \mu\text{m} \dfrac{10^{-6} \text{ m}}{1\ \mu\text{m}} \dfrac{10^{2} \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \qquad n = 1 / 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 5\,000 \text{ cm}^{-1}$

D. *In un testo si parla di raggi infrarossi, in un altro di raggi ultrarossi: di quali radiazioni si tratta?*

R. Si tratta della stessa gamma di radiazioni: avendo frequenza più bassa di quella delle radiazioni rosse sono dette infrarosse; avendo lunghezza d'onda più alta di quella delle radiazioni rosse sono talvolta chiamate ultrarosse.

4.2. Trasmittanza (*T*) e assorbanza (*A*)

D. *Che cosa si intende per trasmittanza e assorbanza?*

R. Quando una radiazione monocromatica attraversa una soluzione, in parte viene assorbita e in parte trasmessa. La *trasmittanza* (*T*) è il rapporto tra l'intensità I_t della radiazione trasmessa e l'intensità I_0 della radiazione incidente. L'*assorbanza* (A) è il logaritmo dell'inverso della trasmittanza

$$\frac{I_t}{} \qquad \frac{1}{}$$

$T = \frac{}{I_0}$ $A = \lg \frac{}{T}$

L' assorbanza di una soluzione diluita è direttamente proporzionale alla concentrazione *c* e allo spessore *s* attraversato dalla radiazione (*legge di Beer*)

$$A = a\ c\ s$$

dove *a* è un costante detta *assorbività*, che dipende dalla frequenza della radiazione e dalla temperatura ed è costante per ogni coppia solvente-soluto *entro determinati limiti di concentrazione*. L'assorbanza viene misurata in uno spettrofotometro, nel quale una radiazione monocromatica visibile (o UV) attraversa la soluzione del campione contenuto in una vaschetta, di vetro (o di quarzo), di spessore noto.

D. *Il termine inglese* lattice *significa:*
a) lattice;
b) reticolo.

R. b). Lattice è *latex.*

D. *La concentrazione del cloro nell'acqua di una piscina si può determinare trattando un campione con o-tolidina; si forma un complesso giallo di cui si misura l'assorbanza in uno spettrofotometro, alla lunghezza d'onda di 410 nm, operando in una vaschetta avente lo spessore di 1 cm. L'assorbività, per contenuti di cloro inferiori a 1 mg/l e quando la spessore della vaschetta è espresso in centimetri, misurata con soluzioni standard è a = 1,3.*
Trovare l'equazione che permetta di calcolare la concentrazione del cloro.

R. Dalla legge di Beer $A = a\ c\ s$, poichè s = 1 cm, $c = A\ / 1{,}3$.

D. *In alcuni tipi di colorimetri si confronta l'assorbanza A_1 di una soluzione di cui si vuole determinare la concentrazione c_1, con l'assorbanza A_2 di una soluzione standard della stessa sostanza a concentrazione nota c_2 , variando gli spessori s_1 e s_2 delle soluzioni attraversate da una radiazione fino a che le due soluzioni acquistano la stessa intensità di colore.*
Trovare l'equazione per il calcolo della concentrazione c_1.

R. Per la legge di Beer, poichè l'assorbività *a* è la stessa per le due soluzioni, quando $A_1 = A_2$ anche $c_1\ s_1 = c_2\ s_2$, da cui $c_1 = c_2\ s_2\ / s_1$.

5. ELEMENTI CHIMICI

D. *Cinque delle seguenti illustri personalità sono/erano laureate in chimica:*
a) Isaac Asimov, scrittore di fantascienza.;
b) Edward Teller, «padre» della bomba H;
c) Aleksandr Porfirevic Borodin, compositore;
d) Chaim Weizmann, primo presidente dello Stato di Israele;

e) Margaret Thatcher, primo ministro britannico;
f) Giorgio Squinzi, presidente della Confindustria.

R. a), c), d), e), f).

D. *Uno dei seguenti personaggi è diplomato perito chimico:*
a) Papa Francesco;
b) Vladimir Putin;
c) Barack Obama.

R. a).

D. *La Società Montecatini doveva il suo nome a:*
a) Montecatini Terme;
b) Montecatini in val di Cecina;
c) Monte dei Bacili.

R. b).

3.1. Atomi

D. *I termini* materia *e* sostanza *sono sinonimi? a) sì; b) no.*

R. b) Si definisce *materia* tutto ciò che occupa uno spazio, può essere spostato, deformato o trasformato. Una *sostanza* è «un elemento chimico o un composto chimico riscontrabile in natura oppure ottenuto mediante lavorazioni industriali» (legge n. 236 del 29.5.74). La stessa legge definisce *preparato* «una miscela di due o più sostanze, prodotta ad arte». Tutta la materia è costituita da atomi.

D. *In un rotocalco del gennaio 1996 si poteva leggere: «Si raccomanda di usare come deodorante l'allume di rocca a quanti non vogliono usare prodotti chimici». Perchè questa affermazione suona ridicola?*

R. Perchè l' allume di rocca (alluminio e potassio solfato dodecaidrato, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, è un prodotto chimico come tanti altri.

D. *Un atomo, come dice il suo nome, è indivisibile?*

R. No, un atomo è sistema costituito da un nucleo, avente carica elettrica positiva per la presenza di *protoni* (p), intorno al quale sciamano particelle aventi carica negativa, gli *elettroni* (e). La massa del protone è $1{,}672 \cdot 10^{-24}$ g. Gli elettroni sono molto più piccoli: la massa di un elettrone è $9{,}107 \cdot 10^{-28}$ g.

D. *Che cosa si intende per* carica elettrica*?*

R. Ha scritto *Isaac Asimov*: «Sappiamo come si comporta e come misurare le proprietà di una carica elettrica ma non sappiamo che cosa sia». L'unità di misura SI della carica elettrica è il *coulomb* (C).

D. *L'atomo possiede una carica elettrica ?*

R. No**.** I protoni e gli elettroni, pur avendo massa diversa, hanno *uguale carica elettrica (*$1{,}6\cdot10^{-19}$ C), positiva i primi, negativa i secondi. Poichè in un atomo il numero dei protoni del nucleo è uguale a quello degli elettroni periferici, gli atomi sono elettricamente neutri**.**

5.2. Numero atomico e numero di massa

D. *Che cosa è il numero atomico (Z)?*

R. E' il numero di protoni presenti nel nucleo di un atomo, a cui corrispondono altrettanti elettroni periferici. Quando è necessario, il numero atomico si scrive in basso a sinistra del simbolo dell'elemento, ${}_{1}H$, ${}_{8}O$, ${}_{94}Pu$,... .

D. *Il numero atomico dell'atomo di carbonio è Z = 6. Ciò significa che…*

R. …nel nucleo dell'atomo di carbonio vi sono sei protoni e intorno ad esso sciamano sei elettroni.

D. *Che cosa sono i neutroni?*

R. Nel nucleo di tutti gli atomi (idrogeno 1 escluso) sono presenti anche particelle prive di carica elettrica, dette appunto *neutroni* (n). La massa del neutrone è un poco più alta di quella del protone, $1{,}672\ 47\cdot10^{-24}$ g. Protoni e neutroni, trovandosi nel nucleo degli atomi, vengono detti *nucleoni.*

D. *Che cosa è il numero di massa (A)?*

R. E' il numero dei nucleoni presenti nel nucleo di un atomo; quindi, $A = Z + N$, dove N è il numero dei neutroni. Quando è necessario, il numero di massa si scrive in alto a sinistra del simbolo dell'elemento, ${}^{3}H$, ${}^{238}U$,... .
Si denominano *nuclidi* le specie atomiche di cui si conoscono il numero atomico e il numero di massa.

D. *Il numero di massa di un atomo è A = 127. Ciò significa che...*

R ... nel nucleo di questo atomo vi sono 127 tra protoni e neutroni, cioè 127 nucleoni**.**

D. *Il numero stomico del nobelio è Z = 102. Quanti protoni, neutroni ed elettroni vi sono in un atomo di nobelio 254?*

R. 102 protoni, 102 elettroni, (254 – 102) = 152 neutroni.

5.3. Elementi chimici

D. *Che cosa è un elemento chimico?*

R. E’ una sostanza costituita da atomi aventi lo stesso numero atomico.

TAVOLA PERIODICA DI MENDELEEV

1	**2**	***3d***	***4d***	***5d***	***6d***	***7d***	***8d***	***9d***	***10d***	***11d***	***12d***	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
1 **H**																	2 **He**
3 **Li**	4 **Be**											5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
11 **Na**	12 **Mg**											13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
19 **K**	20 **Ca**	21 **Sc**	22 **Ti**	23 **V**	24 **Cr**	25 **Mn**	26 **Fe**	27 **Co**	28 **Ni**	29 **Cu**	30 **Zn**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
37 **Rb**	38 **Sr**	39 **Y**	40 **Zr**	41 **Nb**	42 **Mo**	43 **Tc**	44 **Ru**	45 **Rh**	46 **Pd**	47 **Ag**	48 **Cd**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**
55 **Cs**	56 **Ba**	★ 57 **La**	72 **Hf**	73 **Ta**	74 **W**	75 **Re**	76 **Os**	77 **Ir**	78 **Pt**	79 **Au**	80 **Hg**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**
87 **Fr**	88 **Ra**	★★ 89 **Ac**	104 **Rf**	105 **Db**	106 **Sg**	107 **Bh**	108 **Hs**	109 **Mt**	110 **Ds**	111 **Rg**	112 **Cn**	113 Uut	114 **Fl**	115 Uup	116 **Lv**	117 Uus	118 Uuo

★ 58 **Ce**	59 **Pr**	60 **Nd**	61 **Pm**	62 **Sm**	63 **Eu**	64 **Gd**	65 **Tb**	66 **Dy**	67 **Ho**	68 **Er**	69 **Tm**	70 **Yb**	71 **Lu**
★★ 90 **Th**	91 **Pa**	92 **U**	93 **Np**	94 **Pu**	95 **Am**	96 **Cm**	97 **Bk**	98 **Cf**	99 **Es**	100 **Fm**	101 **Md**	102 **No**	103 **Lw**

D. *Quanti elettroni sono presenti nell'atomo di vanadio?*

R. Nella tavola periodica questo elemento occupa la casella 23; l'atomo di vanadio contiene, nel suo nucleo, 23 protoni e quindi è circondato da 23 elettroni.

D. *Se un atomo di vanadio potesse perdere oppure acquistare un protone che cosa diventerebbe?*

R. Nel primo caso l’elemento si trasmuterebbe in titanio (Z = 22) e nel secondo in cromo (Z = 24).

D. *Carbon, in inglese, significa:*
a) carbone fossile;
b) carbonio;
c) carbone di legna.

R. b). Il carbone è *coal*. Il carbone di legna è *charcoal.*

D. *«Nel favoloso Antartide c'è il carbone coke nei monti di Ellsworth» - ha scitto un cronista su un quotidiano. a) vero; b) falso.*

R. b). Il coke è un carbone artificiale.

D. *I nomi dei seguenti elementi derivano da quelli di illustri scienziati: a) bohrio; b) copernicio; c) curio; d) einsteinio; e) fermio; f) flerovio; g) gadolinio; h) laurenzio; i) meitnerio; j) mendelevio; k) nobelio; l) roentgenio; m) rutherfordio; n) seaborgio. Sono ... .*

R.
... a) Niels Bohr, danese (1885-1902);
b) Niccolò Copernico, polacco (1473-1543);
c) Marie Curie, polacca (1887-1934);
d) Albert Einstein, tedesco (1879-1955);
e) Enrico Fermi, italiano (1901-1954);
f) Georgii Flerov, russo (1913-1990);
g) Johan Gadolin, finlandese (1760-1852);
h) Ernest Lawrence, statunitense (1901-1958) ;
i) Lise Meitner, austriaca (1878-1968);
j) Dimitri Mendeleev, russo (1834-1907);
k) Alfred Nobel, svedese (1833-1896);
l) Wilhelm Roentgen, tedesco (1845-1896);
m) Ernest Rutherford of Nelson, neozelandese (1871-1937);
n) Glenn Seaborg, svedese (1912-1999).

D. *Il saturnismo è*:
a) una caratteristica dei nati sotto il segno di Saturno;
b) l'intossicazione da piombo;
c) il timore dei re di essere detronizzati come accadde a Saturno padre di Giove.

R. b).

D. *L'elemento chimico lutezio:*
a) deve il suo nome a Lutetia, nome latino di Parigi;
b) è presente in alcuni mastici;
c) fu scoperto dal chimico svedese Jöns Berzelius.

R. a)

D. *L'elemento chimico indio:*
a) fu scoperto in un minerale in India;
b) fu scoperto osservando una riga blu-indaco del suo spettro;
c) era usato dagli indios dell'Amazzonia per avvelenare le punte delle frecce.

R. b).

D. *L'elemento chimico olmio:*
a) deve il suo nome ad Holmia, nome latino di Stoccolma;
b) è un metallo alcalino;
c) si trova in tracce nella linfa degli olmi.

R. a).

D. *Il Monferrato è così chiamato perchè:*
a) è un territorio fertile;
b) vi si trovano miniere di ferro;
c) la sua terra è di colore rugginoso.

R. a).

D. *L'elemento chimico wolframio:*
a) è' chiamato anche tungsteno;
b) fonde a bassa temperatura;
c) è un componente delle lampade fluorescenti.

R. a).

D. *Che cosa è il nitrogeno?*
a) un generatore di salnitro;
b) una errata traduzione dell' inglese nitrogen *(azoto).*

R. b).

D. *In inglese, silicon è:*
a) silicio;
b) silicone.

R. a). Silicon Valley non è Valle del silicone, come talvolta si incontra sui giornali, ma Valle del silicio.

D. *Nella vita quotidiana si parla di oggetti di ferro e di fogli di stagnola. Sono di ferro puro e stagno puro? a) sì; b) no.*

R. b). Chiamiano comunemente ferro le ghise e gli acciai, leghe ferro-carbonio e altri elementi. La stagnola era un tempo prodotta per laminazione dello stagno, ora sostituito con alluminio.

D. *Che cosa sono le molecole di un elemento?*

R. Sono sistemi costituiti dall'unione di due o più atomi di quell' elemento. Si rappresentano con formule in cui, in pedice a destra del simbolo, è indicato il numero degli atomi che le costituiscono, come ad es. H_2, O_2, O_3, P_4 , S_8 .

D. *Lo stronzio è:*
a) un termine volgare molto diffuso in TV;
b) un elemento chimico scoperto nella contea di Strontian, in Scozia.
.
D. *Che cosa rappresentano le seguenti formule: 2He, $3H_2$, $5P_4$?*

R. Due atomi di elio, tre molecole di idrogeno biatomico e cinque molecole di fosforo tetraatomico.

D. *Nella tavola periodica gli elementi sono elencati in ordine crescente di:*
a) massa atomica;
b) numero atomico;
c) numero di massa.

R. b).

D. *Due elementi hanno propietà simili quando, nella tavola periodica:*
a) appartengono allo stesso periodo;
b) appartengono allo stesso gruppo.

R. b).

5.4. Isotopi

D. *Che cosa sono gli isotopi?*

R. Sono due o più nuclidi aventi il medesimo numero atomico (stesso numero di protoni) ma diverso numero di massa (diverso numero di neutroni).

D. *Quanti sono gli isotopi dell'idrogeno?E del carbonio?*

R. Gli isotopi dell'idrogeno (Z = 1) sono tre:

idrogeno 1 o *pròzio* ^{1}H	(1 protone, 0 neutroni, 1 elettrone);
idrogeno 2 o *deuterio* ^{2}H o D	(1 protone, 1 neutrone, 1 elettrone);
idrogeno 3 o *trizio* ^{3}H o T	(1 protone, 2 neutroni, 1 elettrone).

Gli isotopi del carbonio (Z = 6) sono cinque: ^{10}C, ^{11}C, ^{12}C, ^{13}C, ^{14}C.

D. *Quanti sono gli isotopi del sodio?*

R. Non esistono isotopi del sodio, elemento *mononuclidico* come molti altri (es.: alluminio, fluoro, oro).

D. *L' ossigeno 16, l'ossigeno 17 e l'ossigeno 18 costituiscono un solo elemento o sono tre elementi diversi?*

R. b) Sono tre isotopi di uno stesso elemento, l'ossigeno, avente Z = 8.

D. *Il numero atomico del ferro è Z = 26. Il simbolo* ^{55}Fe *rappresenta un atomo di ferro 55 contenente:*
a) 26 protoni e 55 neutroni;
b) 26 protoni e 29 neutroni.

R. b). 55 nucleoni - 26 protoni = 29 neutroni.

D. *Il simbolo di un elemento è* $^{52}_{24}E$*. Di quale elemento si tratta? Quanti neutroni contiene il nucleo di questo isotopo?*

R. Poichè $Z = 24$ l'elemento non può essere che l' isotopo 52 del cromo, contenente 52 - 24 = 28 neutroni.

D. *La carica elettrica del nucleo di un atomo di wolframio 184, contenente 74 protoni e 110 neutroni è:*
a) 0;
b) 184;
c) + 74;
d) – 74.

R. c).

5.5. Orbitali atomici

D. *Come si può definire un orbitale atomico?*

R. Come una regione dello spazio intorno al nucleo di un atomo in cui si ha la pratica certezza (probabilità > 90 %) di trovare un determinato elettrone.

D. *Un orbitale atomico è individuato da quattro numeri quantici: che cosa rappresentano?*

R. Il numero quantico *principale* (n) esprime l'energia dell'orbitale; il numero quantico *angolare* (l) la forma dell'orbitale; il numero quantico *magnetico* (m) l'orientamento dell'orbitale nello spazio; il numero quantico di *spin* (m_s) la differenza tra due elettroni in uno stesso orbitale.

D. *Gli orbitali si denominano con le sigle s, p, d, f. Per il principio di esclusione di Pauli un orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni. Tabulare il numero degli orbitali e il numero massimo di elettroni per ogni orbitale.*

R.

Tipo di orbitale	**s**	**p**	**d**	**f**
Numero degli orbitali	1	3	5	7
Numero max di elettroni per ogni orbitale	2	2	2	2
Numero max complessivo di elettroni sugli orbitali	2	6	10	14

D. *Come si rappresenta un orbitale atomico?*

R. In vari modi, per esempio scrivendo il numero quantico principale (1 ,2, 3, ...) seguito dal tipo di orbitale (*s, p, d, f*) avente come esponente il numero di elettroni presenti.

D. *Che cosa rappresentano i tre simboli:* $1s^0$ $1s^1$ $1s^2$ *?*

R. Orbitali del tipo *s*, aventi $n = 1$, rispettivamente vuoto, semivuoto e completo.

D. *Come si enuncia la regola di Hund?*

R. Quando due elettroni occupano orbitali aventi la stessa energia, si distribuiscono nel massimo numero possibile di tali orbitali.

D. *Rappresentare le configurazioni degli elementi dal boro (Z = 5) al neo (Z = 10).*

R.

		s	s	px	py	pz
$_5$B	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2p^0\ 2p^0$	[↑↓]	[↑↓]	[↑]	[ ]	[ ]
$_6$C	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^0$	[↑↓]	[↑↓]	[↑]	[↑]	[ ]
$_7$N	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1\ 2p^1\ 2p^1$	[↑↓]	[↑↓]	[↑]	[↑]	[↑]
$_8$O	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^1\ 2p^1$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]	[↑]	[↑]
$_9$F	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^1$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]	[↑]
$_{10}$Ne	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2\ 2p^2\ 2p^2$	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓]

D. *Compilare la sequenza degli orbitali in ordine crescente di energia.*

R. L'energia degli orbitali non aumenta regolarmente con l'aumentare del mumero quantico principale.

1s (2s 2p) (3s 3p) (4s 3d 4p) (5s 4d 5p) (6s 4f 5d 6p) (7s 5f 6d)

D. *Schematizzare la configurazione elettronica dell'atomo di germanio (Z = 32).*

R. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^2$.

D. *A quale elemento si riferisce la configurazione elettronica* $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^5$ *?*

R. Allo iodio; infatti, $Z = 2 + 2 + 6 + 2 + 6 + 2 + 10 + 2 + 6 + 10 + 2 + 5 = 53$.

D. *Tabulare le configurazioni degli atomi del primo periodo.*

R. Primo periodo.

1	idrogeno	H	$1s^1$
2	**elio**	**He**	**$1s^2$**

D. *Tabulare le configurazioni del secondo periodo.*

R. Secondo periodo.

3	litio	Li	(He) $2s^1$
4	berillio	Be	(He) $2s^2$
5	boro	B	(He) $2s^2$ $2p^1$
6	carbonio	C	(He) $2s^2$ $2p^2$
7	azoto	N	(He) $2s^2$ $2p^3$
8	ossigeno	O	(He) $2s^2$ $2p^4$
9	fluoro	F	(He) $2s^2$ $2p^5$
10	**neo**	**Ne**	**(He) $2s^2$ $2p^6$**

D. *Tabulare le configurazioni del terzo periodo.*

R. Terzo periodo.

11	sodio	Na	(Ne) $3s^1$
12	magnesio	Mg	(Ne) $3s^2$
13	alluminio	Al	(Ne) $3s^2$ $3p^1$
14	silicio	Si	(Ne) $2s^2$ $3p^2$
15	fosforo	P	(Ne) $3s^2$ $3p^3$
16	zolfo	S	(Ne) $3s^2$ $3p^4$
17	cloro	Cl	(Ne) $3s^2$ $3p^5$
18	**argo**	**Ar**	**(Ne) $3s^2$ $3p^6$**

D. *Tabulare le configurazioni dei primi due atomi del quarto periodo.*

R. Primi due atomi del quarto periodo.

19	potassio	K	(Ar) $4s^1$
20	calcio	Ca	(Ar) $4s^2$

D. *Tabulare le configurazioni degli atomi dallo scandio (Z =21) allo zinco (Z =30).*

R. Con lo scandio inizia la prima transizione: si riempiono gli orbitali 3d.

Quarto periodo.

21	scandio	Sc	(Ar) $3d^1$ $4s^2$ $4p^0$
22	titanio	Ti	(Ar) $3d^2$ $4s^2$ $4p^0$
23	vanadio	V	(Ar) $3d^3$ $4s^2$ $4p^0$
24	cromo(*)	Cr	(Ar) $3d^5$ $4s^1$ $4p^0$
25	manganese	Mn	(Ar) $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$
26	ferro	Fe	(Ar) $3d^6$ $4s^2$ $4p^0$
27	cobalto	Co	(Ar) $3d^7$ $4s^2$ $4p^0$
28	nichelio	Ni	(Ar) $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$
29	rame(*)	Cu	(Ar) $3d^{10}$ $4s^1$ $4p^0$
30	zinco	Zn	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^0$

D. *Tabulare le configurazioni degli atomi dal gallio (Z =31) al cripto (Z =36).*

R. Quarto periodo.

31	gallio	Ga	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^1$

32	germanio	Ge	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$
33	arsenico	As	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^3$
34	selenio	Se	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^4$
35	bromo	Br	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^5$
36	**cripto**	**Kr**	**(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$**

D. *Tabulare le configurazioni del rubidio (Z =37) e dello stronzio (Z = 38).*

R. Quinto periodo.

37	rubidio	Rb	(Kr) $5s^1$
38	stronzio	Sr	(Kr) $5s^2$

D. *Tabulare le configurazioni dall'ittrio (Z = 39) al cadmio (Z = 48).*

R. Con l'ittrio inizia la seconda transizione: si riempiono gli orbitali 4d.

Quinto periodo.

39	ittrio	Y	(Kr) $4d^1$ $5s^2$
40	zirconio	Zr	(Kr) $4d^2$ $5s^2$
41	niobio(*)	Nb	(Kr) $4d^4$ $5s^1$
42	molibdeno(*)	Mo	(Kr) $4d^5$ $5s^1$
43	tecnezio	Tc	(Kr) $4d^5$ $5s^2$
44	rutenio(*)	Ru	(Kr) $4d^7$ $5s^1$
45	rodio(*)	Rh	(Kr) $4d^8$ $5s^1$
46	palladio(*)	Pd	(Kr) $4d^{10}$
47	argento(*)	Ag	(Kr) $4d^{10}$ $5s^1$
48	cadmio	Cd	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$

D. *Tabulare le configurazioni dall'indio (Z = 49) allo xeno (Z =54).*

R. Quinto periodo.

49	indio	In	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^1$
50	stagno	Sn	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^2$
51	antimonio	Sb	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^3$
52	tellurio	Te	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^4$
53	iodio	I	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^5$
54	**xeno**	**Xe**	**(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$**

D. *Tabulare le configurazioni del cesio (Z =55) e del bario (Z = 56).*

R. Sesto periodo.

55	cesio	Cs	(Xe) $6s^1$
56	bario	Ba	(Xe) $6s^2$

D. *Tabulare la configurazione del lantanio (Z = 57).*

R. Con il lantanio inizia la terza transizione: si riempiono gli orbitali 5d. **R**. A questo punto le cose si complicano ulteriormente perchè inizia una transizione nella transizione, o transizione interna, l'occupazione degli orbitali 4f. Nella casella 57

trovano posto 14 elementi (58 ÷ 71), molto simili al lantanio, i lantanoidi. Nella tavola periodica sono elencati a parte.

Sesto periodo.

57	lantanio	La	(Xe) $5d^1\ 6s^2$

D. *Tabulare le configurazioni dal cerio (Z = 58) al lutezio (Z =71).*

R. Lantanoidi.

58	cerio	Ce	(Xe) $4f^2\ 5d^0\ 6s^2$
59	praseodimio	Pr	(Xe) $4f^3\ 5d^0\ 6s^2$
60	neodimio	Nd	(Xe) $4f^4\ 5d^0\ 6s^2$
61	promezio	Pm	(Xe) $4f^5\ 5d^0\ 6s^2$
62	samario	Sa	(Xe) $4f^6\ 5d^0\ 6s^2$
63	europio	Eu	(Xe) $4f^7\ 5d^0\ 6s^2$
64	gadolinio(*)	Gd	(Xe) $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$
65	terbio	Tb	(Xe) $4f^9\ 5d^0\ 6s^2$
66	disprosio	Dy	(Xe) $4f^{10}\ 5d^0\ 6s^2$
67	olmio	Ho	(Xe) $4f^{11}\ 5d^0\ 6s^2$
68	erbio	Er	(Xe) $4f^{12}\ 5d^0\ 6s^2$
69	tulio	Tm	(Xe) $4f^{13}\ 5d^0\ 6s^2$
70	itterbio	Yb	(Xe) $4f^{14}\ 5d^0\ 6s^2$
71	lutezio(*)	Lu	(Xe) $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$

D. *Tabulare le configurazioni dall'afnio (Z = 72) al mercurio (Z = 80).*

R. Sesto periodo.

72	afnio	Hf	(Xe) $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$
73	tantalio	Ta	(Xe) $4f^{14}\ 5d^3\ 6s^2$
74	wolframio	W	(Xe) $4f^{14}\ 5d^4\ 6s^2$
75	renio	Re	(Xe) $4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
76	osmio	Os	(Xe) $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$
77	iridio	Ir	(Xe) $4f^{14}\ 5d^7\ 6s^2$
78	platino(*)	Pt	(Xe) $4f^{14}\ 5d^9\ 6s^1$
79	oro(*)	Au	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$
80	mercurio	Hg	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6d^2$

D. *Tabulare le configurazioni dal tallio (Z = 81) al rado (Z =86).*

R. Sesto periodo.

81	tallio	Tl	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^1$
82	piombo	Pb	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^2$
83	bismuto	Bi	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^3$
84	polonio	Po	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$
85	astato	At	(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^5$
86	**rado**	**Rn**	**(Xe) $4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^6$**

D. *Tabulare le configurazioni dal francio (Z = 87) e del radio (Z = 88).*

R. Settimo periodo.

87	francio	Fr	(Rn) $7s^1$
88	radio	Ra	(Rn) $7s^2$

D. *Tabulare la configurazione dell'attinio (Z = 89).*

R. Settimo periodo.

89	attinio	Ac	(Rn) $6d^1$ $7s^2$

Con l'attinio inizia la terza transizione: si riempiono gli orbitali 6d. A questo punto le cose si complicano ulteriormente perchè inizia un'altra transizione nella transizione, l'occupazione degli orbitali *5f*. Nella casella 89 trovano posto 14 elementi (90 ÷ 103), molto simili all' attinio, gli attinoidi. Nella tavola periodica sono elencati a parte.

Attinoidi.

90	torio	Th	(Rn) $5f^0$ $6d^2$ $7s^2$
91	protoattinio	Pa	(Rn) $5f^2$ $6d^1$ $7s^2$
92	uranio	U	(Rn) $5f^3$ $6d^1$ $7s^2$
93	nettunio	Np	(Rn) $5f^4$ $6d^1$ $7s^2$
94	plutonio	Pu	(Rn) $5f^6$ $6d^0$ $7s^2$
95	americio	Am	(Rn) $5f^7$ $6d^0$ $7s^2$
96	curio	Cm	(Rn) $5f^7$ $6d^1$ $7s^2$
97	berkelio	Bk	(Rn) $5f^9$ $6d^0$ $7s^2$
98	californio	Cf	(Rn) $5f^{10}$ $6d^0$ $7s^2$
99	einsteinio	Es	(Rn) $5f^{11}$ $6d^0$ $7s^2$
100	fermio	Fm	(Rn) $5f^{12}$ $6d^0$ $7s^2$
101	mendelevio	Md	(Rn) $5f^{13}$ $6d^0$ $7s^2$
102	nobelio	No	(Rn) $5f^{14}$ $6d^0$ $7s^2$
103	laurenzio	Lw	(Rn) $5f^{14}$ $6d^1$ $7s^2$

D. *Il laurenzio è l'elemento più pesante? a) sì; b) no.*

R. b). Lo seguono i transattinoidi prodotti artificialmente.

Transattinoidi.

104	rutherfordio	Rf
105	dubnio	Db
106	seaborgio	Sg
107	bohrio	Bh
108	assio	Hs
109	meitnerio	Mt
110	darmstadtio	Ds
111	roengtenio	Rg
112	copernicio	Cn
113	*ununtrio*	*Uut*
114	flerovio	Fl
115	*ununpentio*	*Uup*
116	livermorio	Lv
117	*ununsettio*	*Uus*
118	*ununottio*	*Uuo*

D. *Perchè gli elementi 113, 115, 117 e 118 hanno strani nomi e un simbolo di tre lettere?*

R. Sono nomi e simboli provvisori, basati sul numero atomico, in attesa che la IUPAC assegni un nome e un simbolo ufficiale, adottati per la necessità di memorizzare, nei computers, nomi e simboli e non semplicemente i numeri atomici.

6. COMPOSTI CHIMICI

6.1. Molecole e ioni

D. *Che cosa è un composto chimico?*

R. E' un sistema costituito dall'unione di due o più atomi di elementi *diversi.*
Gli elementi chimici stabili che si trovano in natura sono meno di cento; i composti chimici sono milioni.

D. *Che cosa è una formula chimica?*

R. E' una rappresentazione grafica indicante il numero di atomi componenti un elemento o un composto, posto in pedice a destra dei simboli degli elementi.

D. *La formula H_2O è quella dell' acqua, un composto binario costituito da ...*

R. ... due atomi di idrogeno uniti ad un atomo di ossigeno.

D. *La formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ è quella del saccarosio, il comune zucchero, un composto ternario costituito da...*

R. ... dodici atomi di carbonio, ventidue atomi di idrogeno e undici atomi di ossigeno.

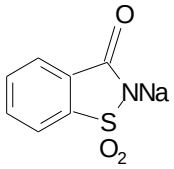
D. *Quali e quanti atomi contengono i composti: a) $(C_6H_5)_2NH$; b) $Ca(H_2PO_4)_2$?*

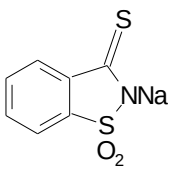
R. a) Dodici atomi di carbonio, undici atomi di idrogeno, un atomo di azoto.
b) Un atomo di calcio, quattro atomi di idrogeno, due atomi di fosforo e otto atomi di ossigeno.

D. *Il 12 giugno 1996 un quotidiano titolava: «Scoperte molecole di aceto in un asteroide». L'aceto è dunque un composto chimico?* .

R. No, è una soluzione acquosa di vari composti chimici, tra cui l'acido acetico.

D. *I seguenti composti, avendo formule simili, hanno proprietà fisiche e chimiche simili? a) sì. b) no.*





R. b). Il primo è la saccarina, un potente edulcorante; il secondo è la tiosaccarina, amara.

D. *La chimica organica è quella branca della chimica che studia le sostanze presenti negli organismi viventi? a) sì. b) no.*

R. b). Un tempo si credeva che i composti organici si potessero ottenere soltanto da organismi animali o vegetali, da cui il nome proposto da Berzelius, tuttora in uso per indicare la chimica dei composti del carbonio, un numero sterminato.

D. *I composti chimici sono costituiti da molecole?*

R. Alcuni sì e altri no.

D. *Il metano e il sale da cucina sono costituiti da molecole?*

R. Il *metano* (CH_4) è sicuramente costituito da molecole per cui è corretto parlare di molecole di metano, massa molecolare del metano, ecc.

Il *sodio cloruro*, avente formula NaCl, non è costituito da molecole discrete NaCl ma da cationi Na^+ e anioni Cl^-; in questo caso i termini «molecola» di NaCl e «massa molecolare» di NaCl sono scorretti. La formula NaCl rappresenta soltanto il rapporto 1:1 con cui lo ione sodio e lo ione cloruro sono presenti nel sodio cloruro.

D. *Che cosa sono gli ioni?*

R. Sono atomi o aggruppamenti atomici aventi carica elettrica positiva (*cationi*) o negativa (*anioni*) dovuta rispettivamente alla perdita, o all'acquisto, di uno o più elettroni da parte di un atomo.

D. *F rappresenta un atomo di fluoro (Z = 9) contenente 9 protoni e 9 elettroni. Il fluoro possiede grande tendenza ad acquistare un elettrone da altre sostanze: quando ciò accade...*

R. ... i suoi elettroni aumentano a 10 e si forma uno *anione* F^-.

D. *Na rappresenta un atomo di sodio (Z = 11) contenente 11 protoni e 11 elettroni, avente grande tendenza a cedere un elettrone ad altre sostanze; quando ciò accade...*

R. ... i suoi elettroni si riducono a 10, prevale la carica positiva dei protoni del nucleo e si forma un *catione* Na^+.

D. *I cationi hanno lo stesso nome dell'elemento da cui derivano. Quando il calcio perde due elettroni e l'alluminio tre elettroni si formano ...*

R. ... il catione calcio Ca^{2+} e il catione alluminio Al^{3+}.

D. *Gli anioni prendono il nome dell'elemento da cui derivano, con il suffisso -uro. Quando il fluoro acquista un elettrone e lo zolfo due elettroni si formano...*

R. ... l'anione fluoruro F^- e l'anione solfuro S^{2-}.

D. *Quando un atomo perde o acquista uno o più elettroni diventando uno ione, il suo numero atomico varia?*

R. No. Nel passaggio da atomo a ione, e viceversa, il nucleo atomico rimane intatto; il numero di protoni del nucleo rimane il medesimo.

D. *Denominare i seguenti ioni:* At^-, Ni^{2+}, As^{3-}.

R. Anione astaturo, catione nichelio, anione arsenuro.

6.2. Valenza

D. *Che cosa è la valenza?*

R. Attualmente, si allude alla valenza soltanto quando si parla di elementi monovalenti, bivalenti, ecc. Tuttavia, il concetto di valenza è ancora utile per ricavare facilmente le formula di un composto binario. La valenza di un elemento si può definire come il numero di atomi di idrogeno (avente valenza 1 per definizione) che si uniscono ad un atomo dell'elemento quando forma un vero, o ipotetico, composto con l'idrogeno.

La valenza degli elementi è compresa tra 1 e 8 per cui un elemento può essere monovalente, bivalente, trivalente, tetravalente, pentavalente, esavalente, eptavalente, octavalente. Così ad esempio, se un elemento *E* forma con l'idrogeno un composto EH, è monovalente, se forma un composto EH_2 è bivalente, se forma un composto EH_3 è trivalente, ecc.

D. *Il litio (Li), il bario (Ba) e l'arsenico (As), unendosi all'ossigeno (bivalente) formano i tre composti:* Li_2O, BaO *e* As_2O_3. *Quali sono le valenze dei tre elementi?*

R. Il litio è monovalente, il bario è bivalente e l'arsenico è trivalente.

D. *Quando due elementi aventi la stessa valenza (entrambi monovalenti, entrambi bivalenti, ecc.) reagiscono tra loro, nel composto risultante si trovano in rapporto 1:1. Cercare qualche esempio.*

D. Il cloro Cl e il bromo Br, entrambi monovalenti, formano il composto BrCl. Il ferro Fe e lo solfo S, entrambi bivalenti, formano il composto FeS. Il carbonio C e il silicio Si, entrambi tetravalenti, formano il composto SiC.

D. *Quando un elemento A con valenza a e un elemento B con valenza b reagiscono, si forma un composto con formula* A_bB_a. *L'ossigeno è bivalente. Rappresentare le formule dei composti con l'ossigeno:*
a) dell' alluminio Al (trivalente);
b) del piombo Pb (tetravalente);
c) del manganese Mn (eptavalente);
d) dell' osmio Os (ottavalente).

R. a) Al_2O_3 b) Pb_2O_4 ovvero PbO_2 c) Mn_2O_7 d) Os_2O_8 ovvero OsO_4 .

6.3. Elettronegatività e numero di ossidazione

D. *Che cosa è l'elettronegatività?*

R. L' *elettronegatività* (*en*) di un atomo, in una molecola, «è il potere di quell' atomo ad attrarre elettroni verso di sè».(*Linus Pauling*). Si esprime con numeri. Nella tavola periodica l' elettronegatività degli elementi *diminuisce dall'alto verso il basso* e *da destra verso sinistra*.

D. *Qual è l'elemento più elettronegativo e qual è il meno elettronegativo?*

R. L'elemento più elettronegativo è il fluoro (*en* = 4,10), il più non metallo dei non metalli. L'elemento meno elettronegativo è il francio (*en* = 0,86), il più metallo dei metalli.

D. *L' idrogeno ha un comportamento metallico? Dal fatto che è gassoso alla temperatura ambiente e dal valore della sua elettronegatività (2,2) non si direbbe.*

R. Nella tavola periodica l'idrogeno è posto tradizionalmente nel gruppo 1 (metalli alcalini) ma il valore della sua elettronegatività lo colloca tra i1 boro e il carbonio.

Tab. 6.1.a. Elettronegatività Pauling di alcuni elementi.

1	*2*	*3d*	*4d*	*5d*	*6d*	*7d*	*8d*	*9d*	*10d*	*11d*	*12d*	*13*	*14*	*15*	*16*	*17*
H 2,20																
Li 0,97	**Be** 1,47											**B** 2,01	**C** 2,50	**N** 3,07	**O** 3,50	**F** 4,10
Na 1,01	**Mg** 1,23											**Al** 1,47	**Si** 1,74	**P** 2,06	**S** 2,44	**Cl** 2,83
K 0,91	**Ca** 1,04	**Sc** 1,20	**Ti** 1,32	**V** 1,45	**Cr** 1,56	**Mn** 1,60	**Fe** 1,64	**Co** 1,70	**Ni** 1,75	**Cu** 1,75	**Zn** 1,66	**Ga** 1,82	**Ge** 2,02	**As** 2,20	**Se** 2,48	**Br** 2,74
Rb 0,89	**Sr** 0,99	**Y** 1,11	**Zr** 1,22	**Nb** 1,23	**Mo** 1,34	**Tc** 1,36	**Ru** 1,42	**Rh** 1,45	**Pd** 1,35	**Ag** 1,42	**Cd** 1,46	**In** 1,49	**Sn** 1,72	**Sb** 1,82	**Te** 2.01	**I** 2,21
Cs 0,86	**Ba** 0,97	**La** 1,08	**Hf** 1,23	**Ta** 1,33	**W** 1,40	**Re** 1,46	**Os** 1,52	**Ir** 1,55	**Pt** 1,44	**Au** 1,42	**Hg** 1,44	**Tl** 1,44	**Pb** 1,55	**Bi** 1,67	**Po** 1,76	**At** 1,96

Tab. 6.1.b.

D	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2
P	1	4	9	15	22	30	39	47	55	63	70	76	82	86	89	92

D – Differenza di elettronegatività tra i partner.
P – Percentuale di carattere ionico.

D. *Due elementi A e B formano un composto AB. In che modo i due atomi si legano?*

R. Quando la differenza di elettronegatività tra i due atomi è forte, l' atomo meno elettronegativo cede elettroni all'atomo più elettronegativo: si formano due ioni e si stabilisce un legame di natura elettrostatica, il *legame ionico.*
Quando la differenza di elettronegatività è piccola i due atomi tendono a mettere alcuni elettroni in compartecipazione. Si formano molecole e si parla di *legame covalente*.

D. *Cosa si può dedurre osservando la tab. 6.1.b?*

R. a). Tra due o più atomi *della stessa specie* si forma un legame covalente puro e gli elettroni in comune sono distribuiti uniformemente in tutta la molecola.

b). Tra due atomi *di specie diversa* non si stabiliscono legami totalmente ionici o totalmente covalenti.

c). Tra due atomi di specie diversa, quando si stabilisce un legame covalente, gli elettroni tendono ad addensarsi sull'atomo più elettronegativo e la molecola diventa un dipolo. Esempi:

en del carbonio	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
en del partner	4,1	3,1	2,5	1,2	0,9
legame	C-F	C-N	C-C	C-Mg	C-K
	fortemente polare	polare	apolare	polare	fortemente polare

D. *Quando, tra due atomi A e B, si stabilisce un legame covalente di coordinazione?*

R. Quando un atomo possiede uno o più doppietti elettronici non condivisi e li mette a compartecipazione con un altro atomo caratterizzato da lacune elettroniche.

D. *Come può essere scomposta la tavola periodica?*

R. Può essere suddivisa in blocchi: *idrogeno; metalli* (bassa elettronegatività); *non metalli* (alta elettronegatività); *elementi di transizione; semimetalli; gas nobili.*

D. *Che cosa sono i metalli alcalini?*

R. Sono gli elementi del gruppo 1, i meno elettronegativi, aventi un orbitale *s* semivuoto sull'ultimo livello energetico: litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, francio.

D. *Che cosa sono i metalli alcalino-terrosi?*

R. a) Un sestetto rock-techno-metallaro; il quarto elemento è piuttosto vanesio.

b) Gli elementi del gruppo 2, poco elettronegativi, aventi un orbitale *s* completo sull'ultimo livello energetico: berillio, magnesio, calcio, stronzio, bario, radio.

Tab. 6.2. Metalli: posizioni nella tavola periodica.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
1	**H**																	
2	**Li**	**Be**																
3	**Na**	**Mg**											**Al**					
4	**K**	**Ca**											**Ga**					
5	**Rb**	**Sr**											**In**	**Sn**				
6	**Cs**	**Ba**											**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**		
7	**Fr**	**Ra**											**Uut**	**Fl**	**Uup**	**Lv**		

D. *Che cosa sono gli alogeni?*

R. Sono gli elementi del gruppo 17, non metalli, molto elettronegativi, aventi due orbitali *p* completi e un orbitale *p* semivuoto sull'ultimo livello energetico: fluoro, cloro, bromo, iodio, astato, unuunsettio.

D. *Che cosa sono calcogeni?*

R. Sono gli elementi del gruppo 16, molto elettronegativi, aventi due orbitali *p* completi e un orbitale *p* semivuoto sull'ultimo livello energetico. Ossigeno e zolfo sono non metalli; selenio e tellurio semimetalli; polonio e livermorio metalli.

D. *Che cosa sono i pnictogeni?*

R. Sono gli elementi del gruppo 15, elettronegativi, aventi tre orbitali *p* semivuoti sull'ultimo livello energetico. Azoto e fosforo sono non metalli; arsenico e antimonio semimetalli; bismuto e ununpentio metalli.

D. *Quali elementi appartengono al gruppo 14?*

R. Elementi aventi orbitali due orbitali *p* semivuoti sull'ultimo livello energetico. Il carbonio è un non metallo, silicio e germanio sono semimetalli; stagno, piombo e flerovio metalli.

D. *Quali elementi appartengono al gruppo 13?*

D. Elementi aventi un orbitale *p* semivuoto sull'ultimo livello energetico. Il boro è un non metallo; alluminio, gallio, indio tallio e ununtrio metalli.

Tab. 6.3. Non metalli: posizioni nella tavola periodica.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1													**B**					
2														**C**	**N**	**O**	**F**	
3															**P**	**S**	**Cl**	
4																	**Br**	
5																	**I**	
6																	**At**	
7																	**Uus**	

D. *Che cosa sono gli elementi di transizione?*

R. Sono gli elementi che occupano la parte centrale della tavola periodica.

Tab. 6.4. Elementi di transizione: posizioni nella tavola periodica.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4			**Sc**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**						
5			**Y**	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**						
6			**La**	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**						
7			**Ac**	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Cn**						

D. *Che cosa sono i semimetalli?*

R. Sono gli elementi di confine tra i non metalli e gli elementi di transizione: boro, silicio, germanio, arsenico, antimonio, tellurio. Hanno aspetto metallico ma i loro composti sono più simili a quelli dei non metalli.

Tab. 6.5. Semimetalli: posizioni nella tavola periodica.

	2	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
1																	
2												**B**					
3													**Si**				
4													**Ge**	**As**			
5														**Sb**	**Te**		
6																	
7																	

D. *Quali elementi vengono denominati, in inglese, metalloids?*
a) I non metalli, detti un tempo metalloidi; b) i semimetalli.

R. b).

D. *Che cosa sono i gas nobili?*

R. Sono gli elementi del gruppo 18, aventi alta energia di ionizzazione, da cui una grande stabilità dei loro atomi.

Tab. 6.6. Gas nobili: posizioni nella tavola periodica.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
1																		**He**
2																		**Ne**
3																		**Ar**
4																		**Kr**
5																		**Xe**
6																		**Rn**
7																		**Uuo**

D. *L' inerzia chimica dei gas nobili è dovuta al fatto che i loro atomi (elio eslcuso) possiedono otto elettroni sul livello più esterno, due in un orbitale* s *e sei in un orbitale* p. *Tabulare le configurazioni elettroniche.*

R.

		Z	
elio	He	2	$1s^2$
neo	Ne	10	$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$
argo	Ar	18	(Ne) $3s^2$ $3p^6$
cripto	Kr	36	(Ar) $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^6$
xeno	Xe	54	(Kr) $4d^{10}$ $5s^2$ $5p^6$
rado	Rn	86	(Xe) $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^6$
ununottio	Uuo	118	

D. *I dentifrici al fluoro contengono:*
a) fluoro;
b) fluoruri;
c) sostanze fluorescenti.

R. b).

D. *Che cosa è il numero di ossidazione?*

R. E' un numero convenzionale, positivo o negativo, che si attribuisce, applicando alcune regole, ad un elemento presente in un composto. Premesso che, in un composto, la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli elementi è uguale a zero:

* Il numero di ossidazione di un *elemento* allo stato libero, tanto sotto forma di atomi (es.: C, Na) quanto sotto forma di molecole (es.: Cl_2, O_2, O_3, P_4) è zero.

* Il numero di ossidazione di uno *ione* è la sua carica elettrica.

* Il numero di ossidazione del *fluoro*, l'elemento più elettronegativo, nei suoi composti è sempre - 1.

* Il numero di ossidazione dell'*ossigeno*, l'elemento più elettronegativo dopo il fluoro, è - 2 nei composti con gli altri elementi; + 2 nel composto F_2O, - 1 nei perossocomposti e - ½ nei superossidi.

* Il numero di ossidazione dell'*idrogeno* è + 1 nei composti con gli elementi più elettronegativi (F, Cl, Br, I, O, S, N, C) mentre è - 1 nei composti con gli elementi meno elettronegativi.

D. *Calcolare i numeri di ossidazione dell'azoto nelle seguenti sostanze:*
a) NH_3
b) N_2H_4
c) H_2NOH
d) N_2
e) N_2O
f) NO
g) N_2O_3
h) NO_2
i) N_2O_4
j) N_2O_5

R. a) -3, b) - 2, c) - 1, d) 0, e) + 1, f) + 2, g) + 3, h) + 4, i) + 4, j) + 5.

D. *Calcolare i numeri di ossidazione degli elementi uniti all'ossigeno nei seguenti ossidi:*
a) K_2O;
b) CaO;
c) F_2O;
d) Cl_2O;
e) Pb_3O_4
f) Fe_2O_3
g) P_4O_6;
h) P_4O_{10}

R. a) +1, b) + 2, c) - 1, d) + 1, e) + 8/3, f) + 3, g) + 3, h) +5.

6.4. Composti binari

D. *Come si denominano i composti binari?*

R. Secondo la IUPAC si denominano applicando la regola: il nome di uno dei due elementi rimane invariato mentre l'altro, se posto alla sua destra nella serie seguente

metalli B Si C Sb As P N H Te Se S I Br Cl O F

assume desinenza *-uro.* L'ossigeno non diventa ossigenuro ma *ossido*.

R. a).

D. *SiC si chiama:*
a) carburo di silicio;
b) siliciuro di carbonio.

R. a).

Tab. 6.7. Alcuni prefissi numerici.

1	mono-	11	undeca-
2	di- bi-	12	dodeca-
3	tri-	13	trideca-
4	tetra-	14	tetradeca-
5	penta-	15	pentadeca-
6	esa-	16	esadeca-
7	epta-	17	eptadeca-
8	octa-	18	octadeca-
9	nona- ennea-	19	nonadeca-
10	deca-	20	eicosa-

D. *I nomi di ... dei seguenti composti idrogenati sono errati. Indicare quali.*
a) ioduro d idrogeno;
b) boruro di idrogeno;
c) idruro di zolfo;
d) idruro di fluoro;
e) idruro di iodio;
f) idruro di boro;
g) solfuro di idrogeno;
h) idruro di fosforo;
i) fluoruro di idrogeno;
j) idrogeno solforato.

R. Sono errati: b) c) d) e) j)

D. *Il cloro forma, con l'ossigeno, quattro ossidi:* Cl_2O, Cl_2O_3 ,Cl_2O_5 , Cl_2O_7; *denominarli.*

R. Ossido di *di*cloro, *tri*ossido di *di*cloro, *pent*ossido di *di*cloro, *ept*ossido di *di*cloro.

D. *L' acqua è:*
a) ossido di diidrogeno;
b) diidruro di ossigeno?

R. a).

D. *Da qualche tempo, su Internet, circola la notizia relativa alla scoperta, in acque ritenute potabili, di una sostanza dal sinistro acronimo DHMO. Alcuni sono caduti nel trabocchetto chiedendosi: perchè gli Enti preposti alla tutela della salute pubblica sono latitanti?*

R. Perchè DHMO significa *dihydrogen monoxide*, sostanza chimica più conosciuta sotto il nome di acqua.

D. *Denominare i seguenti composti:*
a) F_2O
b) CO
c) CO_2
d) P_2S_3
e) $FeCl_2$
f) N_2O_5
g) NH_3
h) N_2H_4
i) Pb_3O_4

R. a) difluoruro di ossigeno, b) ossido di carbonio, c) diossido di carbonio, d) trisolfuro di difosforo, e) dicloruro di ferro, f) pentossido di diazoto, g) triidruro di azoto, h) tetraidruro di diazoto, i) tetraossido di tripiombo.

R. *I nomi di alcuni composti sono piuttosto «pesanti» per cui ha avuto successo un sistema più semplice per denominare un composto binario, la notazione di Alfred Stock, approvata dalla IUPAC. Quando un elemento forma con un altro più composti, anzichè usare i prefissi mono-, di-, tri- ... si scrive in parentesi, accanto al nome dell'elemento, il suo numero di ossidazione. Il nome del composto viene così «alleggerito» ma ciò non è sempre possibile*.
Qual è la formula dei seguenti composti?
a) cloruro di antimonio(III)
b) cloruro di antimonio(V)
c) solfuro di antimonio(III)
d) solfuro di antimonio(V)

R. a) $SbCl_3$ b) $SbCl_5$ c) Sb_2S_3 d) Sb_2S_5.

D. *Denominare secondo Stock i seguenti composti:*
a) Cl_2O

b) Cl_2O_3
c) Cl_2O_5
d) Cl_2O_7
e) Cu_2S
f) CuS
g) RuO_4

R. a) Ossido di cloro(I), b) ossido di cloro(III), c) ossido di cloro(V), d) ossido di cloro(VII), e) solfuro di rame(I), f) solfuro di rame(II), g) ossido di rutenio(VIII).

6.5. Composti degli elementi con l'idrogeno

D. *I composti dell'idrogeno con gli elementi meno elettronegativi si chiamano* idruri. *I composti dei non metalli con l'idrogeno conservano antichi nomi di fantasia; alcuni di essi sono acidi e prendono il nome del non metallo con desinenza -idrico. Rappresentare le formule e denominare i composti del selenio e del tellurio con l'idrogeno.*

R. SeH_2, seleniuro di idrogeno o acido selenidrico;
TeH_2, tellururo di idrogeno o acido telluridrico.

Tab. 6.8. Alcuni composti di non metalli con l'idrogeno.

Gr.		*n.o.*		*nome IUPAC*	*nome tradizionale*
17	F	- 1	HF	fluoruro di idrogeno	acido fluoridrico
	Cl	- 1	HCl	cloruro di idrogeno	acido cloridrico
	Br	- 1	HBr	bromuro di idrogeno	acido bromidrico
	I	- 1	HI	ioduro di idrogeno	acido iodidrico
16	S	- 2	H_2S	solfuro di idrogeno	acido solfidrico
15	N	- 3	NH_3	triidruro di azoto	ammoniaca
	P	- 3	PH_3	triidruro di fosforo	fosfano
	As	- 3	AsH_3	triidruro di arsenico	arsano
	Sb	- 3	SbH3	triidruro di antimonio	stibano
14	C	- 4	CH_4	metano	metano
	Si	- 4	SiH_4	tetraidruro di silicio	silano

D. *In un telefilm austriaco si parlava di* acido salpitrico, *introvabile sui cataloghi dei prodotti chimici. E' un nome di fantasia?.*

R. E' una cattiva traduzione del tedesco *Salpetersaure*, acido nitrico.

6.6. Composti degli elementi con l'ossigeno

D. *Come si denominano i composti degli elementi con l'ossigeno?*

R. Secondo la IUPAC, tutti i composti degli elementi con l'ossigeno (ad eccezione di F_2O, fluoruro di ossigeno) si denominano *ossidi*. Alcuni ossidi di non metalli, e di qualche metallo di transizione, da cui derivano gli ossoacidi, si chiamano comunemente anche *anidridi.*

D. *Come si denominano le anidridi?*

Quando un elemento forma una sola anidride si usa il suffisso *–ica.* Quando un elemento forma due anidridi, quella in cui l'elemento ha n.o. più basso prende la desinenza *–osa* e quella nella quale l'elemento ha n.o. più alto prende desinenza *–ica*. Quando le anidridi sono quattro, le prime due conservano la desinenza *-osa* e le seconde la desinenza *–ica.* Per distinguerle, si adottano i prefissi *ipo-* e *per-* , come ad esempio, per le anidridi del cloro:

n.o.		*prefisso*		*suffisso*	*etimo*
1	Cl_2O	ipo-	clor	-osa	gr. *hypó,* minore
3	Cl_2O_3		clor	-osa	
5	Cl_2O_5		clor	-ica	
7	Cl_2O_7	per-	clor	-ica	gr. *hypér,* maggiore

D. *Rappresentare le formule delle anidridi del selenio e del tellurio aventi n.o. + 4 e + 6.*

R. SeO_2, diossido di selenio, ossido di selenio(IV), anidride seleniosa;
SeO_3, triossido di selenio, ossido di selenio(VI), anidride selenica;
TeO_2, diossido di tellurio, ossido di tellurio(IV), anidride tellurosa;
TeO_3, triossido di tellurio, ossido di tellurio(VI), anidride tellurica.

D. *In un quotidiano del 14.12.1996 si poteva leggere: «... è una sostanza che impedisce all'anidride solforosa di trasformarsi in biossido di zolfo». Questa affermazione è priva di senso perchè...*

R. ... anidride solforosa e biossido di zolfo sono i nomi tradizionale e IUPAC della stessa sostanza, SO_2.

Tab. 6.9. Alcuni ossidi.

Gr.		*n.o.*		*nome IUPAC*	*nome tadizionale*
1	H	+ 1	H_2O	acqua	
	Na	+ 1	Na_2O	ossido di sodio	
	K	+ 1	K_2O	ossido di potassio	
2	Mg	+ 2	MgO	ossido di magnesio	magnesia
	Ca	+ 2	CaO	ossido di calcio	calce
	Ba	+ 2	BaO	ossido di bario	barite
4 d	Ti	+ 4	TiO_2	diossido di titanio	biossido di titanio
5 d	V	+ 5	V_2O_5	ossido di vanadio(V)	*anidride vanadica*
6 d	Cr	+ 3	Cr_2O_3	ossido di cromo(III)	ossido di cromo
		+ 6	CrO_3	ossido di cromo(VI)	*anidride cromica*
7 d	Mn	+ 2	MnO	ossido di manganese(II)	ossido di manganese
		+ 4	MnO_2	ossido di manganese(IV)	
		+ 6	MnO_3	ossido di manganese(VI)	*anidride manganica*
		+ 7	Mn_2O_7	ossido di manganese(VII)	*anidride permanganica*
8 d	Fe	+ 2	FeO	ossido di ferro(II)	ossido ferroso
		+ 3	Fe_2O_3	ossido di ferro(III)	ossido ferrico
9 d	Co	+ 2	CoO	ossido di cobalto(II)	

10 d	Ni	+ 2	NiO	ossido di nichelio(II)	
11 d	Cu	+ 1	Cu_2O	ossido di rame(I)	ossido rameoso
		+ 2	CuO	ossido di rame(II)	ossido rameico
12 d	Zn	+ 2	ZnO	ossido di zinco	
	Hg	+ 2	HgO	ossido di mercurio(II)	
13	B	+ 3	B_2O_3	ossido di boro	*anidride borica*
	Al	+ 3	Al2O3	ossido di alluminio	allumina
14	C	+ 2	CO	monossido di carbonio	
		+ 4	CO_2	diossido di carbonio	*anidride carbonica*
		+ 2	SiO	monossido di silicio	silex
		+ 4	SiO_2	diossido di silicio	*anidride silicica*
		+ 2	SnO	ossido di stagno(II)	ossido di stagno
		+ 4	SnO2	ossido di stagno(IV)	biossido di stagno
		+ 2	PbO	ossido di piombo(II)	ossido di piombo
		+ 4	PbO2	ossido di piombo(IV)	biossido di piombo
15	N	+ 1	N2O	ossido di azoto(I)	protossido di azoto
		+ 2	NO	ossido di azoto(II)	ossido nitrico
		+ 3	N_2O_3	ossido di azoto(III)	*anidride nitrosa*
		+ 4	NO_2	diossido di azoto	ipoazotide
		+ 5	N_2O_5	ossido di azoto(V)	*anidride nitrica*
	P	+ 3	P_2O_3	ossido di fosforo(III)	*anidride fosforosa*
		+ 5	P_2O_5	ossido di fosforo(V)	*anidride fosforica*
16	S	+ 4	SO_2	ossido di zolfo(IV)	*anidride solforosa*
		+ 6	SO_3	ossido di zolfo(VI)	*anidride solforica*
17	Cl	+ 1	Cl_2O	ossido di cloro(I)	*anidride ipoclorosa*
		+ 3	Cl_2O_3	ossido di cloro(III)	*anidrice clorosa*
		+ 4	ClO_2	ossido di cloro(IV)	ipocloride
		+ 5	Cl_2O_5	ossido di cloro(V)	*anidride clorica*
		+ 7	Cl_2O_7	ossido di cloro(VII)	*anidride perclorica*

D. *Per soda si intende l'ossido o il carbonato di sodio?*

R. Anticamente si chiamava soda l'ossido di sodio Na_2O. Ancor oggi si denominano *soda* e *soda Solvay* il sodio carbonato anidro Na_2CO_3 (ingl. *soda ash*), *soda cristalli* il sodio carbonato decaidrato $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, *soda caustica* l'idrossido di sodio NaOH.

D. *La neve carbonica è:*
a) monossido di carbonio allo stato solido;
b) biossido di carbonio allo stato solido;
c) il prodotto del congelamento di un'acqua minerale gassata.

R. b).

D. *Il massicot è*:
a) un vino francese;
b) un ossido di piombo;
c) Un francese di corporatura massiccia.

R. b).

D. *Lo strano termine inglese* white carbon black *significa:*
a) carbone bianco/nero;
b) nerofumo bianco;
c) silice micronizzata.

R. c). Silice (bianca) in polvere finissima come il nerofumo.

D. *Lo strano nome tedesco* amidoschwartz *significa:*
a) amido nero;
b) un colorante nero.

R. b).

6.7. Ossoacidi

D. *Che cosa sono gli ossoacidi?*

R. Sono composti ternari costituiti da molecole contenenti idrogeno, ossigeno ed un altro elemento. La loro formula, per i più semplici e importanti, si ricava sommando una formula dell'anidride ad una formula di acqua. Il nome di un ossoacido è quello dell'anidride da cui deriva.

D.. *Il carbonio forma due ossidi (CO e CO_2) ma soltanto il secondo è un'anidride. Ricavare formula e nome del corrispondente ossoacido.*

R. anidride carbonica $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ acido carbonico

D. *Lo zolfo forma due ossidi, (SO_2 e SO_3) che sono anidridi. Ricavare formule e nomi dei corrispondenti ossoacidi*.

R. anidride solforosa $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ acido solforoso
anidride solforica $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ acido solforico.

D. *Ricavare nomi le formule dei quattro ossoacidi del cloro.*

R. an. ipoclorosa $Cl_2O + H_2O = H_2Cl_2O_2 = HClO$ ac ipocloroso
an. clorosa $Cl_2O_3 + H_2O = H_2Cl_2O_4 = HClO_2$ ac. cloroso
an. clorica $Cl_2O_5 + H_2O = H_2Cl_2O_6 = HClO_3$ ac. clorico
an. perclorica $Cl_2O_7 + H_2O = H_2Cl_2O_8 = HClO_4$ ac.perclorico

D. *La regola suddetta non si applica alle anidridi del fosforo, dell'arsenico, dell'antimonio e del boro, i cui principali ossoacidi risultano sommando* una *formula di anidride con* tre *formule di acqua.*
Ricavare nomi e formule degli ossiacidi derivanti dal triossido di difosforo e dal pentossido di difosforo.

R.

anidride fosforosa $P_2O_3 + 3H_2O = H_6P_2O_6 = H_3PO_3$ acido fosforoso
anidride fosforica $P_2O_5 + 3H_2O = H_6P_2O_8 = H_3PO_4$ acido fosforico

D. *Sulla etichetta di alcune bibite gassate si legge: «Contiene gas acido carbonico». L' acido carbonico H_2CO_3 non è gassoso ed esiste soltanto in soluzione acquosa. Qual è la causa dell'errore?*

R. Secoli fa si chiamavano acidi le odierne anidridi, quindi il gas è l'anidride carbonica (diossido di carbonio) CO_2.

D. *Acido muriatico è l'antico nome:*
a) Dell'acido clorico;
b) Dell'acido cloridrico;
c) Dell'acido murico.

R. b).

D. *Come si denominano gli ossoacidi secondo la IUPAC?*

R. Agli ossoacidi incontrati finora sono stati attribuiti i nomi tradizionali con le desinenze -*oso* e -*ico*; secondo la IUPAC, *tutti* gli ossoacidi hanno desinenza -*ico* e si denominano in base al numero degli atomi dell'elemento, di idrogeno (n.o. = + 1) e di ossigeno (n.o. = - 2) presenti nella formula. Nel nome dell' ossoacido, il numero di ossidazione dell'elemento (può anche essere un numero frazionario) si indica con numeri romani ed è la somma algebrica dei numeri di ossidazione dell' ossigeno (-2) e dell' idrogeno (+1).

D. *Quali sono i numeri di ossidazione:*
a) del fosforo nell'acido pirofosforico $H_4P_2O_7$;
b) dello zolfo nell'acido tetrationico $H_2S_4O_6$.

R. a) 7 (-2) + 4 (+1) = -14 + 4 = -10 -10 / 2 = -5 n.o. = +5
b) 6 (-2) + 2 (+1) = -12 + 2) = -12 + 2 = -10 - 10 / 4 n.o. = + 10/4

Tab. 6.10. Formule e denominazioni dei quattro ossoacidi del cloro.

	nome IUPAC	nome tradiz.
HClO	ac. ossoclorico(I)	ac. ipocloroso
$HClO_2$	ac. diossoclorico(III)	ac. cloroso
$HClO_3$	ac. triossoclorico(V)	ac. clorico
$HClO_4$	ac. tetraossoclorico(VII)	ac. perclorico

D. *Quando è necessario, per un ossoacido, ricorrere alla nomenclatura IUPAC?*

R. La notazione IUPAC non è usata per gli ossoacidi più comuni. Vi sono però molti altri ossoacidi, derivanti formalmente da vere o ipotetiche anidridi; alcuni non sono stati isolati perchè troppo instabili, mentre si conoscono i loro sali. Particolarmente numerosi sono gli ossoacidi dello zolfo e dell'azoto: sono stati assegnati loro nomi fantasiosi che

non danno nessuna indicazione sulla composizione. Per individuare questi acidi la notazione IUPAC è utilissima.

D. *Assegnare il nome IUPAC ai seguenti acidi poco comuni:*
a) acido iponitroso, $H_2N_2O_2$
b) acido nitrossilico, H_2NO_2
c) acido fosfinico o ipofosforico, H_3PO_2
d) acido ortoperiodico, H_5IO_6
e) acido trimetafosforico, $H_3P_3O_9$
f) acido dicromico, $H_2Cr_2O_7$

R. a) $H_2N_2O_2$, acido diossodinitrico(I)
b) H_2NO_2, acido diossonitrico(II)
c) H_3PO_2, acido diossofosforico(I)
d) H_5IO_6, acido esaossoiodico(VII)
e) $H_3P_3O_9$, acido enneaossotrifosforico(IV)
f) $H_2Cr_2O_7$, acido eptaossodicromico(VI)

6.8. Aggruppamenti atomici

D. *Cosa sono gli aggruppamenti atomici?*

R. Sono gruppi di atomi che risultano, *sulla carta*, sottraendo atomi o gruppi di atomi alla formula di un composto chimico; non esistono liberi, o hanno vita brevissina, ed alcuni caratterizzano la struttura di certe classi di composti.

D. *Che cosa è l'idrossile (o ossidrile)?*

R. E' l'aggruppamento OH risultante *formalmente* dall'acqua per sottrazione di un atomo di idrogeno (i trattini indicano le valenze)

H — O — H acqua — OH idrossile

L'ossigeno è bivalente, l'idrogeno è monovalente e l'idrossile, considerato come un tutto unico, è *monovalente*. L'idrossile è presente in numerosi composti inorganici (es.: ossoacidi e idrossidi) e organici (es.: alcoli e fenoli). Negli idrossidi e nelle soluzioni acquose delle basi è presente come *ione idrossido* OH^-.

6.9. Idrossidi

D. *Che cosa sono gli idrossidi?*

R. Gli *idrossidi* sono composti ionici ternari risultanti dall'unione di un catione con uno o più ioni idrossido OH^-. I cationi monovalenti formano idrossidi CatOH, i cationi bivalenti idrossidi $Cat(OH)_2$ e i cationi trivalenti idrossidi $Cat(OH)_3$.

D. *Rappresentare le formule degli idrossidi di: a) litio, b) calcio, c) ferro(II), d) ferro(III).*

R. a) LiOH, b) $Ca(OH)_2$, c) $Fe(OH)_2$, d) $Fe(OH)_3$.

D. *In un quotidiano del 5.10.1997 si parlava di «fumi acidi di un inceneritore lavati con un cocktail di acqua e lime, saporito frutto esotico».* Lime water *si traduce così:*
a) Acqua di calce;
b) Acqua limacciosa;
c) Succo di un frutto tropicale.

R. a).

Tab. 6.11. Alcuni idrossidi.

Gr.		*n.o.*		*nome IUPAC*	*nome tradizionale*
1	Na	+ 1	NaOH	idrossido di sodio	soda caustica
	K	+ 1	KOH	idrossido di potassio	potassa caustica
2	Mg	+ 2	$Mg(OH)_2$	idrossido di magnesio	magnesia idrata
	Ca	+2	$Ca(OH)_2$	idrossido di calcio	calce idrata
	Ba	+ 2	$Ba(OH)_2$	idrossido di bario	barite caustica
6 d	Cr	+ 3	$Cr(OH)_3$	idrossido di cromo	
7 d	Mn	+ 2	$Mn(OH)_2$	idrossido di manganese	
8 d	Fe	+ 2	$Fe(OH)_2$	idrossido di ferro(II)	idrossido ferroso
		+ 3	$Fe(OH)_3$	idrossido di ferro(III)	idrossido ferrico
12 d	Zn	+ 2	$Zn(OH)_2$	idrossido di zinco	
13	Al	+ 3	$Al(OH)_3$	idrossido di alluminio	allumina idrata
14	Sn	+ 2	$Sn(OH)_2$	idrossido di stagno	
	Pb	+ 2	$Pb(OH)_2$	idrossido di piombo	

6.10. Acili

D. *Che cosa sono gli acili?*

R. Sono aggruppamenti atomici che risultano formalmente sottraendo uno o più idrossili alla formula di un ossoacido. Hanno vita brevissima e alcuni di essi hanno un nome derivante da quello dell'ossoacido, con desinenza *-ile*. Per trovare la loro formula si scrive quella dell'ossoacido mettendo in evidenza gli idrossili presenti nella sua formula. Non sempre, però, il numero degli idrossili corrisponde al numero degli atomi di idrogeno.

Tab. 6.12. Acili degli acidi solforoso, solforico e carbonico.

Acidi		*Acili monovalenti*		*Acili bivalenti*	
HO— SO— OH	solforoso	HO— SO—	solfossile	—SO—	tionile
HO— SO_2— OH	solforico	HO— SO_2—	solfonile	—SO_2—	solforile
HO— CO— OH	carbonico	HO— CO—	carbossile	—CO—	carbonile

D. *Rappresentare le formule degli acili drivanti dagli acidi:*
a) nitroso HNO_2 (ON—OH)
b) nitrico HNO_3 (O_2N—OH)
c) fosforico H_3PO_4 ($OP(OH)_3$)

R. a) —NO nitrosile b) —NO_2 nitroile c) OP– fosforile
|

6.15. Bilanciamento delle reazioni chimiche

D. *Che cosa è una reazione chimica?*

R. E' una trasformazione in cui da una o più sostanze si ottengono una o più sostanze diverse.

D. *In una reazione chimica variano il numero atomico e/o il numero di massa degli elementi. a) Vero. b) Falso.*

R. b). Le reazioni chimiche avvengono alla periferia degli atomi, il nucleo non è coinvolto per cui nei prodotti si trovano gli stessi atomi dei reagenti combinati in modo diverso.

D. *Dopo aver scritto le formule dei reagenti e quelle dei prodotti, una reazione deve essere bilanciata, assegnando dei coefficienti alle formule, in modo che il numero totale degli atomi delle sostanze che si trovano a sinistra della freccia sia uguale al numero totale degli atomi delle sostanze che si trovano a destra.*
La sequenza $Fe + S \rightarrow FeS$ *informa che ...*

R. ... un atomo di ferro reagisce con un atomo di zolfo ed il prodotto è una formula di ferro solfuro FeS. La reazione è automaticamente bilanciata.

D. *La sequenza* $H_2 + Cl_2 \rightarrow HCl$ *informa che...*

R. ... una molecola biatomica di idrogeno reagisce con una molecola biatomica di cloro ed il prodotto, essendo entrambi gli atomi monovalenti, è il cloruro di idrogeno HCl. La reazione non è però bilanciata ma lo diventa assegnando coefficiente 2 alla formula del cloruro di idrogeno: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$.

D. *La reazione di sintesi dell' ammoniaca* NH_3 *è:* $N_2 + H_2 \rightarrow NH_3$. *Per bilanciarla ...*

R. ... poichè vi sono 2 atomi di idrogeno a sinistra della freccia e 3 atomi a destra si, deve assegnare coefficiente 2 all'ammoniaca e coefficiente 3 all'idrogeno: $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$.

D. *Bilanciare le seguenti reazioni:*
a) $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$
b) $NO + O_2 \rightarrow NO_2$
c) $Al + S \rightarrow Al_2S_3$
d) $P_2O_5 + CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
e) $PCl_5 \rightarrow PCl_3 + Cl_2$**.**
f) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$
g) $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al^{3+} + SO_4^{2-}$

h) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$
i) $Al + H_3PO_4 \rightarrow AlPO_4 + H_2$**.**
l) $Al + CuCl_2 \rightarrow AlCl_3 + Cu$
m) $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$
n) $AlCl_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + HCl$**.**
o) $C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)_2 + H_2O$
p) $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$

R. a) Già bilanciata
b) $NO + ½O_2 \rightarrow NO_2$
c) $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$
d) $P_2O_5 + 3CaO \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$
e) Già bilanciata
f) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½O_2$
g) $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$
h) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$
i) $2Al + 2H_3PO_4 \rightarrow 2AlPO_4 + 3H_2$
l) $2Al + 3CuCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3Cu$
m) Già bilanciata
n) $2AlCl_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6HCl$
o) $C_6H_6 + 2H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)_2 + 2H_2O$
p) $2NH_3 + 2{,}5O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$

N.B. Un suggerimento: non «contare» per primi gli atomi delle sostanze che compaiono in più reagenti o prodotti.

Esempio. Reaz. non bilanciata $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
1° tentativo $C_4H_{10} + O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$
Reaz. bilanciata $C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$.

6.16. Sali

D. *Che cosa sono i sali?*

R. Sono composti costituiti da un catione unito all'anione di un acido.

D. *Come si ricava la formula di un sale?*

R. Si deve conoscere la formula dell'acido da cui il sale deriva; poi, si unisce il catione all'anione dell'acido.

Tab. 6.13. Come si ricava la formula di un sale.

acidi	**anioni**	catione	catione	catione
		K^+	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**
HCl	**Cl^-**	KCl	$MgCl_2$	$AlCl_3$
H_2S	**S^{2-}**	K_2S	MgS	Al_2S_3
$HClO_4$	**ClO_4^-**	$KClO_4$	$Mg(ClO_4)_2$	$Al(ClO_4)_3$

H_2SO_4	$\mathbf{SO_4^{2-}}$	K_2SO_4	$MgSO_4$	$Al_2(SO_4)_3$
H_3PO_4	$\mathbf{PO_4^{3-}}$	K_3PO_4	$Mg_3(PO_4)_2$	$AlPO_4$

D. *Come si denominano i sali?*

R. Il nome di un sale deriva da quello dell'acido (tab. 6.13.).

Tab. 6.14. Come si denomina un sale.

Suffisso dell' acido	*Suffisso del sale*
-idrico	**-uro**
-oso	**-ito**
-ico	**-ato**

D. *I sali degli acidi cloridrico, cloroso e clorico si chiamano ...*

R. ... cloruri, cloriti, clorati.

D. *Il* l*utezio malato è:*
a) un parigino in ospedale;
b) un sale di lutezio dell'acido malico.

D. Lo *scandio adipato è:*
a) uno svedese obeso;
b) un sale di scandio dell'acido adipico.

D. Il *nobelio alcolato è*:
a) *un granduca alcolizzato;*
b) *un alcossido di nobelio.*

D. *La pietra infernale è:*
a) Un antico nome del nitrato d'argento;
a) Un tipo di roccia della solfatara di Pozzuoli;
c) Una roccia caratteristica dell'isola di Stromboli.

R. a).

D. *Denominare i sali dei seguenti acidi:*
a) iodidrico
b) perclorico
c) ipocloroso
d) telluridrico
e) maleico
f) malonico
g) malico
h) etilendiamminotetracetico
i) telluroso
l) vanadico

m) uranico
n) ipofosforoso
o) fosfonico
p) 4-4'-dimetilamminoazobenzensolfonico

R. a) ioduri, b) perclorati, c) ipocloriti, d) tellururi, e) maleati, f) malonati, g) malati, h) etilendiamminotetracetati, i) telluriti, l) vanadati, m) uranati**,** n) ipofosfiti, o) fosfonati, p) 4,4'-dimetilamminobenzensolfonati**.**

D. *Da quali acidi derivano i seguenti sali?*
a) periodati;
b) solfiti;
c) ipobromiti;
d) selenuri;
e) 1,4- dodecilbenzensolfonati.

R. a) ac. periodico; b) ac. solforoso; c) ac. ipobromoso; d) ac. selenidrico; e) a. 1,4-dodecilbenzensolfonico.

D. *Rappresentare le formule dei sali di sodio (monovalente), di ferro(II) e di alluminio (trivalente) degli acidi: a) bromidrico, b) solforico, c) arsenioso.*

R. Le formule dei tre acidi sono HBr, H_2SO_4, H_3AsO_3.
a) NaBr, $FeBr_2$, $AlBr_3$;
b) Na_2SO_4, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$;
c) Na_3AsO_3, $Fe_3(AsO_3)_2$, $AlAsO_3$.

D. *In mancanza di cloruro di sodio si potrebbero condire i cibi con cloruro di potassio?*
a) sì, perchè i composti dei metalli alcalini sono molto simili;
b) no, perchè KCl è amaro;
c) no, perchè KCl è tossico.

R. b).

6.17. Preparazione di un sale

D. *Come si preparano i sali?*

R. In linea generale, si ottiene un sale quando un *non metallo* (o un suo derivato: *acido, anidride*) reagisce con un *metallo* (o un suo derivato: *ossido, idrossido*). I metodi, in teoria, sono nove.

1**.** Acido + metallo	2. Acido + ossido	3. Acido + idrossido
4. Anidride + metallo	5. Anidride + ossido	6. Anidride + idrossido
7. Non metallo + metallo	8. Non metallo + ossido	9. Non metallo + idrossido

Il metodo 4 è assimilabile al metodo 1; per i metodi 8 e 9 non vi è una regola generale.

I sali degli *idracidi* si ottengono con i metodi 1, 2, 3 e 7.
I sali degli *ossoacidi* si ottengono con i metodi 1, 2, 3, 4, 5, 6.

D. *1° metodo. I metalli comuni (Fe, Al, Zn, ecc.) sono attaccati dalle soluzioni acquose degli acidi comuni: si forma il sale dell'acido, che rimane in soluzione, mentre si sviluppa idrogeno*

acido + metallo $\rightarrow$ *sale +* H_2

Rappresentare le reazioni che avvengono quando lo zinco, bivalente, è attaccato dagli acidi cloridrico e solforico diluiti.

R. $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$ $\qquad$ $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

D. *2° metodo. Molti ossidi metallici reagiscono con le soluzioni acquose degli acidi: si formano il sale dell'acido, che rimane in soluzione, e acqua*

acido + ossido $\rightarrow$ *sale +* H_2O

Rappresentare le reazioni che avvengono quando l'ossido di zinco reagisce con gli acidi cloridrico e solforico dil.

R. $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$ $\qquad$ $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

D. *3° metodo. Gli idrossidi metallici reagiscono con le soluzioni acquose degli acidi: si formano il sale, che rimane in soluzione, e acqua*

acido + idrossido $\rightarrow$ *sale +* H_2O

Rappresentare le reazioni che avvengono quando si tratta. l' idrossido di zinco con gli acidi cloridrico e solforico diluiti

R. $Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$ $\qquad$ $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$

D. *4° metodo. La reazione tra metallo e anidride avviene soltanto in presenza di acqua: si forma l'ossoacido che poi attacca il metallo.*

D. *5° metodo. Quando un'anidride solida viene mescolata con un ossido metallico solido e la miscela viene riscaldata, si forma il sale dell'ossoacido corrispondente all'anidride*

anidride + ossido $\rightarrow$ *sale*

Prima di scrivere la reazione ricavare la formula e il nome del sale partendo dalla formula e dal nome dell'acido.
Rappresentare la reazione che avviene quando si fonde una miscela di anidride silicica e ossido di calcio, in rapporto 1:1,

R. La formula dell'ossoacido si può così ricavare: $SiO_2 + H_2O = H_2SiO_3$ (acido silicico). Il sale di calcio (Ca^{2+}) dell'acido silicico ha formula $CaSiO_3$ e si chiama calcio silicato. Reazione: $CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$.

D. *Rappresentare le reazioni tra anidride fosforica e ossido di sodio, in rapporto a) 1:1; b) 1:2; c) 1:3 senza passare attraverso l'acido fosforico ma semplicemente sommando gli atomi dei due reagenti.*

R. a) $P_2O_5 + Na_2O \rightarrow Na_2P_2O_6 = 2NaPO_3$
b) $P_2O_5 + 2Na_2O \rightarrow Na_4P_2O_7$
c) $P_2O_5 + 3Na_2O \rightarrow Na_6P_2O_8 = 2Na_3PO_4$

D. *L'ultima formula dei tre sali è quella del sodio fosfato ma le prime due che cosa rappresentano?*

R. Si tratta di sali derivanti da acidi diversi dall'acido fosforico (nome IUPAC acido tetraossofosforico(V)) e precisamente dall'acido triossofosforico(V) (HPO_3) e acido eptaossodifosforico(V) ($H_4P_2O_7$).

6° metodo. Le anidridi reagiscono con le soluzioni acquose degli idrossidi formando il sale dell'ossoacido corrispondente e acqua

anidride + idrossido $\rightarrow$ *sale +* H_2O

Come nel caso precedente, per trovare la formula del sale è necessario conoscere la formula dell'acido
Rappresentare la reazione che avviene quando si invia una corrente di anidride carbonica in una soluzione di acquosa di idrossido di bario.

R. La formula dell'ossoacido si può così ricavare: $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ (acido carbonico). Il sale di bario dell'acido silicico ha formula $BaCO_3$ e si chiama bario carbonato. Reazione: $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$.

D. 7° *metodo. La reazione, mancando l'ossigeno, può servire soltanto per preparare i sali degli idracidi (sali -uro)*

non metallo + metallo $\rightarrow$ *sale*

Rappresentare la reazione che avviene quando si riscalda una miscela di zolfo e limatura di ferro.

R. $S + Fe \rightarrow FeS$ (ferro(II) solfuro

D. *Rappresentare tutte le possibili reazioni che conducono alla formazione di: a) zinco solfato. b) zinco solfuro.*

R. a) $H_2SO_4 + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2$ b) $H_2S + Zn \rightarrow ZnS + H_2$

$H_2SO_4 + ZnO \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$ $\quad$ $H_2S + ZnO \rightarrow ZnS + H_2O$

$H_2SO_4 + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$ $\quad$ $H_2S + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnS + 2H_2O$

$SO_3 + ZnO \rightarrow ZnSO_4$ $\quad$ $S + Zn \rightarrow ZnS$

$SO_3 + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

D. *8° metodo. Le reazioni tra un metallo e un ossido sono diverse per ogni coppia non metallo/ossido. Così ad es. il cloro viene assorbito dall'ossido di calcio con formazione di due sali, calcio cloruro e calcio ipoclorito: rappresentare la reazione.*

R. $2Cl_2 + 2CaO \rightarrow CaCl_2 + Ca(ClO)_2$.

R. *9° metodo. Le reazioni tra un metallo e un idrossido sono diverse per ogni coppia non metallo/idrossido. Così ad es. il cloro reagisce con le soluzioni di sodio idrossido con formazione di due sali, sodio cloruro e sodo ipoclorito: rappresentare la reazione.*

R. $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$.

D. *I metodi descritti finora sono ... soltanto nove; ne esistono altri?*

R. Sì. Un sale si può ottenere anche per reazione tra *un acido e un altro sale* e tra *un idrossido e un altro sale.*

D. *Rappresentare le reazioni che avvengono tra:*
a) sodio cloruro e acido solforico conc.
b) una soluzione acquosa di ferro(III) cloruro e una soluzione acquosa di sodio idrossido.

R. a) $2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$
sale acido sale acido

b) $FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + Fe(OH)_3$
sale idrossido sale idrossido

D. *Rappresentare le reazioni tra:*
a) calcio carbonato e acido cloridrico (l'acido che si libera non è stabile e si decompone in acqua e nella sua anidride);
b) alluminio solfato e potassio idrossido.

R. a) $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$
b) $Al_2(SO_4)_3 + 6KOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4$

D. *Allume di rocca significa:*
a) Solfato di alluminio e potassio dodecaidrato.
b) Leggere il giornale alla luce delle fiaccole in un castello medievale.
c) Quarzo.
d) Un tipo di roccia fosforescente.

R. a).

6.18. Idrogenosali

D. *Che cosa sono gli idrogenosali?*

R. Sono sali derivanti dagli acidi per sostituzione formale, *soltanto in parte*, degli atomi di idrogeno con cationi. Per ricavare la formula degli idrogenosali si unisce il catione con gli anioni dell'acido contenenti ancora atomi di idrogeno.

Tab. 6.15. Come si ricava la formula di un sale e di un idrogenosale.

acidi	**anioni**	catione	catione	catione
		K^+	**Mg^{2+}**	**Al^{3+}**
H_2S	**S^{2-}**	K_2S solfuro	MgS solfuro	Al_2S_3 solfuro
	HS^-	KHS idrogenosolfuro	$Mg(HS)_2$ idrogenosolfuro	$Al(HS)_3$ idrogenosolfuro
H_2SO_4	**SO_4^{2-}**	K_2SO_4 solfato	$MgSO_4$ solfato	$Al_2(SO_4)_3$ solfato
	HSO_4^-	$KHSO_4$ idrogenosolfato	$Mg(HSO_4)_2$ idrogenosolfato	$Al(HSO_4)_3$ idrogenosolfato
H_3PO_4	**PO_4^{3-}**	K_3PO_4 fosfato	$Mg_3(PO_4)_2$ fosfato	$AlPO_4$ fosfato
	HPO_4^{2-}	K_2HPO_4 idrogenofosfato	$MgHPO_4$ idrogenofosfato	$Al_2(HPO_4)_3$ idrogenofosfato
	$H_2PO_4^-$	KH_2PO_4 diidrogenofosfato	$Mg(H_2PO_4)_2$ diidrogenofosfato	$Al(H_2PO_4)_3$ diidrogenofosfato

D. *Rappresentare le formule e denominare il sale e gli idrogenosali di sodio dell'acido ortosilicico H_4SiO_4.*

R. Na_4SiO_4, ortosilicato; Na_3HSiO_4, idrogenoortosilicato; $Na_2H_2SiO_4$, diidrogenoortosilicato; NaH_3SiO_4, triidrogenoortosilicato.

D. *Perchè il calcio idrogenofosfato $CaHPO_4$, nell'industria dei fertilizzanti, viene chiamato fosfato bicalcico pur contenendo un solo atomo di calcio?*

R. Perchè un tempo veniva considerato come il prodotto della sostituzione, nell'acido fosforico H_3PO_4, di *due* atomi di idrogeno con un atomo di calcio.

D. *Perchè il sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ viene ancora chiamato sodio bicarbonato pur contenendo un solo atomo di carbonio?*

R. Un tempo i sali si ritenevano prodotti di addizione tra ossidi mtallici e ossidi non metallici, e scritti in forma dualistica. Il sodio carbonato Na_2CO_3 veniva scritto $Na_2O \cdot CO_2$; il sodio idrogenocarbonato veniva scritto $Na_2O \cdot 2CO_2 \cdot H_2O$ e detto coerentemente bi-carbonato.

6.19. Idrossosali

D. *Che cosa sono gli idrossosali?*

R. Gli *idrossosali* si possono considerare come derivanti dagli idrossidi per sostituzione formale di *parte* degli idrossili con anioni di un acido. Così ad es., oltre al bismuto cloruro $BiCl_3$ esistono il bismuto idrossocloruro $Bi(OH)Cl_2$ e il bismuto diidrossocloruro $Bi(OH)_2Cl$.

D. *Rappresentare le formule dei seguenti composti:*
a) rame(II) solfato;
b) rame(II) idrogenosolfato;
c) rame(II) diidrossosolfato.

R. a) $CuSO_4$ (sale) b) $Cu(HSO_4)_2$ (idrogenosale) c) $Cu_2(OH)_2SO_4$ (idrossosale).

7. MOLE

7.1. Massa atomica

D. *Che cosa sono la massa atomica assoluta e la massa atomica relativa di una sostanza?*

R. La *massa atomica assoluta* è la massa di un determinato nuclide e si esprime con una qualsiasi unità di misura della massa. Così ad es. la massa del nuclide più piccolo, quello dell'idrogeno 1, è $1{,}673 \cdot 10^{-27}$ kg; la massa del nuclide più grande tra quelli esistenti in natura, l'uranio 238, è $3{,}95 \cdot 10^{-25}$ kg.
La *massa atomica relativa (m.a.r.)* detta ancora impropriamente *peso atomico*, è il rapporto tra la massa atomica dell'atomo di un elemento naturale (miscela di isotopi) e quella di un elemento campione.

D. *Qual è l'elemento campione?*

R. In primo tempo, come atomo campione, si usò quello dell'idrogeno naturale (miscela di isotopi), a cui si attribuì massa atomica unitaria. Successivamente, l'atomo campione divenne quello dell'ossigeno naturale (miscela di isotopi) a cui si attribuì massa 16. Dopo la scoperta degli isotopi (1913), fu scelto come campione l'atomo di carbonio ^{12}C, a cui si attribuì massa 12. L 'attuale definizione di massa atomica relativa è quindi: *rapporto tra la massa di un atomo di un elemento naturale (miscela di isotopi) e la massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.*

D. *La massa atomica relativa del fosforo (elemento mononuclidico costituito esclusivamente dal nuclide ^{31}P) è 30,973 76. Ciò significa che...*

R. ... la massa di un atomo di fosforo 31 è 30,973 76 volte maggiore della massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.

D. *La massa atomica relativa del silicio, elemento polinuclidico costituito in maggioranza (92,21 %) dall'isotopo ^{28}Si ma contenente il 4,70 % dell'isotopo ^{29}Si e il 3,09 % dell'isotopo ^{30}Si, è 28,086. Ciò significa che...*

R. ... la massa di un atomo di silicio *naturale* (media tra quelle dei tre isotopi) è 28,086 volte maggiore della massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.

Tab. 7.1. Masse atomiche relative di alcune particelle e nuclidi.

elettrone	e^-	0,000 548 6	idrogeno 1	^1_1H	1,007 83
positrone	e^+	0,000 548 6	idrogeno 2	^2_1H	2,014 10
protone	p	1,007 28	idrogeno 3	^3_1H	3,016 05
neutrone	n	1,008 67	particella α	^4_2He	4,002 60

Tab. 7.2. Masse atomiche relative degli elementi chimici.

afnio	Hf	178,49	mendelevio	Md	
alluminio	Al	26,981 539	mercurio	Hg	200,59
americio	Am		molibdeno	Mo	95,94
antimonio	Sb	121,757	neo	Ne	20,179 7
argento	Ag	107,868 2	neodimio	Nd	144,24
argo	Ar	39,948	nettunio	Np	
arsenico	As	74,921 59	nichelio	Ni	58,34
astato	At		niobio	Nb	92,906 38
attinio	Ac		nobelio	No	
azoto	N	14,006 74	olmio	Ho	164,930 32
bario	Ba	137,327	oro	Au	196,966 54
berillio	Be	9,012 182	osmio	Os	190,23
berchelio	Bk		ossigeno	O	15,999 4
bismuto	Bi	208,980 37	palladio	Pd	106,42
boro	B	10,811	piombo	Pb	207,2
bromo	Br	79,904	platino	Pt	195,08
cadmio	Cd	112,411	plutonio	Pu	
calcio	Ca	40,078	polonio	Po	
californio	Cf		potassio	K	39,098 3
carbonio (*)	C	12,011	praseodimio	Pr	140,907 65
cerio	Ce	140,115	promezio	Pm	
cesio	Cs	132,905 43	protoattinio	Pa	231,035 88
cloro	Cl	35,452 7	radio	Ra	
cobalto	Co	58,933 20	rado	Rn	
cripto	Kr	83,80	rame	Cu	63,546
cromo	Cr	51,996 1	renio	Re	186,207
curio	Cm		rodio	Rh	102,905 50
disprosio	Dy	162,50	rubidio	Rb	85,467 8
einsteinio	Es		rutenio	Ru	101,07
elio	He	4,002 602	samario	Sa	150,36
erbio	Er	167,26	scandio	Sc	44,955 910
europio	Eu	151,965	selenio	Se	78,96
fermio	Fm		silicio	Si	28,085 5
ferro	Fe	55,847	sodio	Na	22,989 768
fluoro	F	18,998 403	stagno	Sn	118,710
fosforo	P	30,973 762	stronzio	Sr	87,62
francio	Fr		tallio	Tl	204,383 3

gadolinio	Gd	157,25	tantalio	Ta	180,947 9
gallio	Ga	69,723	tecnezio	Tc	
germanio	Ge	72,61	tellurio	Te	127,60
idrogeno	H	1,007 94	terbio	Tb	158,925 34
indio	In	114,818	titanio	Ti	47,88
iodio	I	126,904 47	torio	Th	232,038 1
iridio	Ir	192,22	tulio	Tm	168,934 21
itterbio	Yb	173,04	uranio	U	238,028 9
ittrio	Y	88,905 85	vanadio	V	50,941 5
lantanio	La	138,905 5	wolframio	W	183,84
laurenzio	Lw		xeno	Xe	131,29
litio	Li	6,941	zinco	Zn	65,39
lutezio	Lu	174,967	zirconio	Zr	91,224
magnesio	Mg	24,305 0	zolfo	S	32,066
manganese	Mn	54,938 05			

D. *Perchè nella tab.7.2 la massa atomica relativa del carbonio non è esattamente 12 ma 12,011?*

R. Perchè il carbonio naturale non è costituito dal solo nuclide ^{12}C, avente massa nuclidica 12, ma contiene l'1,1 %, di carbonio ^{13}C**.**

D. *Calcolare la massa atomica relativa dell'azoto naturale, costituito per al 99,63 % dall' isotopo ^{14}N (m.a.r. = 14,003 07) e soltanto dallo 0,37 % dell'isotopo ^{15}N (m.a.r. = 15,000 11).*

R. $99.63 \times 14{,}003\ 07 / 100 = 13{,}951\ 2 \qquad 0{,}37 \times 15{,}000\ 11 / 100 = 0{,}055\ 5$

$13{,}951\ 2 + 0{,}055\ 5 = 14{,}006\ 7$

Tab. 7.3. Masse atomiche relative arrotondate di alcuni elementi.

		m.a.r.			m.a.r.
azoto	N	14	idrogeno	H	1
calcio	Ca	40	ossigeno	O	16
carbonio	C	12	potassio	K	39
cloro	Cl	35,5	sodio	Na	23
ferro	Fe	56	zolfo	S	32

D. *Che cosa è la massa formale relativa?*

R. Per i composti chimici, poiché molte sostanze non sono costituite da molecole ma da ioni, è preferibile usare il termine onnicomprensivo *massa formale relativa* (m.f.r.), *rapporto tra la massa di una formula* (atomo, molecola, ione, aggruppamento atomico) *e la massa della dodicesima parte dell'atomo di carbonio 12.*
La massa formale relativa di una sostanza o di un aggruppamento atomico è la somma delle masse atomiche relative degli elementi che la costituiscono. Nel caso degli ioni, la massa degli elettroni acquistati o persi dall'atomo è trascurabile**.**

D. *Calcolare le masse formali relative dei seguenti elementi, composti e aggruppamenti atomici, usando le m.a.r. arrotondate: rame, ossigeno, ozono, catione sodio, acqua, anione idrossido, acido solforico, saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$).*

R.	rame	Cu	63
	ossigeno	O_2	$(16 \times 2) = 32$
	ozono	O_3	$(16 \times 3) = 48$
	catione sodio	Na^+	23
	acqua	H_2O	$(1 \times 2) + 16 = 18$
	anione idrossido	OH^-	$16 + 1 = 17$
	acido solforico	H_2SO_4	$(1 \times 2) + 32 + (16 \times 4) = 98$
	saccarosio	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(12 \times 12) + (1 \times 22) + (16 \times 11) = 342$

7.2. Mole

D. *Che cosa è la mole?*

R. Il SI definisce *mole* (mol) la «quantità di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 0,012 kg di carbonio 12».

D. *Per risolvere i calcoli stechiometrici è più utile un' altra definizione: la mole* è la *quantità in grammi corrispondente alla massa formale relativa di una sostanza o di un aggruppamento atomico. Così ad es., date le masse formali relative del rame (Cu = 63), dell'acqua (H_2O = 18) e del saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342) se ne deduce che ...*

R.. ...	La massa di	1 mol di Cu	equivale a	63 g
	La massa di	1 mol di H_2O	equivale a	18 g
	La massa di	1 mol di $C_{12}H_{22}O_{11}$	equivale a	342 g

D. *Quando lo zucchero veniva in commercio sfuso, un insegnante di chimica chiese ad una sua allieva, che aiutava il padre in una drogheria, una mole di saccarosio; la ragazza fece un breve calcolo e pesò al cliente ...*

R. ... 342 g di zucchero.

D. *Che cosa sono il grammo-atomo, la grammo-molecola, il grammo-ione, il grammo-formula?*

R. Sono sinonimi di mole e non sono più usati creando soltanto confusione.

D. *Quanto pesano:*
a) una mole di ferro (Fe = 56);
b) una millimole di ferro(II) solfato ($FeSO_4$ = 152);
c) una kilomole di ione solfato (SO_4^{2-} = 96)?

R. a) 56 g b) 152 mg c) 96 kg.

D. *Qual è la massa di una mole di ossigeno?*

R. Se inteso come ossigeno atomico, la massa di 1 mol di O è 16 g; se inteso come ossigeno molecolare, la massa di 1 mol di O_2 è 32 g.

D. *Calcolare la massa in grammi di*
a) 3 mol di N_2 ;
b) 5 nmol di SO_2 ;
c) 1 μmol di ipoazotide.

R. a) 3 mol di N_2 pesano 3 (2×14) g = 84 g.
b) 5 nmol di SO_2 pesano 5 $(32 + 32)\ 10^{-9}$ g = $320 \cdot 10^{-9}$ g = $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ g.
c) Se per ipoazotide si intende il diossido di azoto NO_2, 1 μmol di NO_2 pesa $14 + 32) \times 10^{-6}$ g = $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ μg.

D. *a) Quante moli di NaOH (m.f.r = 40) sono contenute in 80 g di sodio idrossido?*
b) Quante moli di CH_3COOH (m.f.r. = 60) sono contenute in 0,36 g di acido acetico?

R. a) $80\ g \cdot \frac{1\ mol}{40\ g} = 2\ mol$ b) $0{,}36\ g \cdot \frac{1\ mol}{60\ g} = 0{,}006\ mol$

7.3. Costante di Avogadro (N_A)

D. *Che cosa è la costante di Avogadro?*

R. Detta anche *numero di Avogadro*, è il numero di atomi, ioni, molecole, aggruppamenti atomici contenuto in una mole di qualsiasi sostanza.

$N_A = (6{,}022\ 52 \pm 0{,}000\ 28) \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$.

(si arrotonda di solito a $N_A = 6 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$).

Scritta per esteso fa un certo effetto

600 000 000 000 000 000 000 000 mol^{-1} (seicentomila trilioni).

D. *Calcolare il numero di atomi di carbonio (C = 12) contenuti in un diamante di tre carati (1 kt = 0,2 g). Il diamante è una varietà allotropica del carbonio.*

R. $0{,}6\ g \cdot \frac{1\ mol}{12\ g} = 0{,}05\ mol$ $0{,}05\ mol \cdot \frac{6 \cdot 10^{23}\ atomi}{1\ mol} = 3 \cdot 10^{22}\ atomi$

Sono 30 000 000 000 000 000 000 000 atomi di carbonio.

D. *Calcolare la massa atomica assoluta, esprimendola in picogrammi, dell'atomo di magnesio (Mg = 24,3).*

R. 1 atomo $\frac{24{,}3 \text{ g}}{6\cdot10^{23} \text{ atomi}} = 4\cdot10^{-23}$ g $\qquad 4\cdot10^{-23} \text{ g} \ \frac{10^{12} \text{ pg}}{1 \text{ g}} = 4\cdot10^{-11}$ pg

7.4. Rapporto stechiometrico

D. *Che cosa è il rapporto stechiometrico?*

R. E' il rapporto esistente
a) tra le moli degli atomi o degli aggruppamenti atomici in una sostanza;
b) tra le moli delle sostanze o degli aggruppamenti atomici coinvolti in una reazione chimica.

D. *Nella reazione* $2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$ *qual è il rapporto stechiometrico*
a) tra butano e diossido di carbonio?
b) tra butano e vapor d'acqua?

R. a) 1:4; b) 1:5.

D. *Nella reazione* $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$*, quali sono i rapporti stechiometrici*
a) tra ammoniaca e acqua;
b) tra ammoniaca e ossido di azoto;
c) tra ammoniaca e ossigeno;
d) tra ossigeno e ossido di azoto?

R. a) 1:1,5 b) 1:1 1:1,25 d) 1,25:1.

D. *Nella reazione* $H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$*, il rapporto stechiometrico tra* H_2SO_4 *(acido) e KOH (base) è 1:2. Significa che per neutralizzare 1 kg di acido occorrono 2 kg di base?*

R. No! Le formule rappresentano delle moli, quindi il rapporto 1:2 non è un rapporto tra le *masse* dei reagenti ma tra le *moli*. 1 mol di acido solforico pesa 98 g, 1 mol di idrossido di potassio pesa 56 g; il rapporto tra le moli è 1:2 ma il rapporto tra le masse è $98 : (2 \times 56) \approx 1 : 1{,}14$. Per neutralizzare 1 kg di acido solforico occorrono ~ 1,14 kg di idrossido di potassio.

D. *Una soluzione contenente 73 g di HCl (acido) si mescola con una soluzione contenente 90 g di NaOH (base). Avviene la reazione:* $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$*. La soluzione risultante è acida, basica o neutra? (HCl = 36,5; NaOH = 40).*

R. 73 g sono 2 mol di HCl che richiedono 2 mol di NaOH cioè $2 \times 40 = 80$ g. La soluzione risultante è basica contenendo ancora 90 - 80 = 10 g di NaOH.

7.5. Calcolo della composizione di una sostanza

D. *Per conoscere la massa di un elemento (o di un aggruppamento atomico) presente in una determinata massa di un composto, basta conoscere i rapporti stechiometrici. Calcolare quanti grammi di platino sono contenuti in 5 g di acido esacloroplatinico H_2PtCl_6 (Pt = 195; Cl = 35,5).*

R. $5\ g \dfrac{1\ mol\ Pt}{1\ mol\ H_2PtCl_6} = 5\ g \dfrac{195}{2 + 195 + (6 \times 35{,}5)} = 2{,}38\ g\ Pt$

D. *Calcolare quanti grammi di magnesio sono contenuti in 100 g di magnesio eptaossodifosfato (Mg = 24,3; $Mg_2P_2O_7$ = 222,6).*

R. $100\ g\ Mg_2P_2O_7 \dfrac{2\ mol\ Mg}{1\ mol\ Mg_2P_2O_7} = 100\ g \dfrac{(24{,}3 \times 2)\ g}{222{,}6\ g} = 21{,}8\ g\ Mg$

D. *Calcolare la percentuale di acqua di cristallizzazione presente nel sodio idrogenofosfato diidrato.*

R. $100\ g\ \text{sale idrato} \dfrac{2\ H_2O}{Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O} = 100\ g \dfrac{2 \times 18\ g}{178\ g} = 20{,}2\ \%\ \text{di acqua}$

7.6. Calcolo della formula minima di un composto

D. *Che cosa è la formula minima di una sostanza?*

R. E' una formula che rappresenta i rapporti esistenti tra gli atomi nel composto; può coincidere con la vera formula o essere un suo sottomultiplo. Così ad es. la formula minima dell'anidride fosforica (pentaossido di difosforo P_2O_5) informa soltanto che il rapporto stechiometrico fosforo-ossigeno è 1 : 2,5. In realtà questo composto è costituito da molecole P_4O_{10} (decaossido di tetrafosforo) avente quindi massa formale doppia.

D. *Una sostanza organica, costituita da carbonio (C = 12), idrogeno (H = 1) e azoto (N = 14), contiene il 65,6 % di C,il 15,2 % di H e il, 19,1 % di N. Calcolare la formula minima della sostanza.*

R. $\dfrac{65{,}6\ g}{12} = 5{,}47\ \text{mol di C} \quad \dfrac{15{,}2\ g}{1} = 15{,}2\ \text{mol di H} \quad \dfrac{19{,}1\ g}{14} = 1{,}36\ \text{mol di N}$

Il rapporto C : H : N nella sostanza è quindi 5,47 : 15,2 : 1,36. Dividendo i tre valori per il più piccolo e arrotondando, il rapporto risulta 4 : 11 : 1 per cui la formula minima è $C_4H_{11}N$.

D. *Il vanadio forma quattro ossidi: VO, V_2O_3, VO_2 e V_2O_5. Uno di questi, sottoposto all'analisi elementare, risulta contenere approssimativamente il 55 % di vanadio (V = 51) e il 45 % di ossigeno. Di quale ossido si tratta?*

R. $55\ g \cdot \frac{1\ mol}{51\ g} = 1{,}1\ mol\ di\ V$ $\qquad$ $45\ g \cdot \frac{1\ mol}{16\ g} = 2{,}8\ mol\ di\ O$

Il rapporto V : O nella formula è quindi 1,1 : 2,8 che arrotondato diventa 1 : 2,5. Perciò, la formula minima è $VO_{2,5}$ e la formula vera non può essere che V_2O_5.

7.7. Calcoli relativi alle reazioni chimiche

D. *Per calcolare la massa di una sostanza coinvolta in una reazione chimica è sufficiente conoscere il rapporto stechiometrico tra la sostanza «richiesta» e la sostanza «data», non importa se entrambe reagenti, entrambe prodotti o l'una reagente e l'altra prodotto della reazione.*
Calcolare quanti grammi di zinco solfuro si ottengono facendo reagire con zolfo 50 g di polvere di zinco (Zn = 65,4; S = 32; ZnS = 97,4).

R. $\underset{\text{dato}}{Zn} + S \rightarrow \underset{\text{chiesto}}{ZnS}$

$$50\ g\ Zn \cdot \frac{1\ mol\ ZnS}{1\ mol\ Zn} = \frac{97{,}4\ g}{65{,}4\ g} = 7{,}45\ g\ ZnS$$

D. *Calcolare quanti kilogrammi di zinco reagiscono con 2 kg di zolfo nella reazione precedente.*

R. $\underset{\text{chiesto}}{Zn} + \underset{\text{dato}}{S} \rightarrow ZnS$

$$2\ kg\ S \cdot \frac{1\ mol\ Zn}{1\ mol\ S} = 2\ kg \cdot \frac{65{,}4\ kg}{32\ kg} = 4{,}1\ kg\ Zn$$

D. *L'ammonio solfato $(NH_4)_2SO_4$ è un fertilizzante ottenuto industrialmente trattando l'acido solforico con ammoniaca NH_3; l'acido solforico si produce per assorbimento in acqua dell'anidride solforica, ottenuta dall' anidride solforosa prodotta nella combustione dello zolfo. Calcolare quante tonnellate di zolfo si devono teoricamente bruciare per produrre una tonnellata di ammonio solfato. Le reazioni successive sono:*

a) $S + O_2 \rightarrow SO_2$ $\qquad$ *b)* $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$
c) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ $\qquad$ *d)* $H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

R. A prima vista, la soluzione del problema sembrerebbe lunga ma non lo è. Poiché tutto lo zolfo da cui si parte si ritrova nell' ultimo anello della catena, si possono

ignorare i composti intermedi; è sufficiente prendere in considerazione soltanto il rapporto S : $(NH_4)_2SO_4$ che è 1:1.

$$1\ t\ (NH_4)_2SO_4 \frac{1\ mol\ S}{1\ mol\ (NH_4)_2SO_4} = 0{,}24\ t\ di\ zolfo$$

D. *Calcolare quanti kilogrammi di alluminio solfato decaoctaidrato ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) si ottengono trattando con acido solforico 2 kg di alluminio.*

R. $2\ kg\ Al \frac{1\ mol\ Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}{2\ mol\ Al} = 24{,}7\ kg\ del\ sale$

D. *Calcolare quante tonnellate di calce (CaO) si ottengono per calcinazione di 3 t di marmo bianco, costituito quasi totalmente da calcio carbonato $CaCO_3$.*

R. $\underset{dato}{CaCO_3} \rightarrow \underset{chiesto}{CaO} + CO_2$

$$3\ t\ CaCO_3 \frac{1\ mol\ CaO}{1\ mol\ CaCO_3} = 3\ t \frac{56\ t}{100\ t} = 1{,}7\ t\ di\ CaO$$

7.8. Resa di una reazione chimica

D. *Qualsiasi reazione chimica non conduce mai alle quantità teoricamente previste per molteplici ragioni: reagenti impuri, evaporazione di liquidi, perdite di gas da recipienti a tenuta imperfetta, aderenza di solidi e liquidi alle pareti del recipiente, ecc. La resa, o rendimento, di una reazione chimica, è il rapporto, espresso in percentuale, tra la massa del prodotto realmente ottenuto e la massa del prodotto teoricamente ottenibile. Calcolare il rendimento della reazione $CaSO_3 + NaNO_3 \rightarrow CaSO_4 + NaNO_2$ se, partendo da 50 g di sodio nitrato ($NaNO_3 = 85$), sono stati ottenuti 28,7 g di sodio nitrito ($NaNO_2 = 69$).*

R. $50\ g\ NaNO_3 \frac{1\ mol\ NaNO_2}{1\ mol\ NaNO_3} = 41\ g\ teorici\ NaNO_2$

$$100\ g \frac{28{,}7\ g\ (pratici)}{41\ g\ (teorici)} = 70\ \%\ (resa)$$

D. *50 kg di sodio solfato (Na_2SO_4) si riscaldano con carbone; calcolare i kilogrammi di sodio solfuro (Na_2S =78) ottenuti se la resa della reazione $Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$ è del 40 %.*

$$\frac{1\ mol\ Na_2S}{}$$

R. 50 kg Na_2SO_4 ---------- = 27 kg teorici di Na_2S
1 mol Na_2SO_4

40 % di 27 kg = 40 × 27 / 100 = 11 kg reali di Na_2S.

8. ENERGIA

D. *Che cosa è l'energia?*

R. Una definizione di *energia* è dovuta a Maxwell: «grandezza di cui non si conosce il valore assoluto ma della quale si può soltanto verificare l'aumento o la diminuzione quando un oggetto passa da una condizione ad un'altra». Secondo Einstein, massa ed energia sono due aspetti della medesima entità: la massa è una forma di energia che si potrebbe considerare «energia congelata». L' unità SI dell'energia è il *joule* (J).
Unità fuori SI: *kilocaloria* e kilowattora.

1 kcal ≈ 4,19 kJ 1 kWh = $3{,}6 \cdot 10^3$ kJ

D. *Una delle seguenti non è una unità di misura dell'energia:*
a) grado Celsius;
b) joule;
c) kilowattora;
d) caloria.

R. a).

D. *Quanta energia si produrrebbe se un grammo di materia si convertisse totalmente in energia?*

R. $E = m\,c^2 = 10^{-3}$ kg × $(3 \cdot 10^8$ m/s$)^2 = 9 \cdot 10^{13}$ J.

8.1. Calore e temperatura

D. *Un telecronista accennava ad un calore di 35 gradi centigradi. L'espressione è corretta?*

R. No. Calore e temperatura vengono spesso confusi ma sono due grandezze diverse. Il *calore* viene attualmente inteso come energia scambiata in funzione della temperatura e la sua unità di misura SI è il *joule*. L'unità fuori SI del calore ancora usata è la *kilocaloria* (kcal), quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C, in determinate condizioni, la temperatura di 1 kg di acqua.

1 kcal ≈ 4,19 kJ 1 kJ ≈ 0,24 kcal

D. *I termini* calore *e* calorico *sono sinonimi?*

R. No. Nel XVIII secolo chiamavano calorico un ipotetico fluido «libero» oppure «legato» ad una sostanza chimica.

D. *La temperatura, secondo Maxwell, è «l' indice dello stato termico di un oggetto, che descrive la sua attitudine a scambiare calore con altri oggetti». Indice di stato come lo è - per usare un paragone dovuto a Tommaso Jervis - «la cifra scritta su quel foglietto di carta che è la banconota, indice dello stato della riserva aurea di copertura che viene (o dovrebbe venire) conservata nei forzieri della banca di emissione».L'unità di misura SI della temperatura è il kelvin (K) ma nella pratica quotidiana si continua ad usare il grado Celsius (°C). Il kelvin (K) è 1/100 dell'intervallo tra il punto di congelamento e il punto di ebollizione normali dell'acqua, posti rispettivamente uguali a 273,15 K e 373,15 K, alla pressione di 101,325 kPa.*

K = °C + 273,15 °C = K - 273,15

Lo zero della scala Kelvin (zero assoluto, in cui il volume di un gas ideale è nullo) si trova a -273,15 °C.
Nei Paesi anglosassoni è ancora usata la scala Fahrenheit (°F).

1°F = 9/5 °C + 32 1 °C = 5/9 (°F - 32).

Una temperatura di 309 K indica uno stato febbrile?

R. Che febbrone! No, 309 K equivalgono a (309 – 273) = 36 °C: niente febbre.

Tab. 8.1. Fattori di conversione tra unità di misura della temperatura.

	K	**°C**	**°F**
K	1	K – 273,15	1,8 K – 459,4
°C	°C – 273,15	1	1,8 °C + 32
°F	0,556 °F + 255,3	0,556 °F – 17,8	1

D. *Calcolare:*
a) A quanti kelvin equivale una temperatura di - 50 °C?
b) A quanti gradi Celsius equivale una temperatura di 4 K?

R. a) - 50 °C + 273 = 223 K b) 4K - 273 = - 269 °C

8.2. Energia interna (*U*)

D. *Che cosa è l'energia interna?*

R. E' l' energia cinetica di un sistema dovuta ai movimenti degli atomi, delle molecole o degli ioni che lo compongono. Non è misurabile ma si possono misurare la sue variazioni $\pm \Delta U$. Quando *U* aumenta ($+ \Delta U$) un sistema *acquista* energia dall'intorno (trasformazione *endo*ergica); quando *U* diminuisce ($- \Delta U$) il sistema *cede* energia all'intorno (trasformazione *eso*ergica).

8.3. Entalpia (*H*)

D. *Che cosa è l'entalpia?*

R. E' il calore Q_p prodotto o assorbito da un sistema in una trasformazione fisica o chimica *a pressione costante*

$H = U + p \Delta V$ L'unità di misura SI è il joule (J).

Come per l'energia interna, nelle trasformazioni *esotermiche* (sviluppo di calore) l'entalpia di un sistema *diminuisce* (- ΔH); nelle trasformazioni *endoterniche* (assorbimento di calore) l'entalpia del sistema *aumenta* (+ ΔH).

D. *Da che cosa dipendono i valori dell'entalpia?*

R. Dalla temperatura, dalla pressione, dallo stato di aggregazione e dello stato allotropico delle sostanze coinvolte. Nei calcoli, i cui risultati sono approssimati per le difficoltà che si incontrano nelle misurazioni, le sostanze sono considerate per convenzione nel loro *stato standard*, alla temperatura di 298 K (25 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm). In questo caso l'entalpia viene rappresentata con il simbolo $H°$.

D. *Che cosa è l' entalpia molare standard di formazione* (H^0_f)*?*

R. E' la variazione di entalpia che si verifica durante la reazione di formazione, vera o supposta, di 1 mol di sostanza, in un determinato stato di aggregazione e allotropico. L'unità di misura SI è il *joule alla mole* (J/mol); unità non SI è la *kilocaloria alla mole* (kcal/mol). L' entalpia molare standard di formazione degli elementi, nel loro stato allotropico più stabile (es. arsenico grigio, carbonio grafitico, fosforo bianco, selenio grigio, stagno bianco, zolfo rombico, bromo liquido, mercurio liquido) è $H^0_f = 0$.

D. *Che cosa è l'entalpia molare standard di trasformazione allotropica* ($H^0_{t.a.}$)*?*

R. E' la variazione di entalpia che si verifica durante la trasformazione di 1 mol di sostanza in una forma allotropica diversa.

Tab. 8.2. Entalpie molari standard di formazione di alcuni elementi chimici (kJ/mol).

	H_f		H_f
fosforo bianco	0	ozono O_3	+ 143
fosforo rosso	- 18	grafite	0
fosforo nero	- 39	diamante	+ 2
ossigeno O_2	0	bromo liquido	0
monossigeno O	+ 249	bromo vapore	+ 31

D. *Nella reazione tra 2 mol di $H_2(g)$ e 1 mol di $O_2(g)$, in cui si formano 2 mol di $H_2O(g)$, si sviluppano 484 kJ. L'entalpia di formazione di $H_2O(g)$ è:*
a) + 484 kJ;
b) -484 kJ;
c) + 242 kJ;
d) - 242 kJ.

R. d). Per ogni mole di vapore d'acqua sono - 484/2 = - 242 kJ.

D. *Che cosa è l'entalpia di legame (H_l)?*

R. E' l'entalpia richiesta per allontanare a distanza infinita gli atomi costituenti una molecola e sviluppata quando gli atomi si combinano.

D. *L' entalpia del legame F–F è H_l = 159 kJ/mol. Ciò significa che...*

R. ... per rompere il legame tra due atomi di fluoro occorre fornire al sistema 159 kJ per una mole di legami ($6 \cdot 10^{23}$ legami) mentre nella formazione di una mole di F_2 dai due atomi si liberano 159 kJ.

8.4. Legge di Hess - L'entalpia in una reazione chimica

D. *Come si enuncia la legge di Hess?*

R. L'effetto termico che accompagna una trasformazione dipende soltanto dagli stati iniziali e finali del sistema, essendo indipendente dagli stati intermedi. Ne deriva che la variazione di *entalpia di una reazione chimica* ΔH_r (e anche di una sequenza di reazioni) è la differenza tra la somma delle entalpie di formazione ΔH dei prodotti e la somma delle entalpie di formazione dei reagenti

$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_{prodotti} - \Sigma \Delta H_{reagenti}$

D. *Un tempo, prima che fosse messa in commercio la calce idrata ($Ca(OH)_2$, idrossido di calcio), i muratori «spegnevano» la calce «viva» (CaO) con acqua e dovevano proteggersi dagli spruzzi corrosivi dovuti al forte sviluppo di calore.*
Calcolare, dai seguenti dati, la quantità di calore, in kilocalorie, sviluppata nello «spegnimento» di 1 kg di ossido di calcio (CaO = 56). Le entalpie standard di formazione saranno indicate, da questo momento, sotto le formule.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

- 635	- 285	- 986	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. ΔH^0_r = [- 986] - [- 635 - 285] = - 66 KJ
- 66 / 4,19 = - 15,7 kcal per ogni mole di CaO
- 15 700 / 56 = - 280 kcal per ogni kilogrammo di CaO

D. *Calcolare l'entalpia standard della seguente reazione (un metodo industriale per produrre acido cianidrico)*

$$2CH_4(g) + 3O_2(g) + 2NH_3(g) \rightarrow 2HCN(g) + 6H_2O(g)$$

- 75	0	- 46	- 135	- 242	ΔH^0_f (kJ/mol)

R. ΔH^0_r = [2 (-135) + 6 (- 242)] - [2 (- 75) + 2 (- 46)] = - 1480 kJ

D. *Calcolare l'entalpia standard di formazione dell'ossido di azoto (NO).L'entalpia standard della reazione è* $\Delta H^0_r = 180$ *kJ/mol).*

R. $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$

0	0	x	ΔH^0_f (kJ/mol)

Per NO: $\Delta H^0_f = 180 / 2 = 90$ kJ/mol

D. *Calcolare l'entalpia standard di formazione del calcio fosfato conoscendo le entalpie standard di formazione dell'ossido di calcio, dell'anidride fosforica e della reazione* ($\Delta H^0_r = -739$ *kJ)*

$3CaO(s) + P_2O_5(s) \rightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$

- 635	*- 1504*	*x*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*

R. x - [3 (- 635) - 1504] = - 739 x = - 4148 kJ/mol

8.5. Entalpia di combustione

D. *Che cosa è l'entalpia molare di combustione* H_c ?

R. E' la diminuzione di entalpia (quindi lo sviluppo di calore) che si verifica nella combustione completa di 1 mol di combustibile in eccesso di comburente.

D. *L' entalpia molare standard di combustione in ossigeno del propano* (C_3H_8)*, quando l'acqua prodotta è allo stato liquido, è - 2220 kJ/mol. Dai seguenti dati*

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$

- 104	*0*	*- 393*	*- 242*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*

calcolare l'entalpia di combustione quando l'acqua prodotta è allo stato di vapore.

R. $\Delta H^0_c = [4 (- 242) + 3 (- 393)] - (- 104) = - 2043$ kJ $< - 2220$ kJ

D. *E' più calorifica:*
a) la fiamma ossidrica;
b) La fiamma ossiacetilenica.

a) $H_2(g) + 0{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta H^0_r = - 242$ *kJ*

b) $C_2H_2(g) + 2{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2CO_2(g)$ $\Delta H^0_r = x$

+ 229	*0*	*- 242*	*- 393*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*

R. a) 1 mol di idrogeno, bruciando, produce 242 kJ.

b) $x = [- 242 + 2(- 393)] - 229 = - 1257$ kJ

La fiamma ossiacetilenica è circa cinque volte più calorifica della fiamma ossidrica.

8.6. Potere calorifico

D. *Che cosa sono i combustibili?*

R. In senso stretto sono sostanze che in aria bruciano sviluppando una quantità di calore economicamente utilizzabile. Per i combustibili come carboni, benzine, oli minerali, gas combustibili (miscele di composizione variabile) non potendosi calcolare l'entalpia molare di combustione, il calore sviluppato viene espresso dal *potere calorifico* (*pc*), quantità di calore (in kJ o in kcal) sviluppata nella combustione completa di 1 kg di combustibile solido o liquido (o di 1 m^3 di combustibile gassoso) quando i prodotti della combustione sono acqua e diossido di carbonio.

Nella determinazione sperimentale del potere calorifico, al termine della combustione l'acqua si trova allo stato liquido ed il valore misurato è detto *potere calorifico superiore* ($pc_{sup.}$). Nella pratica industriale l'acqua prodotta è invece allo stato di vapore ed il valore del potere calorifico è più basso, da cui il nome di *potere calorifico inferiore* ($pc_{inf.}$). La differenza è dovuta al calore sviluppato nella condensazione del vapor d'acqua.

Tab. 8.3. Potere calorifico superiore di alcuni combustibili.

solidi e liquidi	kcal/kg	*gassosi*	kcal/m^3
carboni	4600 - 7750	metano	9525
etanolo	7092	propano	22 400
cherosene	10 800 – 11 000	butano	29 000
oli combustibili	10 100 – 10 300	gas misto	100 - 1300

Tab. 8.4. Potere calorifico di alcuni alimenti (kcal/100 g).

birra chiara	~ 142	pane comune	~ 1170
carne di manzo	540 ÷1382	prosciutto crudo	~ 1928
formaggi	1000 ÷ 1080	vino	~ 27
latte intero	~ 256	zucchero	~ 1642
olio di oliva	~ 3770		

D. *La bomba calorimetrica di Mahler è:*
a) Una bomba che, esplodendo, irradia una grande quantità di calore.
b) Un cilindro di acciaio inox a pareti spesse munito di valvole per l' entrata e l'uscita dei gas e di un dispositivo per l'accensione di un campione di combustibile.

R. b).

D. *Come si determina il potere calorifico di un solido e di un liquido?*

R. Si determina misurando, in un calorimetro, l'innalzamento di temperatura Δt di una massa di acqua *A*, riscaldata dalla combustione di *m* grammi di combustibile. Per la definizione di caloria si ha

$$pc = \frac{\Delta t\,(A + a)}{m}$$

Parte del calore sviluppato riscalda, oltre all'acqua, anche tutte le altri parti del calorimetro, costruite con vari materiali. Prima di una misura è necessario determinare, per combustione di una sostanza a potere calorifico noto, il cosiddetto *equivalente in acqua* (*a*), massa di acqua che assorbirebbe la stessa quantità di calore realmente assorbita dagli altri materiali componenti il calorimetro.

D. *a) 0,8 g di un carbone vengono bruciati in una bomba di Mahler immersa in 2200 g di acqua: la temperatura dell'acqua si innalza di 2,6 °C.*
b) Terminata la combustione, si scarica l'acqua di combustione dalla bomba mediante una corrente di aria secca, raccogliendola in un tubo a U, previamente pesato, contenente un disidratante. Il tubo a U aumenta di peso di 0,43 g.
c) 0,67 g di acido ippurico (avente pc = 5668) bruciati nel calorimetro innalzano 2200 g di acqua di 1,5 °C. Calcolare il potere calorifico superiore e inferiore del carbone.

R. Per calcolare l'equivalente in acqua si risolve l' equazione precedente rispetto ad *a*

$$a = \frac{pc \times m}{\Delta t} - A \qquad a = \frac{5668 \times 0{,}67}{1{,}5} - 2200 = 331 \text{ g acqua}$$

Ora si può calcolare il potere calorifico superiore del carbone

$$pc_{sup.} = \frac{2{,}6\,(2200 + 331)}{0.8} = 8226 \text{ kcal/kg}$$

Per calcolare il potere calorifico inferiore, poichè il calore di condensazione del vapore d'acqua è 606 kcal/kg si farà

$$1000 \text{ g carbone} \; \frac{0{,}43 \text{ g } H_2O}{0{,}8 \text{ g carbone}} = 537 \text{ g } H_2O$$

$pc_{\text{inf.}} = 8226 - (606 \times 0{,}537) = 7901$ kcal/kg

8.7. Calore specifico

D. *Che cosa è il calore specifico?*

R. Quando si fornisce la stessa quantità di calore a masse uguali di sostanze o materiali diversi, l'innalzamento di temperatura è diverso. Si definisce *calore specifico* la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °C) la temperatura di una massa unitaria di

sostanza, *quando la pressione rimane costante*. Il calore specifico dipende dallo stato fisico della sostanza, dalla temperatura e dalla pressione.

Il *calore specifico standard a pressione costante* (c^0_p) è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 °C, a pressione costante, la temperatura di una massa unitaria di sostanza, considerata nel suo stato standard (25 °C e 1 atm).

Le unità di misura SI del calore specifico sono il *joule alla mole per kelvin* (J/mol·K) e il *joule al kilogrammo per kelvin* (J/kg·K); unità non SI sono la *kilocaloria alla mole per °C* (kcal/mol·°C) e la *kilocaloria al kilogrammo per °C* (kcal/kg·°C).

D. *Come si calcola la quantità di calore Q necessaria per portare una massa m di una sostanza o di un materiale da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 ?*

R. Si deve conoscere il calore specifico e poi applicare l'equazione $Q = c_p \times m \times \Delta t$.

D. *Calcolare la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare al punto di ebollizione 200 g di acqua a 20 ° contenuti:*
a) In un recipiente di acciaio inox al 13 % di cromo (c_p = 0,46 kJ/kg·°C) avente la massa di 250 g.
b) In un recipiente di alluminio (c_p = 0,88 kJ/kg·°C) avente la stessa massa.

R. Q_{aq} = 0,075 kJ/kg·°C × 0,2 kg × 80 °C = 1,2 kJ

a) Q_{inox} = 0,46 kJ/kg·°C × 0,25 kg × 80 °C = 9,2 kJ

9,2 + 1,2 = 10,4 kJ / 4,19 = 2,5 kcal

b) Q_{Al} = 0,88 kJ/kg°·C × 0,25 kg × 80 °C = 17,6 kJ

17,6 + 1,2 = 18,8 kJ / 4,19 = 4,5 kcal

8.8. Entropia

D. *Che cosa è l'entropia?*

R. La direzione in cui una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente dipende da due condizioni:la tendenza del sistema a passare ad uno stato avente energia più bassa e a raggiungere uno stato di maggior disordine molecolare, atomico o ionico. La misura di queste tendenze viene espressa dalla grandezza *entropia* (*S*) definita dall'equazione

$$S = \frac{\Delta Q}{K}$$

L' unità SI è il *joule al kelvin* (J/K)

ΔQ è il calore scambiato dal sistema con l'intorno e *T* la temperatura assoluta del sistema all'inizio della trasformazione.

I Manuali riportano le entropie molari standard S^0, calcolate a 25 °C e 1 atm.

D. *Cercare esempi di trasformazioni in cui l'entropia aumenta o diminuisce.*

R. L'entropia *aumenta* quando un solido fonde o sublima, quando un liquido vaporizza, quando un gas si espande, quando in una reazione chimica aumenta il numero delle moli.
L'entropia *diminuisce* durante la condensazione di un gas, il brinamento di un vapore, la solidificazione di un liquido, la compressione di un gas e nelle reazioni chimiche in cui diminuisce il numero delle moli.

D. *Nella condensazione del vapor d'acqua [$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$] come varia l'entropia?*

R. Per il vapor d'acqua, S^0 = 0,189 kJ/mol·K mentre per l'acqua liquida, S^0 = 0,070 kJ/mol· K. L'entropia diminuisce.

D. *Nella sublimazione dello iodio [$I_2(s) \rightarrow I_2(g)$] come varia l'entropia?*

R. Per lo iodio solido, S^0 = 0,116 kJ/mol·K mentre per i vapori di iodio S^0 = 0,261 kJ/mol·K. L'entropia aumenta.

D. *Tre molecole di etino (C_2H_2, S^0 = 0,201 kJ/mol·K) si condensano in una molecola di benzene (C_6H_6, S^0 = 0,269 kJ/mol·K): $3C_2H_2(g) \rightarrow C_6H_6(g)$. Come varia l'entropia?*

R. Poichè il numero di molecole diminuisce da 3 a 1, l'entropia diminuisce da $3 \times 0{,}201 = 0{,}603$ kJ/mol·K a 0,269 kJ/mol·K.

D. *Si consideri la reazione: $H_2(g) + 0{,}5O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$. Per l'idrogeno S^0 = 0,131 kJ/mol·K; per l'ossigeno, S^0 = 0,205 kJ/mol·K; per il vapor d'acqua, S^0 = 0,189 kJ/mol·K. Come varia l'entropia?*

R. Il numero delle molecole diminuisce da 1,5 a 1 e l'entropia diventa $0{,}189 - (0{,}131 + 0{,}5 \times 0{,}205) = -0{,}445$ kJ/mol·K.

D. *Si consideri la reazione: $NH_4NO_3(s) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2O(g)$. Come varia l'entropia?*

R. Da 1 mol di ammonio nitrato (S^0 = 0,151 kJ/mol·K) si formano 3 mol di sostanze gassose (per $H_2O(g)$, S^0 = 0,189 kJ/mol·K e per l'ossido di diazoto, S^0 = 0,220 kJ/mol·K). L'entropia aumenta tanto per il passaggio da solido a gas quanto per l'aumento del numero di moli: $(2 \times 0{,}189 + 0{,}220) - 0{,}151 = 0{,}447$ kJ/mol·K.

8.9. Energia libera di Gibbs (G)

D. *Che cosa è l'energia libera di Gibbs?*

R. E' una grandezza che lega l'entalpia H all'entropia S

$G = H - T\,S$ L'unità di misura SI è il *joule* (J).

D. *Che cosa è l' energia libera di Gibbs standard di formazione* (ΔG^0_f)?

R. E' la variazione dell' energia libera nella formazione, vera o presunta, di 1 mol di una sostanza considerata nel suo stato standard. Come l'entalpia, l'energia libera di Gibbs di un elemento, nella sua forma più stabile, è $\Delta G^0_f = 0$.

Tab. 8.5. Energia libera di Gibbs di alcune sostanze.

	ΔG^0_f (kJ/mol)		ΔG^0_f (kJ/mol)
ossigeno O_2	0	fosforo bianco P_4	0
ozono O_3	163	fosforo rosso	- 12
monoossigeno O	232	fosforo nero	- 33

D. *Una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente quando l'energia libera di Gibbs diminuisce, cioè quando ΔG è negativa. Il calcolo dell'energia libera di Gibbs di una reazione chimica permette di prevederne il decorso, a prescindere dalla sua velocità. Quando in una reazione intervengono gas e la pressione è diversa da quella atmosferica, le previsioni non sono più attendibili. Nell'idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$) l'energia libera di Gibbs diminuisce e quindi è possibile che la reazione avvenga spontaneamente ma in pratica ... non avviene. Perchè?*

R. Perchè la reazione è lentissima e diventa realizzabile soltanto in presenza di catalizzatori.

D. *Per il calcolo dell'energia libera di Gibbs scambiata in una reazione ad una temperatura T diversa dalla temperatura standard (25 °C), anche i valori di H e S dovrebbero essere quelli misurati alla temperatura T. In pratica, poichè le variazioni dell'entalpia e dell'entropia con la temperatura non sono molto elevate in un intervallo non troppo ampio, si usano le entalpie e le entropie standard riportate sui Manuali. Prevedere se è possibile la reazione tra ossido di calcio e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e calcio. Per CaO, ΔG^0_f = - 604 kJ/mol; per Al_2O_3, ΔG^0_f = - 1582 kJ/mol.*

R. $3CaO + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 3Ca$ $\quad \Delta G = -1582 - 3\,(-604) = +230$ kJ
Questa reazione non può avvenire.

D. *Prevedere se è possibile la reazione tra ossido di ferro(III) e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e ferro. Per Fe_2O_3, ΔG^0_f = - 742 kJ/mol: per Al_2O_3, ΔG^0_f = - 1582 kJ/mol.*

R. $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$ $\quad \Delta G = -1582 - (-742) = -840$ kJ
La reazione è possibile.

D. *Il segno positivo o negativo di ΔG è legato ai segni di ΔH e ΔS per cui si possono presentare quattro casi (tab. 8.6.).*

Tab. 8.6. Energia libera e reazioni chimiche.

ΔH	*Δ S*	*ΔG*	*La rezione è termodinamicamente*
-	+	-	possibile a qualsiasi temperatura

+	-	+	impossibile a qualsiasi temperatura
+	+	±	possibile a temperatura sufficientemente alta
-	-	±	possibile a temperatura sufficientemente bassa

1° caso. ΔH negativa e ΔS positiva.
Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta sempre negativa. La reazione può quindi avvenire spontaneamente a qualsiasi temperatura. Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs nella seguente reazione

$Pb(s) + CuO(s) \rightarrow PbO(s) + Cu(s)$

0	*- 157*	*- 217*	*0*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*
0,065	*0,043*	*0,069*	*0,033*	ΔS^0 *(kJ/mol·K)*

R. ΔH = (- 217) - (- 157) = - 60 kJ/mol
ΔS = (0,069 + 0,033) - (0,065 + 0,043) = - 0,006 kJ/mol·K
ΔG = - 60 - 298 (- 0,006) = - 58,2 kJ

D. *2° caso. ΔH positiva e ΔS negativa.*
Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta sempre positiva. La reazione è impossibile a qualsiasi temperatura . Calcolare la variazione dell'energia libera di Gibbs della seguente reazione

$Cu(s) + Ca^{2+}(aq) \rightarrow Ca(s) + Cu^{2+}(aq)$

0	*- 543*	*0*	*65*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*
0,033	*- 0,053*	*0,041*	*- 0,1*	S^0 *(kJ/mol·K)*

R. ΔH = 65 - (- 543) = 608 kJ/mol
ΔS = (0,041 - 0,1) - (0,033 - 0,053) = - 0,04 kJ/mol·K
ΔG = 608 - 298 (- 0,04) = + 620 kJ/mol

D. *3° Caso. ΔH e ΔS sono entrambe positive.*
Il segno di G dipende questa volta dalla temperatura.
a) A bassa temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.
b) A temperatura sufficientemente alta ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione diventa possibile.
Si può dimostrare perché, negli altoforni, la reazione dell'ossido di ferro(III) con carbone non avviene nella seconda zona (~ 600 °C) ma soltanto nella terza zona, ove la temperatura è più alta (~1350 °C). Il ferro fonde a 1540 °C per cui nella terza zona è ancora allo stato solido.

$Fe_2O_3(s) + 3C(s) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g)$

- 824	*0*	*0*	*- 111*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*
0,087	*0,006*	*0,027*	*0,198*	S^0 *(kJ/mol·K)*

R. ΔH = 3 (- 111) - (- 824) = 491 kJ/mol
ΔS = [3 (0,198) + 2 (0,027)] - [3 (0,06) + 0,087] = 0,543 kJ/mol·K

A 600 °C *(873* K*):* ΔG = 491 - 873 (0,543) = 17 kJ/mol.
La reazione è impossibile.

A 1350 °C *(1623* K*):* ΔG = 491 - 1623 (0,543) = - 374 kJ/mol.
La reazione è possibile.

D. *4° caso. ΔH e ΔS sono entrambe negative.*
Anche in questo caso il segno di ΔG *dipende dalla temperatura.*

a) Ad alta temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.

b) A temperatura sufficientemente bassa ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione è possibile.

Si può dimostrare perchè, alla temperatura ambiente, l'ossido di calcio assorbe il diossido di carbonio dell'aria formando calcio carbonato mentre a temperatura superiore a 900 °C il calcio carbonato si decompone in CaO e CO_2.

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$			
- 635	*- 393*	*- 1207*	ΔH^0_f *(kJ/mol)*
0,040	*0,214*	*0,093*	ΔS^0 *(kJ/mol·K)*

R. ΔH = - 1207 - (- 1028) = - 179 kJ/mol
ΔS = 0,093 - (0,214 + 0,040) = - 0,161 kJ/mol·K

A 25 °C *(298* K*):* ΔG = - 179 - 298 (- 0,161) = - 131 kJ/mol.
La reazione è possibile; alla temperatura ambiente CaO assorbe CO_2.

A 900 °C *(1173* K*):* ΔG = - 179 - 1173 (- 0,161) = 9,8 kJ/mol.
La reazione è impossibile; CaO, ad alta temperatura, non può assorbire CO_2 mentre è possibile la decomposizione del calcio carbonato.

8.10. Energia di ionizzazione

D. *Che cosa è l'energia di ionizzazione*?

R. Detta anche *potenziale di ionizzazione* (E_i) è l'energia necessaria per «strappare» da un atomo uno, due, tre, ... elettroni nel loro stato fondamentale. L'energia di *prima* ionizzazione è alta per i gas nobili e i non metalli mentre è bassa per i metalli. Si esprime di solito in elettronvolt (eV).

Tab. 8.7. Energie di ionizzazione del carbonio.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°
kcal/mol	260	572	1100	1490	9040	11 200

D. *Perchè l' energia necessaria per «strappare» due, tre, ... elettroni aumenta progressivamente?*

R. Perchè risulta sempre più difficile staccare elettroni da un atomo che diventa uno ione via via sempre più positivo.

D. *Nel 1962 furono prodotti per la prima volta composti dei gas nobili, operazione creduta fino allora impossibile. Come si spiega l'esistenza di composti dello xeno?*

R. L'energia di prima ionizzazione di gas nobili più pesanti non è eccezionalmente alta rispetto a quella degli altri elementi; per lo xeno, E_i = 12,1 eV, inferiore a quella dell'ossigeno (13,6 eV); da ciò, la possibilità di ottenere composti dei gas nobili.

8.11. Conduttività termica

D. *Che cosa è la conduttività termica?*

R. E' la costante *k* della della legge di Fourier

$$Q = \frac{k\ A\ \Delta T\ t}{l}$$

dove Q è la quantità di calore che che attraversa, nel tempo *t*, una parete di area *A* e di spessore *l*, Δt la differenza di temperatura.

D. *Calcolare la quantità di calore che si trasmette, in un'ora, attraverso un pannello truciolato (k = 0,17 W/m·K) di 2 m^2, spessore 4 cm, se la differenza di temperatura tra le superfici del pannello è 15 °C.*

R. $$Q = \frac{0{,}17 \times\ 2\ \text{m}^2 \times\ 15\ \text{K} \times\ 3600\ \text{s}}{0{,}04\ \text{m}} = 4{,}6\ \text{J}\ (\sim 11\ \text{kcal})$$

D. *Perchè l'acqua impiega più tempo a riscaldarsi in un recipiente di acciaio inox che in uno di alluminio?*

R. Perche l'acciaio inox possiede una bassa conduttività termica mentre l'alluminio è un buon conduttore termico.

Tab. 8.8. Conduttività termiche a 20 °C di alcuni materiali.

	W/m·K		W/m·K		W/m·K
resine espanse	0,03	R(*)	0,4 ÷ 0,6	acciaio	50
lana di roccia	0,04	laterizi	0,6 ÷ 0,7	alluminio	190

sughero	0,05 ÷ 0,11	porcellana	1,0 ÷ 1,7	rame	390
legno	0,3 ÷ 0,5	ghiaccio (**)	2,1	argento	429

(*) Resine rinforzate con fibre di vetro. (**) A -4 °C.

D. *I frigoriferi a pozzo dei supermercati, privi di coperchio a negozio aperto, rappresentano un esempio di spreco energetico?*

R. No; in essi, la «perdita di freddo» è contenuta perchè l'aria fredda, più densa dell'aria calda, tende a rimanere nell'interno del frigorifero anzichè disperdersi nell'ambiente, come avviene quando si apre il portello di un frigorifero verticale. La conduttività termica dell'aria, a 0 °C, è molto bassa, 0,024 W/m K.

9. STATO GASSOSO

9.1. Gas

D. *Quali sono le principali caratteristiche di un gas?*

R. I gas sono costituiti da molecole (per i gas nobili monoatomiche) in movimento incessante, disordinato; non possiedono volume proprio ma quello del recipiente che li contiene, nel quale tendono a diffondere occupando tutto lo spazio disponibile.

D. *Quando un gas si considera in condizioni normali (c.n., o STP, standard temperature and pressure)?*

R. Quando si trova alla temperatura di 273 K (0 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm ovvero 760 torr). Il volume di un gas in c.n. si indica anche ponendo una *n* in pedice al simbolo dell'unità di misura (l_n, ml_n, m^3_n , ...).

Le molecole dei gas posseggono un sia pur piccolissimo volume, ma non trascurabile; inoltre, si stabiliscono tra loro forze di attrazione e repulsione pure non trascurabili. Si considera ideale un gas costituito da molecole tanto piccole che il loro volume risulta trascurabile rispetto allo spazio occupato dal gas, e tanto lontane tra loro da non influenzarsi reciprocamente.

D. *Quali gas si possono considerare ideali?*

R. In condizioni normali, con buona approssimazione, idrogeno, elio, ossigeno, azoto, neo, argo, cripto, fluoro, ossido di carbonio, ossido di azoto e metano, aventi temperatura critica molto bassa.

D. *Il gas d'acqua è:*
a) Acqua allo stato gassoso;
b) Una miscela di idrogeno e ossido di carbonio;
c) Un gas prodotto da sorgenti termali.

R. b).

9.2. Legge di Boyle-Mariotte

D. *Come si enuncia la legge di Boyle-Mariotte?*

R. Per un gas ideale, a *temperatura costante*, ad un aumento della pressione corrisponde una proporzionale diminuzione del volume

$V_1 : V_2 = p_2 : p_1$

V_1 e p_1 sono il volume e pressione del gas prima della trasformazione; V_2 e p_2, il volume e pressione del gas dopo la trasformazione.

D. *24 l di un gas si trovano alla pressione di 18 atm. Calcolare la pressione esercitata dal gas (considerato ideale) se il volume viene ridotto a 12 l e la temperatura rimane invariata.*

R. Poichè il volume viene dimezzato, essendo volumi e pressioni inversamente proporzionali, la pressione raddoppia, diventando 36 atm.

D. *L'ossigeno si commercia in bombole da 40 l, alla pressione di 160 atm. Calcolare quanti metri cubi di gas si ottengono scaricando una di queste bombole alla pressione atmosferica (1 atm), supponendo che la temperatura rimanga costante.*

R. Ponendo V_1 = 40 l, p_1 = 160 atm, V_2 = x, p_2 = 1 atm

40 l : x l = 1 atm : 160 atm $\qquad x$ = 6 400 l = 6,4 m^3

D. *Perchè occorre un certo sforzo per ridurre a metà il volume di aria contenuta in una siringa da 5 ml chiusa, uno sforzo ancora maggiore per ridurre il volume di aria a 1 ml ed è impossibile spingere il pistone sino in fondo senza provocare lo scoppio?*

R. Dalla legge di Boyle-Mariotte si deduce che, per ridurre il volume dell'aria a 2,5 ml, occorre esercitare sul pistone una pressione di 2 atm; per ridurre il volume a 1 ml la pressione necessaria sale a 5 atm. Spingendo con forza il pistone il volume di aria diminuisce fortemente e la pressione diventa tanto alta da provocare la rottura della siringa.

9.3. Prima legge di Volta-Gay-Lussac

D. *Come si enuncia la prima legge di Volta-Gay-Lussac?*

R. Per un gas ideale, a *pressione costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento del volume.

$V_1 : V_2 = T_1 : T_2$

V_1 e T_1 sono il volume e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione; V_2 e T_2 il volume e temperatura assoluta del gas dopo la trasformazione.

D. *Una certa massa di idrogeno, alla temperatura di 20 °C, occupa il volume di 560 ml. Calcolare il volume occupato dal gas se la temperatura viene innalzata a 90 °C mentre la pressione rimane costante.*

R. 560 ml : x ml = (273 + 20) K : (273 + 90) K x = 694 ml a 90 °C.

9.4. Seconda legge di Volta-Gay-Lussac

D. *Come si enuncia la seconda legge di Volta-Gay-Lussac?*

R. Per un gas ideale, a *volume costante*, ad un aumento della temperatura corrisponde un proporzionale aumento della pressione

$p_1 : p_2 = T_1 : T_2$

p_1 e T_1, sono la pressione e la temperatura assoluta del gas prima della trasformazione; p_2 e T_2 la pressione e temperatura assoluta dal gas dopo la trasformazione.

D. *In una bomboletta di azoto la pressione, alla temperatura di 18 °C, è 10 atm. Sulla bomboletta compare l'avvertenza: «Pressione massima 10 atm - Mantenere a temperature inferiori a 50 °C». E' pericoloso riscaldare la bomboletta a 80 °C?*

R. 10 atm : x atm = (273 + 18) K : (273 + 80) K
$x \approx 12$ atm, superiore alla pressione massima consentita: pericolo.

D. *Un' autoclave contiene un gas esercitante, alla temperatura di 20 °C, una pressione di 0,3 MPa ed è dotato di valvola di sicurezza che si apre quando la pressione raggiunge 0,6 MPa. Calcolare la temperatura alla quale si apre la valvola.*

R. 0,3 MPa : 0,6 MPa = (273 + 20) K : (273 + x) K
x = 586 K = 586 - 273 = 313 °C

9.5. Equazione generale dei gas

D. *Che cosa è l' equazione generale dei gas?*

R. E' una equazione in cui compaiono tre parametri del gas: volume, pressione e temperatura

$p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$

D. *43 ml di idrogeno sono stati misurati alla temperatura di 19 °C ed alla pressione di 758 torr; Calcolare il volume del gas in condizioni normali.*

R. Indicando con V_1 il volume in c.n, con p_1 la pressione normale (1 atm = 760 torr) e con T_1 la temperatura normale (273 K = 0 °C) si ha

p_1 = 760 torr $V_1 = x$ T_1 = 273 K
p_2 = 758 torr V_2 = 43 ml T_2 = 273 + 19 = 292 K

$$x = \frac{p_2\ V_2\ T_1}{p_1\ T_2} = \frac{758 \text{ torr} \times 43 \text{ ml} \times 273 \text{ K}}{760 \text{ torr} \times 292 \text{ K}} = 40{,}1 \text{ ml}_n$$

9.6. Legge di Avogadro

D. *Come si enuncia la legge di Avogadro?*

R. Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.
Ne deriva che uno stesso numero di molecole di gas diversi occupa, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, uno stesso volume. Quindi,1 mol di qualsiasi gas ideale (contenente lo stesso numero di molecole, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}) occupa uno stesso volume. Tale volume, detto *volume molare dei gas ideali*, in condizioni normali è V_m = 22,413 83 l_n.

Per i gas reali, il volume molare è compreso tra 22,430 l_n (idrogeno) e 21,889 l_n (diossido di zolfo); nei calcoli stechiometrici si arrotonda a 22,4 l_n.

D. *Calcolare la massa di 5 l_n di ossigeno sapendo che 1 l_n di ossigeno pesa 1,429 g.*

R. $5 \times 1{,}249 = 7{,}14$ g (ovvio)

D. *La massa di un determinato volume di gas si può calcolare senza conoscere la sua densità, ricordando che una mole di qualsiasi gas in condizioni normali occupa un volume di 22,4 l_n.*
Calcolare la massa di 5 l_n di ossigeno (O_2 = 32) senza conoscere la sua densità.

R. $5 \text{ l}_n \dfrac{32 \text{ g}}{22{,}4 \text{ l}_n} = 7{,}14 \text{ g}$

D. *Calcolare quante moli e quante molecole sono contenute in un litro di qualsiasi gas in c.n.*

R. $1 \text{ l}_n \dfrac{1 \text{ mol}}{22{,}4 \text{ l}_n} = 0{,}045 \text{ mol}$ $\qquad 1 \text{l}_n \dfrac{6 \cdot 10^{23} \text{ molecole}}{22{,}4 \text{ l}_n} = 2{,}7 \cdot 10^{22} \text{ molecole}$

D. *Le masse m_1 e m_2 rispettivamente di uguali volumi di idrogeno e di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono:*
a) $m_1 > m_2$;
b) $m_1 = m_2$;
c) $m_1 < m_2$.

R. c). L'ossigeno più pesante dell' idrogeno.

D. *I volumi V_1 e V_2 occupati rispettivamente da 5 mol di idrogeno e da 5 mol di ossigeno, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono:*
a) $V_1 > V_2$;
b) $V_1 = V_2$;
c) $V_1 < V_2$.

R. b). Per la legge di Avogadro.

D. *Nella reazione $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, dopo aver riportato il sistema nelle condizioni iniziali di temperatura e pressione, il volume:*
a) Risulta raddoppiato;
b) Non è variato;
c) Risulta dimezzato.

R. b). Non varia il numero delle moli.

D. *Il numero di molecole contenute rispettivamente in 3 mol di ossigeno e in 3 mol di ozono è:*
a) Il medesimo;
b) è diverso.

R. a). Per la legge d Avogadro.

D. *Il numero di molecole contenute in 1 g di cloro e in 1 g di fluoro, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione è:*
a) Il medesimo;
b) è diverso.

R. b). I due gas hanno masse molecolari diverse.

9.7. Equazione di stato dei gas ideali

D. Che cosa è l'equazione di stato dei gas?

R. E' una equazione che lega cinque parametri di un gas: *volume*, *pressione*, *temperatura*, *massa e massa molare*; per una mole di gas l' equazione è

$$p\,V = R\,T$$

Per un certo numero di moli *n* di gas diventa

$$\boldsymbol{p\,V = n\,R\,T}$$

dove *R* è una costante detta *costante universale dei gas*, il cui valore numerico dipende dalle unità adottate nella misura del volume e della pressione del gas.

D. *Calcolare la costante R quando il volume è espresso in litri e la pressione in kilopascal.*

R. $R = 22{,}4\ \text{l} \times 101{,}325\ \text{kPa} / 273\ \text{K} \approx 8{,}31\ \text{l·kPa/K·mol}$

D. *Calcolare la costante R quando il volume è espresso in litri e la pressione in atmosfere.*

R. $R = 22{,}4\ \text{l}\ 1 \times 1\ \text{atm} / 273\ \text{K} \approx 0{,}082\ \text{l·atm/K·mol}$

D. *Poichè il numero di moli n di una sostanza si ricava dividendo la massa m per la massa molare M (n = m/M), l'equazione di stato dei gas si può scrivere anche nella forma*

$$p\,V = \frac{m}{M} R\,T$$

che è la più utile per i calcoli sui gas.
Calcolare la massa di 0,5 m^3 di cloro (Cl_2 = 71) alla temperatura di 20 °C ed alla pressione di 100 kPa.

R. $m = \dfrac{p\,V\,M}{R\,T} = \dfrac{100\ \text{kPa} \times 500\ \text{l} \times 71}{8{,}31\ (273 + 20)\ \text{K}} \approx 1460\ \text{g} \approx 1{,}46\ \text{kg}$

D. *Calcolare il volume occupato da 50 g di azoto (N_2 = 28) alla temperatura di 15 °C ed alla pressione di 1497 torr*

R. $V = \dfrac{m\,R\,T}{M\,P} = \dfrac{50\ \text{g} \times 0{,}082\ (273 + 15)\ \text{K}}{28\ \ (1497 / 760)\ \text{atm}} = 22{,}41\ \text{l}$

9.8. Calcoli sulle reazioni chimiche tra gas

D. *Quando tanto i reagenti quanto i prodotti della reazione sono gassosi e si possono considerare, approssimando, in condizioni normali (alla temperatura di 0 °C e alla pressione di 1 atm), il calcolo è immediato: per la legge di Avogadro, il rapporto stechiometrico tra le moli è anche è il rapporto stechiometrico tra i volumi.*
La reazione

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ *informa che ...*

R. ... 1 mol di N_2 + 3 mol di H_2 $\rightarrow$ 2 mol di NH_3

D. *Ma anche che, per la legge di Avogadro*

R. 1 volume di N_2 + 3 volumi di H_2 $\rightarrow$ 2 volumi di NH_3

D. *Calcolare quanti litri di ossigeno occorrono per la combustione di 300 l di gas butano (C_4H_{10}); i prodotti della reazione sono diossido di carbonio e vapor d'acqua.*

R. La reazione è $C_4H_{10} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O$, per cui, per la combustione di 300 l di butano occorrono (300 l × 6,5) = 1950 l di ossigeno.

D. *Da 25 m^3 di una miscela gassosa contenente l'80 % di acido solfidrico si vuole ottenere zolfo per combustione parziale secondo la reazione $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$. Calcolare il volume di aria necessario. L'aria contiene 1/5 di ossigeno.*

R. La miscela gassosa contiene l'80 % di 25 m^3 = 20 m^3 di H_2S; per 20 m^3 di H_2S occorrono 10 m^3 di ossigeno e quindi 5 × 10 = 50 m^3 di aria.

9.9. Calcoli sulle reazioni chimiche in cui intervengono gas

D. *Quando i gas possono essere considerati, approssimando, in condizioni normali, la massa molare del gas può essere sostituita con il volume molare.*
Calcolare quanti litri di idrogeno sono necessari per ridurre 10 g di ossido di rame secondo la reazione: $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ ($CuO = 79{,}5$).

$$\textbf{R.}\quad 10\text{ g CuO} \frac{1\text{ mol } H_2}{1\text{ mol CuO}} = 10\text{ g} \frac{22{,}4\text{ l}}{79{,}5\text{ g}} = 2{,}8\text{ l di } H_2$$

D. *In tempi lontani, i palloni aerostatici si riempivano con idrogeno prodotto sul posto da trucioli ferrosi e acido cloridrico. Calcolare i kilogrammi di trucioli ferrosi necessari per gonfiare un pallone da 400 m^3. La reazione è $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ ($Fe = 56$).*

$$\textbf{R.}\quad 400\text{ m}^3\text{ H}_2 \frac{1\text{ kmol Fe}}{1\text{ kmol H}_2} = 400\text{ m}^3 \frac{56\text{ kg}}{22{,}4\text{ m}^3} = 1000\text{ kg} = 1\text{ t di Fe}$$

D. *Quando i gas non si trovano in condizioni normali, e la precisione delle misurazioni richiede che se ne tenga conto, i calcoli sono più lunghi dei precedenti (non più complessi!). Si possono seguire due strade, calcolare il volume del gas in c.n. applicando l'equazione generale dei gas oppure calcolare la massa del gas applicando l'equazione di stato dei gas.*
Una certa quantità di una miscela contenente magnesio carbonato ($MgCO_3 = 84{,}3$) e sostanze inerti, trattata con acido solforico diluito, ha sviluppato 26 ml di diossido di carbonio ($CO_2 = 44$), misurati a 18 °C e a 98 kPa. Quanti grammi di magnesio carbonato sono presenti nella miscela? Avviene la reazione: $MgCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2$.

R. *1° metodo*. Calcolo del volume di CO_2 in condizioni normali

$$V_0 = \frac{p\,V\,T_0}{p_0\,T} = \frac{98\text{ kPa} \times 0{,}026\text{ l} \times 273\text{ K}}{101{,}3\text{ kPa}\ (273+18)\text{ K}} = 0{,}023\text{ l}_n\text{ CO}_2$$

1 mol di $MgCO_3$ sviluppa 1 mol di CO_2 ovvero 22,4 l_n per cui

$$0{,}023\ l_n\ CO_2 \ \frac{1\ mol\ MgCO_3}{22{,}4\ l_n\ CO_2} = 0{,}023\ l_n \ \frac{84{,}3\ g}{22{,}4\ l_n} = 0{,}086\ g\ MgCO_3$$

2° metodo. Calcolo della massa di CO_2.

$$m = \frac{p\,V\,M}{R\,T/} = \frac{98\ kPa \times 0{,}026\ l \times 44}{8{,}31\ (273+18)\ K} = 0{,}046\ g\ CO_2$$

1 mol di $MgCO_3$ sviluppa 1 mol di CO_2 ovvero 44 g per cui

$$0{,}046\ g\ CO_2 \ \frac{1\ mol\ MgCO_3}{1\ mol\ CO_2} = 0{,}046\ g \ \frac{84{,}3\ g}{44\ g} = 0{,}088\ g\ MgCO_3$$

9.10. Umidità di un gas

D. *L'umidità di un ambiente, alla temperatura di 24 °C, risulta essere, secondo le indicazioni di uno psicrometro, del 60 %. Significa che l'aria di quell' ambiente contiene il 60 % di vapor acqueo?*

R. Assurdo. Lo psicrometro misura l'*umidità relativa* (ψ), rapporto tra l'umidità reale di un ambiente e l' *umidità massima*, ad una determinata temperatura, moltiplicato per 100. Dai Manuali risulta che, alla temperatura di 24 °C, l'aria può contenere al massimo 21,6 g/m^3 di vapor d'acqua, per cui l'umidità assoluta del locale, a questa temperatura, è il 60 % di 21,6 g/m^3, circa 13 g/m^3.

10. STATO LIQUIDO

D. *Il termine inglese* white spirit *significa:*
a) Alcole etilico puro e quindi incolore;
b) Una bevanda alcolica incolore;
c) Ragia minerale.

R. c).

D. *I* gas liquidi *sono gassosi o sono liquidi? I* cristalli liquidi *sono solidi o sono liquidi?*

R. I *gas liquidi*, come ad esempio i GPL (gas di petrolio liquefatti) sono sostanze gassose alla pressione atmosferica ma che si possono liquefare e conservare liquidi in bombole sotto pressione. I *cristalli liquidi* sono liquidi anisotropi in cui, come nei solidi cristallini, le molecole sono orientate e non mescolate disordinatamente come nei liquidi.

10.1. Viscosità dinamica (η)

D. *Si sente talvolta affermare che l'olio di oliva è più denso dell'acqua. E' vero?*

R. No, è vero il contrario. L'errore è dovuto ovviamente alla confusione tra i concetti di densità e di viscosità. L'olio di oliva è più viscoso ma è meno denso dell'acqua.

D. *Che cosa è l'*oleum*?*
a) olio di girasole;
b) una soluzine di triossido di zolfo in acido solforico;
c) il marchio di fabbrica di un lubrificante.

R. b).

D. *Che cosa è la viscosità dinamica?*

R. E' la costante di proporzionalità η della legge di Poiseuille

$$\Delta p = \eta \frac{8\ Q\ l}{\pi\ r^4}$$

dove Δp è la differenza di pressione tra due sezioni di un tubo cilindrico affinchè un liqido possa scorrere con regime laminare, direttamente proporzionale alla portata Q e alla lunghezza l e inversamente proporzionale al raggio r del tubo. La viscosità diminuisce con l'aumentare della temperatura. Un liquido, riscaldato, diventa più fluido, cioè scorre più facilmente.

D. *Qual è l'unità di misura SI della viscosità dinamica?*

R. Risolvendo l'equazione di Poiseuille rispetto a η si ha

$$\eta = \frac{\Delta p\ \pi r^4}{8\ Q\ l} \qquad \text{e quindi} \qquad \frac{\text{Pa} \times \text{m}^4}{\text{m}^3/\text{s} \times \text{m}} = \text{Pa} \times \text{s}$$

Una unità non SI è il *poise* (P) con i suoi sottomultipli *centipoise* (cP) e *millipoise* (mP). Il *centipoise* equivale al *millipascal per secondo*.1 cP = 1 mPa·s.

Tab. 10.1. Viscosità dinamica dell'acqua a varie temperature.

°C	0	10	20	30	40	50
mPa·s	1,792	1,307	1.002	0,797	0,653	0,548

D. *Quali sono i valori della viscosità, alla temperatura ambiente,*
a) dell'acqua;
b) del sangue.

R. a) ~ 1 mPa·s ≈ 1 cP.

b) ~ 4 mPa·s (a 37°C); a 0 °C raddoppia, provocando un pericoloso rallentamento della circolazione nelle estremità.

D. *Che cosa è l'* indice di viscosità *di un lubrificante?*

R. E un numero che esprime la sua «resistenza» alle variazioni di temperatura, ricavato applicando una formula nella quale compaiono le viscosità dell'olio in esame a 100 °F e 210 °F e quelle di due oli campione a cui sono stati assegnati *I.V.* = 0 e *I.V.* = 100.

D. *Con l'invecchiamento, i vasi sanguigni perdono elasticità e si restringono per cui, diminuendo r e rimanendo costante la portata Q, la pressione del sangue: a) aumenta. b) diminuisce.*

R. a). Per la legge di Poiseuille.

D. *Durante un esercizio fisico intenso e prolungato la sudorazione provoca un aumento dell' ematocrito (la parte corpuscolata del sangue).La viscosità del sangue:*
a) aumenta;
b) diminuisce.

R. a) Per questo motivo, per riportare la viscosità ai valori normali occorre bere acqua (o meglio soluzioni saline) per compensare la disidratazione.

Tab. 10.2. Viscosità dinamica di alcuni liquidi a 20 °C.

	mPa·s		mPa·s
etere etilico	0,23	mercurio	1,5
acetone	0,33	acido solforico conc.	28
benzene	0,7	olio di oliva	84
etanolo	1,2	glicerolo	1500

D. *Nei fumetti tradotti dall'inglese compare talvolta uno strano olio di castoro. Di che olio si tratta?*

R. E' una traduzione maccheronica di *castor oil*, olio d ricino.

D. *L'olio di vetriolo è:*
a) un olio vegetale;
b) un olio incolore e trasparente come il vetro;
c) L' antico nome dell' acido solforico.

R. c).

D. *Perchè un tempo, quando venivano venduti sfusi, il vino si misurava in litri e l'olio di oliva in kilogrammi?*

R. La quantità di vino che rimane aderente al recipiente di misura è trascurabile; non lo è per liquidi viscosi come l'olio di oliva.

D. *Che cosa è la viscosità cinematica (v)?*

E' il rapporto tra la viscosità dinamica η di un liquido e la sua densità d; $\nu = \eta / d$.
L'unità di misura SI è il *metro quadrato al secondo* (m^2/s); unità fuori SI è lo *stokes* (St) con il suo sottomultiplo *centistokes* (cSt), equivalente al *micrometro quadrato al secondo* ($\mu m^2/s$).

Tab. 10.3. Viscosità cinematiche di alcuni liquidi a temperatura ambiente.

	$\mu m^2/s$		$\mu m^2/s$
acqua	~ 1	gasolio	~ 4,5
benzina	~ 0,8	lubr. per auto	~ 400
cherosene	~ 2,5	olio comb. leggero	~ 2000

10.2. Tensione superficiale (τ).

D. *Che cosa è la tensione superficiale?*

R. E' una *forza lineica*, forza F occorrente per tenere unite le labbra di un ipotetico taglio di lunghezza l sulla superficie di un liquido, a contatto con un gas

$$\tau = \frac{F}{l}$$ L'unità di misura SI è il *newton al metro* (N/m)

E' più usato è il suo sottomultiplo *millinewton al metro* (mN/m).
La tensione superficiale diminuisce con l'aumento della temperatura.

Tab. 10.4. Tensione superficiale dell'acqua a contatto con l'aria.

°C	10	20	30	40	50
mN/m	74,22	72,75	71,18	69,56	67,91

Tab. 10.5. Tensione superficiale di alcuni liquidi a 20 °C a contatto con l'aria.

	mN/m		mN/m
etere etilico	17	cloroformio	27
esano	18	benzene	29
etanolo	22	carbonio solfuro	32
acetone	23	glicerolo	62
metanolo	23	acqua	73
tetraclorometano	26	mercurio	500

D. *Che cosa sono i tensioattivi?*

R. Sono sostanze capaci di abbassare la tensione superficiale dell'acqua da oltre 70 mN/m a ~ 30 mN/m, anche in bassa concentrazione. Sono costituiti da lunghe molecole o da ioni aventi una parte idrofila e una lipofila e si classificano in *anionici, cationici, non ionici, anfoteri.* Gli idrossidi e i sali ad alta concentrazione sono invece tensioinattivi, innalzando la tensione superficiale dell'acqua in cui vengono dissolti.

D. *Tutti i detergenti contengono tensioattivi. Perchè?*

R. Perchè, abbassando la tensione superficiale dell'acqua, l'oggetto da pulire si imbibisce più facilmente e l'acqua penetra negli interstizi trascinando via lo sporco. Inoltre, gli ioni o le molecole del tensioattivo avvolgono i granelli di sporcizia impedendone la rideposizione.

D. *Hard detergent significa:*
a) detergente che elimina lo sporco più tenace;
b) detergente non biodegradabile;
c) detergente per superfici dure.

R. b).

10.3. Allotropia

D. *Che cosa sono gli allotropi?*

R. Sono forme diverse di una sostanza nello stesso stato di aggregazione, aventi proprietà diverse; così ad es. ossigeno O_2 e ozono O_3 sono allotropi.

Tab. 10.6. Alcuni dati su due allotropi del fosforo.

	fosforo bianco	*fosforo rosso*
struttura cristallina	monometrica	triclina
punto di fusione (°C)	44,1	590
densità (g/cm^3)	1,82	2,31
entalpia $H_{ta}°$ (kJ/mol)	0	- 18
infiammabilità	si infiamma spontaneamente all'aria	non si infiamma spontaneamente all'aria

11. TRASFORMAZIONI DI STATO FISICO

11.1. Sistemi omogenei ed eterogenei

D. *Lo stato fisico di un sistema è definito dal valore di certe grandezze (parametri o variabili di stato del sistema). Un sistema è omogeneo se i parametri che lo caratterizzano sono uguali in tutti i suoi punti; è eterogeneo nel caso contrario.Un sistema eterogeneo si può considerare un insieme di fasi, sistemi omogenei fisicamente distinti tra loro da superfici di separazione.*

Un sistema, omogeneo o eterogeneo, può essere costituito da una sola sostanza o da più sostanze e i parametri principali che lo definiscono sono: temperatura, pressione, volume e concentrazione. In casi particolari interessano i parametri differenza di potenziale, intensità del campo magnetico, tensione superficiale e altri Stabilire se i sistemi seguenti sono omogenei o eterogenei, indicando i componenti e le fasi:
a) Miscela di alcole e acqua in un recipiente chiuso ma non riempito completamente e privo di aria.

b) Un aperitivo contenente cubetti di ghiaccio contenuto in un recipiente chiuso ma non riempito completamente.
c) Miscela di acqua e benzina in recipiente non riempito completamente e privo di aria
d) Una miscela di vari gas.

R. a) Eterogeneo: due componenti, due fasi (liquida e vapore di acqua e alcole).
b) Eterogeneo: più componenti (acqua, alcole, aromi, coloranti) e tre fasi (solida, liquida, vapore).
c) Eterogeneo: più componenti (acqua, svariate sostanze), tre fasi (due liquide e una vapore).
d) Omogeneo: più componenti, una sola fase.

11.2. Regola delle fasi

D. *La varianza (o grado di libertà) di un sistema è il numero dei fattori variabili (temperatura, pressione, concentrazione) necessari per definire esattamente il sistema stesso. La varianza v è data dall'equazione*

$$v = n + 2 - f$$

dove n è il numero dei componenti e f il numero delle fasi (regola delle fasi di Gibbs). Quando v = 2 il sistema è bivariante; quando v = 1 è monovariante e quando v = 0 è invariante.
Per una sostanza solida, o liquida, o gassosa, n = 1 e f = 1 per cui v = 1 + 2 - 1 = 2 (bivarianza*). Ciò significa che...*

R. ... l'esistenza di una fase solida, liquida o gassosa di una sostanza è definita da *due* variabili . Così ad esempio. per una certa massa di gas, si può assegnare ad arbitrio un valore a due variabili, per esempio volume e temperatura: la terza variabile, la pressione, risulta determinata e dipendente dai due valori della temperatura e del volume e ricavabile dalla equazione di stato dei gas. In altre parole, fissati i valori della temperatura e della pressione, il volume è automaticamente determinato.

D. *Per la fase solida di una sostanza in equilibrio con la fase liquida (e per la fase liquida in equilibrio con la fase gassosa), n = 1, f = 2 per cui v = 1 + 2 - 2 = 1 (monovarianza). Ciò significa che...*

R. ... la coesistenza di due fasi in equilibrio è definita da *una* variabile. Così ad esempio, per l'acqua in equilibrio con il suo vapore (e per il ghiaccio in equilibrio con l'acqua liquida), ad ogni temperatura corrisponde un certo valore della tensione di vapore.

D. *Per le tre fasi solida, liquida e gassosa di una sostanza in equilibrio tra loro, n = 1 e f = 3 per cui v = 1 + 2 - 3 = 0 (invarianza). Ciò significa che...*

R. ... il sistema non ha nulla di arbitrario: le tre fasi possono coesistere soltanto ad una temperatura e ad una pressione che dipendono dalla natura della sostanza, (*punto triplo).*

Così ad es., per l'acqua in equilibrio con ghiaccio e con il vapore, le tre fasi possono coesistere soltanto alla temperatura di 273,16 K (0,01 °C) e alla pressione di 0,6112 kPa (4,584 torr).

D. *Calcolare la varianza di una soluzione acquosa satura di un sale, in presenza di sale sul fondo e vapore d'acqua.*

R. $n = 2$ (acqua e sale), $f = 3$ (fase solida, liquida e vapore), $v = 2 + 2 - 3 = 1$.

D. *Calcolare la varianza dei sistemi:*
a) lega di zinco e cadmio in parte fusa;.
b) miscela di acqua e benzina e loro vapori;
c) soluzione salina satura in presenza di sale indisciolto, ghiaccio e vapor d'acqua.

R. a) $v = 2 + 2 - 2 = 2$. b) $v = 2 + 2 - 2 = 2$. c) $v = 2 + 2 - 4 = 0$.

11.3. Trasformazioni di stato fisico

D. *Tabulare i nomi delle trasformazioni di stato fisico.*

R.
Trasformazioni di stato fisico.

da	*a*		*da*	*a*	
solido	liquido	*fusione*	liquido	solido	*solidificazione*
liquido	vapore	*ebollizione*	vapore	liquido	*condensazione*
solido	vapore	*sublimazione*	vapore	solido	*brinamento*

11.4. Fusione e solidificazione

D. *La fusione è la trasformazione endotermica da solido a liquido; la solidificazione la trasformazione inversa, esotermica*

solido $\rightarrow$ *liquido* $(+ \Delta H)$ *liquido* $\rightarrow$ *solido* $(- \Delta H)$

D. *Quale influenza ha la pressione sulla fusione e la solidificazione?*

R. Ha scarsa influenza. Così ad es., per il ghiaccio, una pressione di 10 atm provoca una diminuzione del punto di fusione di soli 0,0125 °C; per abbassare di 1 °C il punto di fusione del ghiaccio occorre applicare una pressione di ben 136 atm.

D. *Il punto normale di fusione (p.f. oppure t_f) è la temperatura alla quale la fase solida e la fase liquida di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 101,325 kPa (1 atm).*
Il calore di fusione (H_f) è la quantità di calore necessaria per fondere una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza solida (e restituito dalla sostanza liquida durante la solidificazione), al punto di fusione normale.

Calcolare la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare 2 kg di piombo da 20 °C a 400 °C. Il punto di fusione del piombo è 327 °C; il calore di fusione è H_f = 63 kcal/kg; i calori specifici standard c_p del piombo solido e del piombo liquido si considerino arrotondati a 0,03 kcal/kg·K.

R. Si devono sommare il calore necessario per portare il piombo da 20°C al punto di fusione, il calore di fusione e il calore necessario per portare il piombo fuso dal punto di fusione a 400 °C

$Q_1 = 0{,}03 \times 2\ (327 - 20)\ °C = 18{,}4$ kcal $Q_2 = 2\ kg \times 63\ kcal/kg = 126$ kcal
$Q_3 = 0{,}03 \times 2\ (400 - 327) = 4{,}4$ kcal $Q_{tot} = 18{,}4 + 126 + 4{,}4 = 149$ kcal

D. *Perchè il rivestimento di PTFE delle padelle antiaderenti non rammollisce quando si cuoce una bistecca?*

R. Questa domanda fu posta ad uno studente, durante un esame, da Enrico Fermi, relativamente alle padelle di rame rivestito con stagno (punto di fusione 232 °C) usate in quel tempo. Lo studente non seppe rispondere e lo scienziato spiegò: quando la bistecca frigge non bolle l'olio ma l'acqua della carne. Ciò vale anche per il PTFE, usato come rivestimento antiaderente dell' attuale pentolame, avente alta temperatura di rammollimento rispetto quelli delle altre resine sintetiche ma pur sempre inferiore alla temperatura di ebollizione degli oli commestibili.

D. *Perchè l'acido acetico anidro, liquido, è detto* acido acetico glaciale*?*

R. Perche al di sotto di 17 °C solidifica formando cristalli incolori simili al ghiaccio.

11.5. Evaporazione

D. *Le particelle che si trovano alla superficie di un liquido, e anche di un solido, hanno una maggiore libertà di movimento di quelle che si trovano all'interno e possono staccarsi lentamente dal liquido, o dal solido, passando allo stato di vapore. Il fenomeno, che avviene a qualsiasi temperatura ma che diventa più vistoso aumentando la temperatura, si chiama evaporazione*.
Quando si versa un poco di etere etilico (p.e. = 35 °C) nel cavo di una mano il liquido scompare e la mano si raffredda sensibilmente. Come si possono spiegare i due fenomeni?

R. Alla temperatura corporea l'etere etilico bolle; la sensazione di freddo è dovuta al calore sottratto dal liquido alla mano per passare allo stato di vapore.

D. *Ancor oggi, nei laboratori chimici e in cucina, è pratica comune il riscaldamento a bagnomaria. Qual è l'origine del curioso nome?*

R. Una leggenda attribuisce l'invenzione del bagnomaria ad una «Maria la profetessa», sorella di Mosè (Es. 15,20).

11.6. Ebollizione e condensazione

D. *L' ebollizione è la trasformazione endotermica da liquido a vapore e la condensazione la trasformazione inversa, esotermica*

liquido $\rightarrow$ *vapore* $(+ \Delta H)$ *vapore* $\rightarrow$ *liquido* $(- \Delta H)$

Il punto di ebollizione di un liquido si raggiunge quando la tensione di vapore del liquido riesce a vincere la pressione esterna. A differenza del punto di fusione, il punto di ebollizione di un liquido è molto influenzato dalla pressione esterna.
Il punto di ebollizione normale (p.e. o t_e*) è la temperatura alla quale la fase liquida e la fase vapore di una sostanza sono in equilibrio, alla pressione di 1 atm.*
Il calore di vaporizzazione (H_v*). è la quantità di calore necessaria per vaporizzare una quantità unitaria (1 mol o 1 kg) di sostanza liquida (e restituita dal vapore durante la condensazione), al punto di ebollizione normale.*

Tab 11.1. Tensione di vapore dell'acqua a temperature inferiori a 100 °C.

torr	17,5	55,3	149	355	760
kPa	2,67	5,33	8,00	10,66	13,33
°C	20	40	60	80	100

Tab. 11.2. Tensione di vapore dell'acqua a temperature superiori a 100 °C

atm	1,0	1,5	2.0	3,0	4,0	5,0	10,0	15,0	20,0
MPa	0,101	0,152	0,203	0,304	0,405	0,507	1,013	1,520	2,026
°C	100	111,7	120,6	133,9	144,0	152,2	180,3	198,8	213,0

Perchè l'acqua per la pasta, se osservata, non bolle mentre distogliendo lo sguardo inizia a bollire tumultuosamente?

R. La scienza non è finora riuscita a spiegare questo fenomeno.

D. *Perchè, nelle pentole a pressione, la cottura dei cibi è più rapida che in una pentola scoperta?*

R. Perchè si raggiungono temperature più alte che alla pressione atmosferica. Anche nelle macchinette casalinghe per il caffè espresso la pressione raggiunge valori tali da innalzare la temperatura dell'acqua ad oltre 120 °C.

D. *Si deve distillare del glicerolo; purtroppo, prima di raggiungere l'ebollizione (290 °C) questa sostanza subisce una decomposizione. Come si può aggirare l'ostacolo?*

D. Si può abbassare la temperatura di ebollizione operando in una apparecchiatura a pressione ridotta o, come si usa dire, «sotto vuoto». Alla pressione di 10 torr il glicerolo bolle a 162 °C senza alterarsi.

D. *La liquazione è:*
a) la trasformazione di un gas in un liquido;
b) la trasformazione di un solido in un liquido;

c) la separazione di un componente durante la solidificazione di una lega fusa.

R. c).

D. *La liquefazione del carbone è:*
a) la riduzione del carbone allo stato liquido;
b) la produzione di benzine per idrogenazione del carbone.

R. b).

11.7. Sublimazione e brinamento

D. *La maggioranza delle sostanze allo stato solido possiede bassa tensione di vapore: riscaldate, prima fondono e poi bollono. Per alcune sostanze solide, alla temperatura ambiente, la tensione di vapore è invece piuttosto alta..*
La sublimazione è la trasformazione endotermica da solido a vapore; il brinamento è il passaggio inverso, esotermico

solido $\rightarrow$ vapore ($+ \Delta H$) vapore $\rightarrow$ solido ($- \Delta H$)

D. *Perchè il ghiaccio, riscaldato, prima fonde e poi bolle?*

R. Perchè la sua tensione di vapore a bassa temperatura è debole. Di conseguenza, quando è riscaldato, il ghiaccio tende a passare prima allo stato liquido e poi allo stato di vapore.

Tab. 11.3. Tensione di vapore del ghiaccio.

°C	- 20	- 10	- 8	- 4	- 2	0
kPa	100	260	310	440	520	610
torr	0,75	1.95	2,32	3,30	3,90	4,57

Tab. 11.4. Tensione di vapore del ghiaccio secco (CO_2).

°C	- 134	- 119	- 108	- 100	- 86	- 78
kPa	0,1333	1,333	5,33	13,33	53,3	101.3
torr	1	10	40	100	400	760

D. *Perchè il ghiaccio secco, già a temperatura molto bassa, non fonde nè bolle ma passa direttamente allo stato di vapore?*

R. Perchè anche a bassa temperatura ha un'alta tensione di vapore. Di conseguenza, alla pressione atmosferica, per un aumento della temperatura, non diventa liquido ma passa direttamente allo stato di vapore, cioè sublima.

D. *Il calore di sublimazione H^0_s è la quantità di calore necessaria per sublimare una quantità unitaria di sostanza solida (e che viene restituita durante il brinamento). E' la somma del calore di fusione H^0_f e del calore di vaporizzazione H^0_v alla stessa temperatura. Cercare un esempio.*

R. Per lo iodio, il calore molare standard di fusione è 16 kJ/mol; quello di vaporizzazione è 46 kJ/mol e quello di sublimazione 16 + 46 = 62 kJ/mol.

12. SISTEMI A PIU' COMPONENTI

12.1 Sistemi eterogenei

D. In questi sistemi le fasi si possono distinguere ad occhio nudo o al microscopio. Alcuni sistemi a due o più componenti hanno nomi particolari. Tabulare le denominazioni dei sistemi eterogenei e omogenei.

R. Denominazione dei sistemi a due o più componenti.

	sistemi eterogenei	*sistemi omogenei*
solidi + solidi		soluzioni solide
solidi + liquidi	sospensioni	soluzioni
liquidi + liquidi		soluzioni
liquidi + gas		soluzioni
gas + gas	(non esistono)	miscele gassose

12.2. Soluzioni

D. *Che cosa è una soluzione?*

R. Le *soluzioni* sono sistemi omogenei che presentano una sola fase liquida; possono essere costituite da una *miscela di due o più liquidi* (es.: acqua ed etanolo), da *solidi disciolti in liquidi* (es.: acqua zuccherata) e da *gas sciolti in liquidi* (es.: acqua minerale frizzante). In una soluzione, la sostanza disciolta prende il nome di *soluto* mentre il liquido in cui è disciolto il soluto si chiama *solvente*. La solubilità di un soluto in un solvente non è illimitata: per ogni coppia solvente/soluto, ad una determinata temperatura, la soluzione non può più «accogliere» nuovo soluto: si dice allora che la soluzione è *satura*.

D. *Il vetro solubile è:*
a*) una soluzione acquosa di sodio silicato;*
b) un sale dall'aspetto vetroso.

R. a).

D. *In mancanza di acqua distillata si può usare acqua di pioggia o neve per il rabbocco delle batterie di accumulatori? a) sì; b) no.*

R. a). L'acqua di pioggia, come l'acqua distillata e l'acqua deionizzata, non contiene sali. Eppure, in un quotidiano nel 12.1.1999 si trovava: «La neve disciolta è ottima per annaffiare le piante perchè ricca di sali minerali».

D. *La concentrazione di una miscela è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di un componente e le parti (in massa o in volume) di miscela. Per le soluzioni,*

è il rapporto esistente tra le parti (in massa o in volume) di soluto e le parti (in massa o in volume) di soluzione, o di solvente.
Sull'etichetta di un farmaco appare la scritta: «100 g di soluzione contengono 3,65 g di principio attivo».

R. Dato inequivocabile.

D. *Un flacone di alcole denaturato porta sull'etichetta: «Contiene il 90 % di etanolo». Ciò significa che*
a) 100 g del prodotto contengono 90 g di etanolo?
b) 100 ml del prodotto contengono 90 g di etanolo?
c) 100 ml del prodotto contengono 90 ml di etanolo?
d) 100 g del prodotto contengono 90 ml di etanolo?

R. Il dato fornito dall'etichetta è incompleto. Tuttavia, secondo il DL 27.11.1992 n. 109, la concentrazione delle soluzioni idroalcoliche si esprime in percento V/V, cioè volumi di etanolo presenti in 100 volumi di soluzione. Quindi la risposta esatta è c).

Tab. 12.1. Concentrazione delle soluzioni (definizioni).(*)

		soluto	*solvente*	*soluzione*
percento in massa	% m/m	g		100 g
percento di solvente	% s	g	100 g	
percento in volume m/V	% m/V	g		100 ml
percento in volume V/V	% V/V	ml		100 ml
grammi al litro	g/l	g		1000 ml
parti per milione	ppm	mg		1000 ml
parti per billion	ppb	μg		1000 ml
parti per trillion	ppt	ng		1000 ml
molarità tradizionale	mol/l	mol		1000 ml
molarità SI	mol/m^3	mol		1000 l
osmolarità	osm/l	osm		1000 ml
molalità	mol/kg solv.	mol	1 kg	
normalità	eq/l	eq		1000 ml
concentrazione catalitica	kat/l	kat		1000 ml
frazione molare	x	mol		moli totali
libbra al gallone	lb/gal	lb		1 gal
libbra al pollice cubo	lb/in^3	lb		1 in^3
libbra al piede cubo	lb/ft^3	lb		1 ft^3
oncia al gallone	oz/gal_{USA}	oz		1 gal_{USA}

(*) Soltanto le concentrazioni espresse in massa (% m/m, frazione molare, % s, molalità) non dipendono dalla temperatura.

12.3. Percento in massa

D. *Il percento in massa (% m/m) è la concentrazione di una miscela espressa in parti in massa di un componente presenti in 100 parti in massa della miscela; per una soluzione, sono le parti in massa di un soluto presenti in 100 parti in massa della soluzione. Si esprime di solito in grammi del componente contenuti in 100 g di soluzione.*

Una soluzione contiene il 30 % m/m di soluto. Ciò significa che:
a) 100 g di soluzione contengono 30 g di soluto?
b) 30 g di soluto sono stati mescolati con 100 g di solvente?
c) 30 g di soluto sono stati mescolati con 70 g di solvente?

R. a) c).

D. *In 20 g di acqua si sciolgono 5,7 g di un sale. La concentrazione del sale, espressa in percento in massa, è:*
a) 22,2 % m/m.
b) 28,5 % m/m.

R. a). Perché

$$100 \text{ g soluzione} \ \frac{5{,}7 \text{ g soluto}}{(20 + 5{,}7) \text{ g soluzione}} = 22{,}2 \text{ \% m/m}$$

D. *Si esprimono in percento in massa l' umidità e il residuo secco. La prima è la percentuale in massa di acqua di imbibizione presente in una sostanza o in un materiale; il secondo è la percentuale in massa di sostanza solida che rimane dopo l'eliminazione dell'acqua di imbibizione***.**
In un recipiente avente la massa di 30,5 g si introduce un materiale umido: la massa sale a 40,6 g. Dopo allontanamento dell'acqua (nelle condizioni stabilite dal metodo di analisi, variabile da un materiale all'altro) la massa scende a 38,3 g. Calcolare l'umidità e il residuo secco.

R. 40,6 - 30,5 = 10,1 g (materiale umido) 38,3 - 30,5 = 7,8 g (materiale secco)
100 g × 7,8 g / 10,1 g = 77,2 % (residuo secco)
100 - 77,2 = 22,8 % (umidità)

D. *In una «cartella colori» tre campioni di cotone risultano tinti rispettivamente allo 0,5 %, all'1 % e al 2 %. Di che percentuale si tratta?*

R. Del *percento sulla merce*, cioè parti in massa di un colorante, o altro prodotto chimico, riferiti a 100 parti in massa del materiale da tingere, candeggiare, ecc.

12.4. Percento in volume m/V

D. *Il percento in volume m/V (% m/V) è la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in grammi di un soluto contenuti in 100 ml di soluzione.*
Sull'etichetta di un collirio appare la scritta: «100 ml di soluzione contengono 0,08 g di nafazolina». Ciò significa che...

R. ... la concentrazione è 0,08 % m/V di nafazolina.

D. *Il referto di un'analisi del sangue riporta il seguente valore: «emoglobina, 14,8 grammi al decilitro». Il campione analizzato contiene il ...*

R. ... 14,8 % m/V di emoglobina essendo 1 dl = 100 ml.

D. *Per preparare 100 g di una soluzione acquosa al 20 % m/m di zucchero:*
a) si sciolgono 20 g di zucchero in 100 g di acqua;
b) si sciolgono 20 g di zucchero in 80 g di acqua;

R. b).

D. *Per preparare 100 ml di soluzione acquosa al 20 % m/V di zucchero:*
a) si sciolgono 20 g di zucchero in 100 ml di acqua;
b) si sciolgono 20 g di zucchero in 80 ml di acqua.
c) si sciolgono 20 g di zucchero in poca acqua e si diluisce la soluzione con acqua fino a raggiungere il volume di 100 ml, operando in un matraccio tarato.

R. c).

D. *Per calcolare la concentrazione in % m/m conoscendo la concentrazione in % m/V, e viceversa, si deve conoscere la densità d della soluzione.*
Una soluzione al 32,5 % m/V di soluto ha densità d = 1,3; calcolare la percentuale in massa m/m.

R. Il % m/m si ottiene dividendo il % m/V per la densità della soluzione per cui

$$\frac{32,5}{1,3} = 25 \text{ \% m/m}$$

D. *Calcolare il percento in volume m/V di una soluzione acquosa al 60 % m/m di soluto, avente d = 1,6.*

R. 60 × 1,6 = 96 % m/V.

12.5. Grammi al litro, parti per milione, parti per billion, parti per trillion

D. *I grammi al litro (g/l), le parti per milione (ppm), le parti per billion (ppb) e le parti per trillion (ppt) sono rispettivamente i grammi, i milligrammi, i microgrammi e i nanogrammi di un soluto contenuti in 1 l (1000 ml) di soluzione.*
15 g di un sale si introducono in un matraccio tarato da 250 ml, si sciolgono in poca acqua e si aggiunge ancora tanta acqua fino al segno di riferimento sul collo.
Calcolare la concentrazione in % m/V, g/l, ppm, ppb e ppt.

R. 15 / 2,5 = 6 % m/V soluto. In 100 ml di soluzione sono contenuti 6 g di soluto e in 1000 ml di soluzione 6 × 10 = 60 g di soluto. La soluzione contiene perciò 60 g/l ; $60 \cdot 10^3$ mg/l (ppm); $60 \cdot 10^6$ μg/l (ppb); $60 \cdot 10^9$ ng/l (ppt) di soluto.

D. *0,6 g di sodio cloruro si sciolgono in 5 l di acqua. Calcolare la concentrazione in g/l, ppm, ppb, % m/V e % m/m.*

R. Considerata la forte diluizione, si può ritenere che 0,6 g siano presenti in 5 l di soluzione per cui la soluzione contiene 0,6/5 = 0,12 g/l, ovvero $0,12 \cdot 10^3$ ppm ovvero $0,12 \cdot 10^6$ ppb di sodio cloruro. Il percento in volume è 0,12/10 = 0,012 % m/V e coincide con il % m/m essendo praticamente $d = 1$.

D. *Una soluzione di sodio idrossido contiene 372 g/l di NaOH e la sua densità è d = 1,3 g/ml. Calcolare il percento in massa.*

$$\textbf{R.}\ \frac{372 \text{ g/l}}{10 \times 1,3} = 28,6 \text{ \% m/m}$$

D. *Una soluzione contiene 5,2 l/ft^3 di soluto. Trovare la concentrazione in grammi al litro (1 lb = 0,45 kg; 1 ft^3 = 28,3 l).*

$$\textbf{R.}\ 5,2\ \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}\ \frac{0,45 \text{ kg}}{1 \text{ lb}}\ \frac{1 \text{ ft}^3}{28,3 \text{ l}} = 0,083 \text{ kg/l} = 83 \text{ g/l}.$$

D. *Che cosa è l'alcolemia?*

R. E' la concentrazione dell'etanolo nel sangue.

Per chi guida un veicolo sono previste sanzioni progressivamente più pesanti (DL 30.07.2007), corrispondenti ai seguenti tassi alcolemici:

g/l	ammenda, €	sospensione patente, mesi	arresto, mesi	sequestro e/o confisca veicolo
0,5 ÷ 0,8	500 ÷ 2000	3 ÷ 6		
0,8 ÷ 1,5	800 ÷ 3200	6 ÷ 12	fino a 6	
> 1,5	1500 ÷ 6000	12 ÷ 24	6 ÷ 12	si

12.6. Molarità

D. *Una soluzione si definisce molare (simb.M o mol/l) quando in 1 l di essa è presente 1 mol di un soluto, o un suo multiplo o sottomultiplo. Le più usate sono le soluzioni 2M (2 mol/l); M (1 mol/l);1/2 M (0,5 mol/l); 1/10 M (0,1 mol/l).*

Per le soluzioni diluite la molarità si esprime anche in millimoli al litro (1 mmol/l = 10^{-3} mol/l), micromoli al litro (1 μmol/l = 10^{-6} mol/l) e nanomoli al litro (1 nmol/l = 10^{-9} mol/l).

La massa di 1 mol di sodio idrossido è 40 g. Calcolare la concentrazione in g/l e in % m/V di una sua soluzione decimolare.

R. 4 g/l e 0,4 % m/V

D. *Calcolare la molarità di una soluzione contenente 4,6 ppm di ione nitrito; 1 mol di ione nitrito ha la massa di 46 g.*

R. 4,6 mg/l = 0,0046 g/l 0,0046 / 46 = 10^{-4} mol/l

D. *Nell'analisi di un campione di emosiero la concentrazione del colesterolo è risultata 170 milligrammi al decilitro. Esprimere la concentrazione in millimoli al litro. La massa di 1 mol di colesterolo è 387 g.*

R. 170 mg/dl = 1700 mg/l = 1,7 g/l 1,7 / 387 = 0,0044 mol/l = 4,4 mmol/l

D. *Trovare quali concentrazioni devono possedere una soluzione di HCl ed una di NaOH affinchè un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un eguale volume di idrossido (HCl + NaOH $\rightarrow$ NaCl + H_2O).*

R. Il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1:1 per cui la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità, cioè sono entrambe molari, entrambe decimolari, entrambe doppiomolari, ecc.

D. *Trovare quale concentrazioni devono possedere una soluzione acquosa di acido solforico ed una di sodio idrossido affinchè un volume di acido richieda, per la neutralizzazione, un ugual volume di idrossido (H_2SO_4 + 2NaOH $\rightarrow$ Na_2SO_4 + H_2O).*

R. Il rapporto stechiometrico H_2SO_4 : NaOH è 2:1 per cui l'acido deve essere 1M se l'idrossido è 2M; l'acido deve essere 0,5 M se l'idrossido è 1 M, ecc.

12.7. Percento in volume V/V

D. *Il percento in volume V/V (% V/V) è la concentrazione di una soluzione espressa in parti in volume di soluto presente in 100 parti in volume di soluzione. Si esprime di solito in millilitri di un soluto contenuti in 100 ml di soluzione.*
Il grado alcolico delle bevande alcoliche è la percentuale V/V di etanolo, alla temperatura di 20 °C.
300 ml di etanolo si mescolano con 24 ml di acqua. Calcolare la concentrazione in % V/V di etanolo.

$$\text{R. } 100 \text{ ml soluz.} \frac{300 \text{ ml etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 92{,}6 \text{ \% V/V.}$$

N.B. Non sempre, in chimica, 1 + 1 = 2. I calcoli precedenti sono approssimativi perchè i volumi dei liquidi mescolati spesso non sono additivi: durante la miscelazione può verificarsi una contrazione di volume, che dipende dalla natura dei liquidi e dalla temperatura**.** Così ad esempio, per la coppia etanolo-acqua, a 20 ºC, mescolando 48 volumi di acqua con 52 volumi di etanolo non si ottengono 100 volumi di

soluzione ma soltanto 96,3 volumi, con una contrazione di volume del 3,7 %. I Manuali riportano dettagliate tabelle di conversione.

D. *Calcolare la concentrazione dell' etanolo, in % m/V e in % m/m, della soluzione idroalcolica dell'esempio precedente. La densità dell'etanolo è d = 0,79 g/ml; la densità della soluzione è d = 0,82 g/ml. Si ricordi che m = d × V.*

R. 300 ml × 0,79 = 237 g di etanolo
(300 + 24) ml × 0,82 = 266 g di soluzione

$$100 \text{ ml soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{(300 + 24) \text{ ml soluz.}} = 73{,}1 \text{ \% m/V etanolo}$$

$$100 \text{ g soluz.} \frac{237 \text{ g etanolo}}{266 \text{ g soluz.}} = 89{,}1 \text{ \% m/m etanolo}$$

12.8. Percento di solvente

D. *Il percento di solvente (% s) è la concentrazione di una soluzione espressa in parti in massa di un soluto mescolati con 100 parti in massa di solvente.*
Una soluzione contiene il 22,2 % m/m di soluto. Calcolare la concentrazione in percento di solvente.

R. $$100 \text{ g solvente} \frac{22{,}2 \text{ g soluto}}{(100 - 22{,}2) \text{ g solvente}} = 28{,}5 \text{ \% s}$$

12.9. Molalità

D. *Una soluzione si definisce molale (simboli m o mol/kg solv.) quando in 1 kg di solvente è dissolta 1 mol di un soluto.*
La molalità di una soluzione acquosa rappresenta:
a) Il numero di moli presenti in 1 dm^3 di soluzione;
b) Il numero di moli disciolte in 1 dm^3 di acqua.

R. b). (1 dm^3 di acqua pesa 1 kg).

D. *La massa di 1 mol di sodio cloruro è 58,5 g. Una soluzione acquosa 0,1 m (decimolale) di sodio cloruro si ottiene mescolando...*

R. ... 5,85 g di NaCl con 1000 g di acqua.

D. *Calcolare la molalità di una soluzione acquosa contenente 241 g/l di acido solforico avente d = 1,15 g/ml. 1 mol di acido solforico ha la massa di 98 g.*

R. 241 g / 98 = 2,46 mol H_2SO_4 1 l × 1,15 = 1,15 kg soluzione

$$1 \text{ kg } H_2O \ \frac{2{,}46 \text{ mol } H_2SO_4}{(1{,}15 - 0{,}241) \text{ kg } H_2O} = 2{,}7 \text{ mol/kg } H_2SO_4$$

D. *33,1 g di acido solforico (M = 98) sono mescolati con 100 g di acqua ottenendo una soluzione avente d = 1,18. Calcolare le concentrazioni in percento in massa, percento in volume m/V, grammi al litro, la molarità e la molalità.*

R. 24,9 % m/m 29,3 % m/V 293 g/l 3 M 3,4 mol/kg

Tab. 12.2. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (1).

	% m/m	**% m/V**	**g/l**	**ppm**	**mol/l**
% m/m	1	d	10 d	10^4 d	10 d / M
% m/V	1 / d	1	10	10^4	10 / M
g/l	10^{-1} / d	10^{-1}	1	10^3	1 / M
ppm	10^{-4} / d	10^{-4}	10^{-3}	1	10^{-3} / M
mol/l	10^{-1} M / d	10^{-1} M	M	10^3 M	1

% m/m, percento in massa; **% m/V**, percento in volume m/V; **g/l**, grammi al litro; **ppm**, parti per milione; **mol/l**, molarità tradizionale; **d**, massa volumica della soluzione in g/cm^3; **M**, massa formale del soluto.

Tab. 12.3. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (2).

	mol/kg	**% s**
mol/kg	1	M / 10
% s	10 / M	1

mol/kg, molalità; **% s**, percento di solvente; **M**, massa formale del soluto.

Tab.12.4. Concentrazione delle soluzioni: fattori di conversione (3).

	% m/V	**% V/V**
% m/V	1	1/D
% V/V	D	1

% m/V, percento in volume m/V; **% V/V**, percento in volume V/V; **D**, massa volumica *del soluto* in g/cm^3.

D. *La durezza di un' acqua, insieme di sali di calcio e magnesio, titola dodici gradi francesi (°F, grammi di $CaCO_3$ in 100 l di acqua). Esprimerla in gradi tedeschi (°dH, grammi di CaO in 100 l di acqua) e in gradi britannici (°UK, grammi di $CaCO_3$ in 70 l di acqua).*

R. $12 \text{ g } CaCO_3 \ \frac{CaO}{CaCO_3} = \frac{56}{100 \text{ l}} = 6{,}7 \text{ dH°}$

$$12 \text{ g } CaCO_3 \ \frac{70 \text{ l}}{100 \text{ l}} = 8{,}4 \text{ °UK}$$

12.10. Frazione molare

D. *La frazione molare (x) è il rapporto tra le moli n di un componente e le moli totali Σ n di una miscela di sostanze. In una miscela di sostanze A, B, C, ... indicando con n_A, n_B, n_C, ... il numero di moli dei componenti e con Σn le moli totali ($\Sigma n = n_A + n_B + n_C$ +...), le frazioni molari sono*

$$x_A = \frac{n_A}{\Sigma n} \qquad x_B = \frac{n_B}{\Sigma n} \qquad x_C = \frac{n_C}{\Sigma n} \qquad \ldots$$

Una miscela gassosa contiene 19,8 g di diossido di carbonio (M = 44), 40 g di ossigeno (M = 32) e 24 g di metano (M = 16). Calcolare la frazione molare del metano.

R. 19,8 / 44 = 0,45 mol CO_2 40 / 32 = 1,25 mol O_2 24 / 16 = 1,5 mol CH_4

$$x_{metano} = \frac{1,5}{0,45 + 1,25 + 1,5} = 0,47$$

12.11. Diluizione

D. *Diluire significa aggiungere solvente ad una soluzione per abbassarne la concentrazione. Alcuni prodotti chimici si trovano in commercio in soluzione acquosa concentrata che spesso è necessario diluire. I più importanti sono:*

	d	**% m/m**
acido cloridrico conc.	1,175 ÷ 1,190	35 ÷ 38
acido nitrico conc.	1,384 ÷ 1,416	63 ÷ 70
acido solforico conc.	1,834 ÷ 1,837	95 ÷ 97
ammoniaca conc.	0,883 ÷ 0,899	~ 32

Perchè nei laboratori la diluizione dell'acido solforico conc. va eseguita in una capsula di porcellana, proteggendo il viso, ***versando a poco a poco l'acido nell'acqua****, agitando lentamente (e non l'acqua nell' acido)?*

R. Perchè avviene una forte reazione esotermica formandosi degli idrati. Versando acqua nell'acido la temperatura salirebbe rapidamente, accompagnata da spruzzi fortemente corrosivi.

D. *Quando un volume V_1 di una soluzione concentrata a concentrazione c_1 viene diluito ad un volume V_2, la concentrazione diminuisce proporzionalmente a c_2; i volumi sono inversamente proporzionali alle concentrazioni*

$$V_1 : V_2 = c_2 : c_1$$

Nei calcoli, le concentrazioni devono essere espresse «in volume» (% m/V, %V/V, g/l, mol/l, eq/l).
Calcolare quanti millilitri di una soluzione acquosa al 30 % m/V di una sostanza si devono diluire con il solvente per preparare 250 ml di soluzione al 15 % m/V.

R. Poichè la concentrazione deve essere ridotta alla metà, si mescolano 125 ml di soluzione concentrata con 125 ml di acqua.

D. *Calcolare quanti millilitri di una soluzione acquosa contenente 397 g/l di soluto occorre diluire con acqua per preparare 500 ml di soluzione contenente 103 g/l di soluto.*

R. Ponendo $V_1 = x$ ml $V_2 = 500$ ml $c_1 = 397$ g/l $c_2 = 103$ g/l

$x : 500 = 103 : 397$ $x = 130$ ml di soluzione conc.

Si diluiscono con acqua 130 ml di soluzione concentrata fino a raggiungere il volume di 500 ml.

D. *Calcolare quanti litri di acqua si devono aggiungere a 50 l di una soluzione al 30 % m/V per abbassare la concentrazione a 20 g/l.*

R. Indicando con x il volume di acqua richiesto, la proporzione precedente, poichè $V_2 = (V_1 + x)$ diventa

$V_1 : (V_1 + x) = c_1 : c_1$

$V_1 = 50$ $c_1 =$ 30 % m/V $c_2 = 2$ % m/V

$50 : (50 + x) = 2 : 30$ x = 700 l di acqua

12.12. Miscela di due soluzioni

D. *Quando si mescola un volume V_1 di soluzione avente concentrazione c_1 con un volume V_2 di una seconda soluzione avente concentrazione c_2, si ottiene un volume $V_3 = (V_1 + V_2)$ avente concentrazione c_3 intermedia tra c_1 e c_2. Esprimendo le concentrazioni in grammi, o in moli, presenti in un volume unitario, si ha:*

$V_1 c_1 + V_2 c_2 = (V_1 + V_2) c_3$

Calcolare quanti millilitri di soluzione al 40 % m/V e quanti millilitri di soluzione al 2 % m/V occorre mescolare per ottenere 800 ml di soluzione al 15 % m/V.

R. $V_1 = x$ $V_2 = (800 - x)$ $V_3 = 800$ ml $c_1 = 0{,}4$ g/ml
$c_2 = 0{,}02$ g/ml $c_3 = 0{,}15$ g/ml

$(x \times 0{,}4) + (800 - x)\ 0{,}02 = 800 \times 0{,}15$ x ≈ 275 ml al 40 %
800 - 275 ≈ 525 ml al 2 %

D. *In un impianto di candeggio, 100 l di acqua ossigenata al 3 % m/V si riducono a 70 l e la concentrazione di H_2O_2 scende a 1,6 % m/V. Calcolare quanti litri di acqua ossigenata al 36 % m/V si devono aggiungere ai 70 l di soluzione esausta per riportare la concentrazione al 3 % m/V.*

R . $V_1 = 70$ l $c_1 = 1{,}6$ % m/V 1 l contiene 16 g di H_2O_2
$V_2 = x$ l $c_2 = 36$ % m/V 1 l contiene 360 g di H_2O_2
$V_3 = (70 + x)$ l $c_3 = 3$ % m/V 1 l contiene 30 g di H_2O_2

$(70 \times 16) + (x \times 360) = (70 + x)\ 30$ x = 3 l di H_2O_2 al 36 % m/V

12.13. Rapporto volumetrico

D. *Quando una soluzione si prepara per diluizione di una soluzione concentrata con il solvente, la sua concentrazione si esprime anche come rapporto volume soluzione concentrata / volume solvente*
L'acido cloridrico diluito 1:5 della FU si ottiene mescolando:
a) 1 vol.di acido cloridrico conc. (438 g/l) con 5 vol. di acqua;
b) 1 vol.di acido cloridrico conc. (438 g/l) con 4 vol. di acqua.

R. a).

D. *Calcolare la concentrazione in grammi al litro dell'acido cloridrico FU 1:5.*

$$\textbf{R.}\quad 1\text{ l}\ \frac{438\text{ g/l}}{(1+5)\text{ l}} = 73\text{ g/l}$$

D. *Alcuni AA. intendono il rapporto volumetrico come rapporto volume soluzione concentrata / volume soluzione diluita e ciò crea confusione. Della differenza tra le due interpretazioni si è occupato persino il J. of Chemical Education (10/1981). Calcolare la concentrazione dell'acido cloridrico 1:5 FU se fosse preparato mescolando 1 volume di soluzione concentrata con 4 volumi di acqua.*

$$\textbf{R.}\quad 1\text{ l}\ \frac{438\text{ g/l}}{(1+4)\text{ l}} = 87{,}6\text{ g/l}$$

12.14. Reazioni in cui sono coinvolte soluzioni

D. *Quando in una reazione chimica un reagente è in soluzione, può essere richiesta, o data, la massa o il volume della soluzione. Calcolare quanti millilitri di acido solforico ($H_2SO_4 = 98$) al 15 % m/V occorrono per attaccare 50 g di zinco ($Zn = 65$). ($Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$).*

$$\textbf{R.}\quad 50\text{ g Zn}\ \frac{1\text{ mol } H_2SO_4}{1\text{ mol Zn}} = 50\text{ g}\ \frac{98\text{ g}}{65\text{ g}} = 75\text{ g } H_2SO_4$$

$$75\text{ g}\ \frac{100\text{ ml}}{15\text{ g}} = 500\text{ ml } H_2SO_4 \text{ al } 15\text{ \% m/V}$$

D. *Calcolare quanti grammi di ossido di calcio si possono discioglere in 400 ml di acido cloridrico al 42,4 % m/V. ($CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$).*

R. $400 \text{ ml} \dfrac{42{,}4 \text{ g}}{100 \text{ ml}} = 169{,}8 \text{ g HCl}$

$169{,}8 \text{ g HCl} \dfrac{1 \text{ mol CaO}}{2 \text{ mol HCl}} = 169{,}8 \text{ g} \dfrac{56 \text{ g}}{(2 \times 36{,}5) \text{ g}} = 130 \text{ g CaO}$

D. *200 ml di acido solforico al 20 % m/m (d = 1,14; M = 98) si trattano con alluminio. Calcolare il volume di idrogeno in c.n. sviluppato.($2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H)_2$.*

R. In 100 ml di acido solforico dil. vi sono $(20 \times 1{,}14) = 22{,}8$ g di acido quindi in 200 ml ve ne sono $22{,}8 \times 2 = 45{,}6$ g, per cui

$45{,}6 \text{ g } H_2SO_4 \dfrac{1 \text{ mol } H_2}{1 \text{ mol } H_2SO_4} = 45{,}6 \text{ g} \dfrac{22{,}4 \text{ l}_n}{98 \text{ g}} = 10{,}4 \text{ l}_n \text{ } H_2$

D. *La concentrazione dell'acqua ossigenata (soluzione acquosa di perossido di idrogeno H_2O_2; M = 34) si esprime anche in «volumi di ossigeno», l_n di ossigeno sviluppati da 1 l di soluzione. Calcolare la concentrazione in grammi al litro di H_2O_2 di un'acqua ossigenata a 10,6 volumi di ossigeno ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0{,}5O_2$).*

R. $10{,}6 \text{ l} \dfrac{1 \text{ mol } H_2O_2}{0{,}5 \text{ mol } O_2} = 10{,}6 \text{ l} \dfrac{34 \text{ g}}{11{,}2 \text{ l}_n} = 32{,}2 \text{ g } H_2O_2$ in 1 l di soluzione

D. *Calcolare i millilitri di soluzione M di argento nitrato che reagiscono con 25 ml di soluzione M di potassio fosfato ($K_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 3KNO_3$).*

R. Poichè il rapporto $K_3PO_4 : AgNO_3$ è 1:3 e ciascuna delle due soluzioni contiene 1 mol/l di reagenti, 25 ml di potassio fosfato M richiedono $25 \times 3 = 75$ ml di argento nitrato M.

12.15. Solubilità

D. *La solubilità (S) è la massima quantità possibile di una sostanza che può rimanere disciolta in un solvente, ad una determinata temperatura. In altre parole, la solubilità di una sostanza è la concentrazione della sua soluzione satura in un determinato solvente ad una determinata temperatura.*
La solubilità in acqua del magnesio solfato, a 20 °C, è S = 26,2 % s. Ciò significa che, a questa temperatura, ...

R. ... in 100 g di acqua si possono disciogliere *al massimo* 26,2 g di magnesio solfato. In altre parole, la concentrazione della soluzione acquosa satura a 20 °C di magnesio solfato è del 26,2 % s.

Tab.12.7. Solubilità di tre sali in acqua (% m/m).

°C	0	30	60	90
potassio nitrato	11,6	31,5	52,5	67,1
calcio ossalato	5	2	1	
sodio cloruro	26,3	26,5	27,1	27,8

12.16. Entalpia molare di dissoluzione

D. *L' entalpia molare di dissoluzione è' la variazione di entalpia che si manifesta durante la dissoluzione di 1 mol di sostanza in un determinato numero di moli di solvente, ad una certa temperatura. L'entalpia di dissoluzione è la somma algebrica di due effetti contrapposti: la rottura dei legami tra le particelle del soluto (endotermica, ΔH positiva) e la formazione di nuovi legami tra solvente e soluto (esotermica, ΔH negativa, detta entalpia di solvatazione). Nella dissoluzione di un solido molecolare, poichè l'entalpia di solvatazione è in genere inferiore, in valore assoluto, all'entalpia di legame, piuttosto bassa, prevale l'effetto della seconda e la dissoluzione è endotermica.*
Per un solido ionico, quando l'entalpia di solvatazione è inferiore in valore assoluto all' entalpia di legame la dissoluzione è endotermica (+ ΔH).
10 g di ammonio cloruro (NH_4Cl = 53,5) si sciolgono in 233 g di acqua, operando in un dewar; non potendo assorbire calore dall'intorno il sistema si raffredda e la temperatura si abbassa di 2,8 °C. Calcolare l'entalpia molare di dissoluzione, positiva, in kJ/mol. Si consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua (4,18 J/g·K).

R. $\Delta H = c\ m\ \Delta T$ = 4,18 J/g·K × 243 g × 2,8 K = 2844 J = 2,8 kJ per 10 g di sale = 0,28 kJ per 1 g di sale = 0,28 × 53,5 = 15 kJ per 1 mol di sale.

D. *20 g di ammonio nitrato (M = 80) si sciolgono adiabaticamente in 180 g di acqua; il calore specifico della soluzione è 3,76 J/g·K e l'entalpia di dissoluzione, positiva, è 26,7 kJ/mol. Calcolare l'abbassamento della temperatura.*

R. 26 700 J/mol / 80 = 333,7 J/g × 20 g = 6 675 J assorbiti da 20 g del sale

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{c\ m} = \frac{6\,675\ \text{J}}{3{,}76\ \text{J/g·K} \times 200\ \text{g}} \approx 9\ ^\circ\text{C}$$

D. *Quando l'entalpia di solvatazione è superiore in valore assoluto all' entalpia di legame, la dissoluzione è esotermica (- ΔH). Quando il solvente è l'acqua ciò si verifica per varie cause quali la dissociazione elettrolitica di un sale, la ionizzazione di un acido e di una base, la formazione di idrati.*

10 g di sodio idrossido (M = 40) si sciolgono in 250 g di acqua operando in un dewar. Non potendo cedere calore all'intorno il sistema si riscalda e la temperatura si innalza di 9,7 °C. Calcolare l'entalpia molare di dissoluzione, negativa, in kJ/mol. Si consideri il calore specifico della soluzione uguale a quello dell'acqua (4,18 kJ/g· K).

R. $\Delta H = c\ m\ \Delta T =$ 4,18 J/g·K × 260 g × 9,7 K = 10 542 J = 10,5 kJ per 10 g = 1,05 kJ per 1 g = 1,05 × 40 = - 42 kJ/mol.

12.17. Entalpia di dissoluzione e solubilità

D. *«Quando si verifica una variazione di uno dei fattori che influenzano un sistema in equilibrio, il sistema reagisce subendo una trasformazione che tende ad annullare la variazione e ripristinare l'equilibrio stesso» (legge di Le Chatelier). Quindi, per le sostanze la cui dissoluzione è endotermica, la solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura. Per le sostanze la cui dissoluzione è esotermica, la solubilità diminuisce con l'aumentare della temperatura. Per le sostanze che, come NaCl, sciogliendosi in acqua acquistano o cedono quantità di calore trascurabili, la solubilità varia pochissimo con il variare della temperatura.*
L'esperienza quotidiana sembra invece dimostrare che il sale da cucina è più solubile in acqua calda che in acqua fredda. a) vero; b) Falso.

D. b). La solubilità in acqua del sodio cloruro è invece praticamente indipendente dalla temperatura; a caldo, però, la dissoluzione è *più veloce*.

12.18. Cristallizzazione

D. *Quando si raffredda, da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 una soluzione satura di un composto la cui solubilità aumenta con l'aumentare della temperatura, parte del soluto si separa sotto forma di cristalli Il rendimento, o resa, di una cristallizzazione, dipende dallo scarto tra le solubilità alle due temperature t_1 e t_2 ed è il rapporto, espresso in percentuale, tra la massa dei cristalli ottenuti e la massa di cristalli disciolti.*
La solubilità in acqua del piombo nitrato, a 100 °C, è S = 56,0 % s mentre a 20 °C è S = 34,3 % s. Calcolare la resa teorica della cristallizzazione di una soluzione di piombo nitrato satura a 100 °C quando viene raffreddata a 20 °C.

$$\textbf{R.}\ 100\ \frac{56,0 - 34,3}{56,0} = 38,7\ \%$$

12.19. Solubilità dei gas nei liquidi

D. *La solubilità di un gas in un liquido si può esprimere in moli, o in grammi, o in litri di gas in c.n., disciolti in 1 l di solvente, alla pressione totale di 1 atm (comprendente la tensione del vapore del solvente), o alla pressione parziale (→ 12.21) del gas di 1 atm. La dissoluzione di un gas in un liquido è sempre esotermica: le molecole del gas non*

richiedono energia per la loro separazione per cui prevale l'entalpia di solvatazione. Per la legge di Le Chatelier, la solubilità di un gas in un liquido diminuisce con l'aumentare della temperatura.
La solubilità dell'ossigeno in acqua, a 20 °C ed alla pressione parziale di 760 torr, è 0,031 litri c.n. al litro di acqua. Calcolare la solubilità alla pressione totale di 1 atm; la tensione del vapore d'acqua, a 20 °C, è 17,5 torr.

R. La pressione parziale dell'ossigeno è 760 - 17,5 = 742,5 torr per cui il valore sarà inferiore: 742,5 torr × 0,031 l_n / 760 torr = 0,0303 l_n .

Tab. 12.8. Solubilità di alcuni gas in ac*qua* (20°C, 1 atm tot.).

	N_2	H_2	CO	O_2	CO_2	Cl_2	H_2S
mmol/l	0,69	0,82	1,04	1,38	38,8	103	115

Tab. 12.9. Solubilità dell'acido solfidrico in acqua a varie temperature (pressione totale 1 atm).

°C	0	20	25	40	60	80
g/l	7,07	3,85	3,38	2,36	1,48	0,77

12.20. Ripartizione

D. *Quando si dibatte una soluzione di una sostanza in un determinato solvente con un secondo solvente immiscibile con il primo, la sostanza si riparte tra i due solventi. «Il rapporto tra le concentrazioni della sostanza nei due solventi si chiama coefficiente di ripartizione ed è una costante che dipende soltanto dalla temperatura» (principio di ripartizione di Nernst).*
Lo iodio (molecola I_2 apolare) è molto più solubile nei solventi apolari che in acqua. A 20 °C , il coefficiente di ripartizione dello iodio tra tetracloruro di carbonio e acqua è 85. Ciò significa che, a questa temperatura, …

R. … lo iodio è ottantacinque volte più solubile in tetracloruro di carbonio che in acqua.

D. *Da una soluzione di una sostanza in un solvente in cui è poco solubile si può trasferire buona parte della sostanza in un secondo solvente, non miscibile con il primo, in cui la sostanza è più solubile. Questo procedimento prende il nome di estrazione con solvente. Il coefficiente di ripartizione dello iodio tra cloroformio e acqua, a 20 °C, è $c_{clor} / c_{aq} = 130$. Da una soluzione acquosa di iodio si può quindi estrarre lo iodio dibattendo la soluzione con cloroformio.*
500 ml di soluzione acquosa allo 0,2 % m/V di iodio si sottopongono all'estrazione con 100 ml di questo solvente Ammettendo che i volumi delle soluzioni non cambino, calcolare la quantità residua di iodio nella soluzione acquosa dopo l'estrazione.

R. In 500 ml di soluzione vi è 0,2 × 5 = 1 g di iodio. Indicando con *x* la quantità di iodio che rimane in soluzione acquosa dopo l' estrazione con cloroformio, esprimendo le concentrazioni in grammi al millilitro si ha

$c_{aq} = x / 500$ g/ml $\qquad c_{clor} = 1 - x / 100$ g/ml

1 - x / 100 : x / 500 = 130 ovvero 1 - x / 100 × 500 / x = 130 da cui x = 0,037 g

12.21. Miscele gassose

D. *La concentrazione di un gas in una miscela di gas si esprime in percento V/V, volumi del gas presenti in 100 volumi di miscela. «In una miscela di gas ideali la pressione totale p della miscela è la somma delle pressioni parziali p_A, p_B, p_C, ... dei gas componenti A, B, C, ...» (Legge di Dalton). La pressione parziale di un componente è la pressione che il gas eserciterebbe, ad una determinata temperatura, se occupasse da solo tutto il volume della miscela. «In una miscela di gas ideali, il volume totale V della miscela è la somma dei volumi parziali V_A, V_B, V_C, ... dei componenti» (Legge di Amagat). Il volume parziale di un componente è il volume che il gas occuperebbe , ad una determinata temperatura, se da solo fosse sottoposto alla pressione della miscela. Calcolare le pressioni parziali dell'ossigeno e dell'azoto nell'aria alla pressione di 2 atm considerando l'aria, per semplificare, una miscela al 21 % V/V di ossigeno e al 79 % V/V di azoto.*

R. $p_{ossigeno}$ = 2 atm $\dfrac{21 \text{ vol}}{100 \text{ vol}}$ = 0,42 atm $\qquad p_{azoto}$ = 2 - 0,42 = 1,58 atm

D. *La pressione parziale dell'ossigeno nell'aria in c.n. è 22 kPa. Calcolare la percentuale di ossigeno.*

R. V_{ossigeno} = 100 vol $\dfrac{22 \text{ kPa}}{101{,}3 \text{ kPa}}$ = 21,7 % V/V

D. *L'equazione di stato dei gas p V = n R T applicata ad una miscela di gas A, B, C, ... diventa*

$p\,V = (n_A + n_B + n_C + \ldots)\,RT$ *ovvero* $p\,V = \Sigma n\,R\,T$

Considerando l'aria, per semplificare, una miscela contenente il 21 % V/V di ossigeno (O_2 = 32) e il 79 % V/V di azoto (N_2 = 28), calcolare la massa in grammi di 1 l di aria in c.n. e la «massa molare media» dell'aria.

R. $n_{tot} = \dfrac{p\,V}{R\,T} = \dfrac{1 \text{ atm} \times 1 \text{ l}}{0{,}082 \times 273 \text{ K}} = = 0{,}0447 \text{ mol}$

21 % di 0,0447 = 0,0094 mol O_2 79 % di 0,0447 = 0,0353 mol N_2

0,0094 × 32 = 0,301 g O_2 0,0353 × 28 = 0,988 g N_2 0,301 + 0,988 = 1,29 g

La massa di 1 l di aria in c.n. è quindi 1,29 g. Considerando l'aria come fosse un solo gas

2,4 l × 1,29 g / 1 l = 28,9 g («massa molare media» dell'aria)

12.22. Misura di un gas raccolto su un liquido

D. *Un metodo di laboratorio per misurare il volume di piccole quantità di gas consiste nell' inviare il gas in un tubo graduato chiuso ad una estremità, riempito con un liquido in cui il gas sia insolubile (liquido di chiusura) e capovolto in una bacinella contenente lo stesso liquido. Così ad es., per idrogeno, ossigeno, azoto, si usa acqua. Per il diossido di carbonio, discretamente solubile in acqua, si usa una soluzione acquosa di sodio cloruro acidificata con acido solforico. Il volume del gas si legge sul tubo graduato. La pressione è quella atmosferica, che grava sul liquido di chiusura, misurabile con un barometro; il valore indicato dal barometro deve essere corretto secondo la temperatura:*

Per temperature da °C	5-12	13-20	21-29	29-45
Si devono sottrarre torr	1	2	3	4

Insieme al gas, nel tubo graduato si trovano anche vapori del liquido di chiusura i quali esercitano una pressione, o tensione di vapore, che dipende dalla temperatura. La pressione letta sul barometro è quindi la somma delle pressioni parziali del gas e dei vapori del liquido di chiusura e di ciò si deve tenere conto.
Calcolare il volume in c.n. e la massa di 25 ml di azoto, raccolti su acqua alla temperatura di 26 °C ed alla pressione di 752 torr. (La pressione del vapore d'acqua a 26 °C è 25,2 torr).

R. $p_{corretta} = 752 - 3 = 749$ torr $\qquad p_{azoto} = 749 - 25{,}2 = 723{,}8$

$V_0 = p\,V\,T_0 \,/\, p_0\,T = 723{,}8 \text{ torr} \times 25 \text{ ml} \times 273 \text{ K} \,/\, 760 \text{ torr } (273+26) \text{ K} = 21{,}7 \text{ ml c.n.}$

21,7 ml × 28 g / 22 400 ml = 0,027 g

D. *0,2 g di una sostanza organica azotata si ossidano riscaldandoli con ossido di rame in corrente di diossido di carbonio, Si sviluppano 33,4 ml di azoto raccolti, alla temperatura di 20 °C, su soluzione in idrossido di potassio (per assorbire CO_2), alla pressione di 750 torr. La tensione di vapore della soluzione alcalina è p = 14 torr. Calcolare la percentuale di azoto nella sostanza ($N_2 = 28$) .*

R. $m = \dfrac{P\,V\,M}{R\,T} = \dfrac{(750 - 14) / 760 \times 0{,}0334 \text{ g} \times 28}{0{,}082 \;\; (273 + 20) \text{ K}} = 0{,}038$ g di N da 0,2 g di sost.

$$100 \text{ g} \; \frac{0{,}038}{0{,}2 \text{ g}} = 19 \text{ \% di azoto}$$

D. *La massa molare relativa di un liquido facilmente vaporizzabile si può determinare nell'apparecchio di Viktor Meyer, in cui il liquido vaporizza e il vapore prodotto sposta una uguale volume di aria; di questa, raccolta su acqua, si misura il volume.*
0,15 g di un liquido si vaporizzano nell'apparecchio di Meyer e spostano 25 ml di aria, raccolta su acqua alla pressione (già corretta secondo la temperatura) di 100,3 kPa ed alla temperatura di 24 °C. La pressione del vapore d'acqua a 24 °C è 2,98 kPa. Calcolare la massa molare del liquido.

R. $M = m\ R\ T / p\ V$
$M = 0{,}15\ \text{g} \times 8{,}31\ (273 + 24)\ \text{K} / (100{,}3 - 2{,}98)\ \text{kPa} \times 0{,}025\ \text{l} = 152.$

13. PROPRIETA' COLLIGATIVE

D. *Che cosa sono le proprietà colligative?*

R. *Si definiscono proprietà colligative alcune proprietà delle soluzioni, indipendenti dalla natura del soluto ma che dipendono soltanto dal numero delle molecole disciolte. Sono: pressione osmotica, abbassamento tensimetrico, abbassamento crioscopico, innalzamento ebullioscopico.*

13.1. Pressione osmotica

D. *Che cosa è l'osmosi?*

R. E' il flusso di solvente da una soluzione al solvente quando una soluzione e il solvente sono separati da una membrana a permeabilità selettiva, permeabile al solvente ma non al soluto.

D. *Che cosa è la pressione osmotica?*

E' la pressione π che insorge in una soluzione, separata dal solvente da una membrana permeabile selettiva, quando avviene l'osmosi; è dovuta al flusso di solvente verso la soluzione ma, essendo provocata dal soluto, aumenta con l'aumentare della sua concentrazione.
Le soluzioni diluite si possono paragonare ai gas ideali e ad esse è applicabile l'equazione di stato dei gasi ideali, dove la pressione p è sostituita dalla pressione osmotica π.

$\pi V = n R T$ *(equazione di van't Hoff).*

Ora, poichè il rapporto n/V è la concentrazione molare c della soluzione si può anche scrivere

$\pi = c R T$

Calcolare la pressione osmotica, in megapascal, di una soluzione semimolare di una sostanza non volatile, alla temperatura di 25 °C.

R. $\pi = c\ R\ T = 0{,}5 \times 8{,}31\ (273 + 25) = 1238$ kPa $\cong 1{,}24$ MPa

D. *Calcolare la pressione osmotica, in atmosfere, di una soluzione molare di una sostanza non volatile alla temperatura di 0 °C.*

R. $\pi = c\ R\ T = 1 \times 0{,}082 \times 273 \cong 22{,}4$ atm

D. *Calcolare la concentrazione in grammi al litro di una soluzione di glucosio ($C_6H_{12}O_6 = 180$) isotonica con il sangue avente $\pi = 7{,}65$ atm a 37 °C.*

R. $c = \pi\ V\ /\ R\ T = 7{,}65$ atm $\times$ 1 l / 0,082 (273 + 37) K = 0,3 mol/l

0,3 mol/l $\times$ 180 = 54 g/l

13.2. Abbassamento tensimetrico

D. *La tensione di vapore di una soluzione di una sostanza non volatile è più bassa di quella del solvente, diminuendo il numero di molecole superficiali del liquido.*
«L'abbassamento tensimetrico $\Delta p = p_{solv.} - p_{soluz.}$ è direttamente proporzionale alla frazione molare x della sostanza» (legge di Raoult)

$\Delta p = p \times x$

L'abbassamento tensimetrico si misura con strumenti detti tensimetri e anche, impropriamente, osmometri.
In 200 ml di acqua si sciolgono 18 g di glucosio ($C_6H_{12}O_6 = 180$). Calcolare la tensione di vapore della soluzione alla temperatura di 22 °C. La tensione del vapore d'acqua a 22 °C è 2,64 kPa.

R. 18/180 = 0,10 mol di glucosio 200/18 = 11,11 mol di acqua

$\Delta p = p_{solv.} \times x = 2{,}64$ kPa $\times$ 0,10 / (0,10 + 11,11) = 0,023 kPa

$p_{soluz.} = 2{,}64 - 0{,}023 = 2{,}62$ kPa

13.3. Abbassamento crioscopico

D. *Quando si raffredda una soluzione diluita, giunti ad una certa temperatura $t_{soluz.}$, detta punto di congelamento, più bassa di quella del solvente puro $t_{solv.}$, si separano cristalli del solvente.*
Cercare sui Manuali le temperature alle quali iniziano a separarsi cristalli di ghiaccio raffreddando soluzioni di acido acetico (AcOH) in acqua.

R.

% m/m AcOH	0	10	20	30	40	50
°C	0	- 4	- 7	- 11	- 16	- 21

D. *Cercare sui Manuali le temperature alle quali iniziano a separarsi cristalli di acido acetico raffreddando soluzioni di acqua in acido acericacido acetico (AcOH) in acqua.*

R.

% m/m H_2O	0	2	4	6	8	10
°C	16,63	13,12	10,34	7,83	5,57	3,51

D. *Perchè, quando nevica, sulle strade si sparge un sale (per es. sodio cloruro, magnesio cloruro)?*

R. In tal modo il ghiaccio si formerà soltanto a temperatura più bassa di 0 °C.

D. Brine*, in inglese, significa:*
a) brina;
b) salamoia.

R. b). La brina è *frost.*

D. *Per una miscela binaria,* e*siste una temperatura di congelamento alla quale tanto il componente A quanto il componente B sono allo stato solido?a) sì; b) no.*

R. a). Questa particolare temperatura, che dipende dalla natura di A e B e da una particolare concentrazione, *costante per ogni coppia di sostanze,* si chiama *temperatura eutettica* e la miscela solida a composizione costante *miscela eutettica* o semplicemente *eutettico*. L'acqua e l'acido acetico formano un eutettico contenente il 60 % di acido acetico ed il 40 % di acqua, alla temperatura eutettica di - 26,6 °C.

D. *L'abbassamento crioscopico* $\Delta t = t_{solv.} - t_{soluz.}$ *, per le soluzioni diluite, è direttamente proporzionale alla concentrazione molale c della soluzione*

$\Delta t = k_c \ c$

dove k_c *è una costante, detta costante crioscopica molale, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'abbassamento crioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza non elettrolita in quel solvente.*
La costante crioscopica molale dell'acqua è $k_c = 1,86$*. Ciò significa che...*

R. ... le soluzioni molali in acqua di qualsiasi sostanza (non elettrolita) iniziano a separare cristalli di ghiaccio non a 0°C ma a - 1,86 °C.

D. *Calcolare approssimativamente la temperatura di congelamento di una soluzione acquosa contenente 40 % m/m di etanolo (M = 46). La costante crioscopica molale dell'acqua è* $k_c = 1,86$*.*

R. 40 / 46 = 0,87 mol in 100 g soluz.
1 $kg_{solv.}$ × 8,7 mol / (1 - 0,4) $kg_{solv.}$ = 14,6 mol/kg H_2O
$\Delta t = k_C \ c = 1{,}86 \times 14 + 6 \approx 27$ °C La soluzione congela a circa -27 °C

D. *Calcolare approssimativamente quanti kilogrammi di etandiolo (M = 62) si devono aggiungere a 10 l di acqua per ottenere una soluzione anticongelante per radiatori che possa «resistere» fino a - 15 °C.*

R. $c = \Delta t / k_c$ = 15 / 1,86 = 8, 1 mol/kg $8{,}1 \times 62 = 502$ g/kg

Per 10 l di acqua, ovvero 10 kg, occorrono ~ 5 kg di etandiolo.

13.4. Innalzamento ebullioscopico

D. *Quando si riscalda una soluzione diluita di una sostanza non volatile, giunti ad una certa temperatura $t_{soluz.}$ (più alta di quella del solvente t_{solv}) la soluzione inizia a bollire emettendo vapori del solvente. Per le soluzioni diluite, l'innalzamento ebullioscopico $\Delta t = t_{soluz.} - t_{solv.}$ è direttamente proporzionale alla concentrazione molare c della soluzione*

$\Delta t = k_e \ c$

dove k_e è una costante, detta costante ebullioscopica molale, che dipende soltanto dalla natura del solvente e corrisponde all'innalzamento ebullioscopico di una soluzione molale di qualsiasi sostanza in quel solvente.

Tab. 13.1. Costanti crioscopiche ed ebullioscopiche molali di alcune sostanze.

	k_c	k_e
acido acetico	3,90	3,07
acqua	1,86	0,52
benzene	4,90	2,64
canfora	40,0	6,0
fenolo	7,40	3,56
naftalene	6,87	5,8

D. *Il benzene bolle a 80,1 °C e la sua costante ebullioscopica molale è $k_e = 2{,}64$. Ciò significa che le soluzioni contenenti 1 mol/kg di una qualsiasi sostanza in benzene ...*

R. ... iniziano l'ebollizione a 80,1 + 2,64 = 82,7 °C.

D. *La misura dell'abbassamento crioscopico o dell'innalzamento ebullioscopico può servire per determinare la m.a.r. di una sostanza sciolta in un determinato solvente. 0,05 g di una sostanza, bruciati, forniscono 0,112 g di CO_2, 0,069 di H_2O e 11,3 ml di N_2 a 20 °C e 700 torr. 1 g di detta sostanza viene sciolto in 100 g di benzene e si trova che l'abbassamento crioscopico del benzene è 0,84 °C. La costante crioscopia molale del benzene è $k_c = 2{,}57$. Determinare la formula della sostanza.*

R. 0.112 g CO_2 $\frac{12}{44}$ = 0,03 g C $100 \times 0,03 / 0,05 = 60$ % C

0,069 g H_2O $\frac{2}{18}$ = 0,008 g H $100 \times 0,008 / 0,05 = 16$ % H

$g = \frac{p\,V\,M}{R\,T} = \frac{700/760 \times 0,0113 \times 28}{0,082 \times (273 + 20)} = 0,012$ g N $100 \times 0,012 / 0,05 = 24$ % N

60 / 12 = 5 16 / 1 = 16 24 / 14 = 1,7

5 / 1,7 = 2,9 16 / 1,7 = 9,4 1,7 / 1,7 = 1

La formula minima è C_3H_9N. In 100 g di benzene vi è 1 g di sostanza, in 1000 g di benzene vi sono 10 g di sostanza, corrispondenti a 10/M moli.

$c = \frac{\Delta t}{k_c} = \frac{0.84}{4,90} = 0,17$ 10 /M = 0,17 M = 10 / 0,17 = 58,8

$(3 \times 12) + (9 \times 1) + 14 = 59$ La formula vera è C_3H_9N

14. EQUILIBRIO CHIMICO

14.1. Velocità di reazione

D. *Alcune reazioni chimiche sono lente, come ad esempio la formazione della ruggine, altre rapide, come l'esplosione del tritolo. La velocità di una reazione è espressa dal numero di moli di una sostanza che reagiscono nell'unità di tempo. La velocità di reazione dipende da molti fattori: temperatura, pressione, concentrazione, stato di suddivisione delle sostanze, presenza o meno di catalizzatori. Cercare esempi di reazioni veloci e reazioni lente.*

R. Reazioni tra gas (veloci), reazioni tra solidi (lente), reazioni tra sali in soluzione acquosa (rapide). Le reazioni tra ioni sono più veloci di quele tra molecole.

14.2. Reazioni reversibili

D. *Le reazioni reversibili sono reazioni che possono avvenire tanto in una direzione quanto nella direzione contraria. Queste reazioni «non finiscono mai» nel senso che, anche dopo un tempo lunghissimo, accanto ai prodotti della reazione rimane sempre una quantità più o meno grande dei reagenti.*
Che cosa rappresenta la reazione: $SO_2 + NO_2 \rightleftharpoons SO_3 + NO$?

R. La doppia freccia indica che la reazione può avvenire anche in senso contrario. Ambedue le reazioni avvengono a determinate velocità.

D. *Per una reazione reversibile in fase omogenea tra reagenti A e B, i cui prodotti sono C e D*

$A + B \rightleftharpoons C + D$

la velocità v' della reazione tra A e B è direttamente proporzionale alle concentrazioni molari di A e di B (si indicano con c_A *e* c_B *oppure racchiudendo le formule tra parentesi quadre)*

$v' = k' [A] [B]$

La velocità v'' della reazione tra C e D, contraria alla prima, è direttamente proporzionale alle concentrazioni di C e D

$v'' = k'' [C] [D]$

k' e k'' sono coefficienti di proporzionalità che dipendono dalla temperatura.
Quando i due reagenti A e B vengono introdotti in un recipiente in cui la temperatura è mantenuta costante, A e B reagiscono formando C e D. Con il trascorrere del tempo, le concentrazioni di A e B diminuiscono mentre le concentrazioni di C e D, nulle alla partenza, acquistano un certo valore.
Come variano le due velocità dal momento in cui inizia la reazione?

R. La velocità *v'* diminuisce con il trascorrere del tempo mentre la velocità *v''* aumenta. Quando le due velocità diventano uguali, la reazione non procede più nè verso destra nè verso sinistra: reagenti e prodotti si trovano in *equilibrio chimico.*

14.3. Equilibrio chimico

R. *L'equilibrio chimico è' uno stato di coesistenza tra i reagenti e i prodotti di una reazione reversibile in fase omogenea, a cui si giunge quando la velocità della reazione in un senso diventa uguale alla velocità della reazione in senso opposto e quindi la composizione del sistema non varia con il tempo. L'eqilibrio chimico è un equilibrio statistico: mentre un certo numero di molecole o di ioni dei reagenti reagiscono per formare i prodotti, un uguale numero di molecole o di ioni dei prodotti reagiscono per formare i reagenti. Poichè all'equilibrio v' = v'', per una reazione* $A + B \rightleftharpoons C + D$ *anche*

$k' [A] [B] = k'' [C] [D]$ *ovvero*

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k'}{k''}$$

Il rapporto tra due costanti è una costante, quindi k' / k'' = K_c , chiamata costante di equilibrio della reazione, che dipende dalla temperatura.
Una reazione è in equilibrio quando:
a) Le quantità dei prodotti sono uguali a quelle dei reagenti;
b) La velocità di reazione in un senso è uguale alla velocità della reazione in senso contrario.

R. b).

D. *La costante di equilibrio K_c di una reazione dipende:*
a) Dalla temperatura;
b) Dalla presenza di catalizzatori;
c) Dalla concentrazione dei reagenti.

R. a).

14.4. Legge dell'azione di massa (l.a.m.)

D. *Per una reazione di equilibrio in fase omogenea*

$aA + bB + ... \rightleftharpoons cC + dD + ...$ *si ha*

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

dove le concentrazioni, elevate al rispettivo coefficiente di reazione, sono dette masse attive.
In un sistema chimico omogeneo in equilibrio, «a temperatura costante, è costante il rapporto tra il prodotto delle masse attive dei prodotti e il prodotto delle masse attive dei reagenti». Non è uno scioglilingua ma l'enunciazione della legge dell'azione di massa di Guldberg e Waage.
La costante di equilibrio della reazione tra ossido di azoto e cloro, in cui si forma cloruro di nitrosile NOCl è:
a) $K = [NOCl] / [NO]\ [Cl_2]$;
b) $K = [NOCl]^2 / [NO]^2\ [Cl_2]$;
c) $K = [Cl_2]^2\ [NO] / [NOCl]^2$.

R. b) Poichè $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$.

D. *Applicare la l.a.m. alle due reazioni reversibili in fase gassosa:*
a) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$;
b) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

R. a) $[CO_2]\ [H_2] / [CO]\ H_2O] = K_c$ b) $[NH_3]^2 / [N_2]\ [H_2]^3 = K_c$

D. *Il diossido di azoto, riscaldato, si decompone parzialmente ossido di azoto e ossigeno:* $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$. *Ad una certa temperatura si trovano in equilibrio 0,006 mol/l di* NO_2*, 0,024 mol/l di NO e 0,012 mol/l di* O_2*. Calcolare la costante di equilibrio della reazione.*

R. $K_c = [NO]^2 [O_2] \ / \ [NO_2]^2 = 0{,}024^2 \times 0{,}012 \ / \ 0{,}006^2 = 0{,}192$

D. *Si consideri la reazione reversibile* $A + B \rightleftharpoons C + D$*, la cui costante di equilibrio è, ad una determinata temperatura,* $K_c = 4$*. Calcolare quante moli di C e quanti moli di D si trovano in equilibrio quando:*
a) si è partiti da 1 mol di A e da 1 mol di B come richiede la reazione;
b) si è usato un eccesso di uno dei reattivi e precisamente si è partiti con 1 mol di A e 3 mol di B.

R. $K_c = [C] [D] \ / \ [A] [B] = 4$

Siano *x* le moli di C (e di D) all'equilibrio. Per risolvere questo tipo di problemi è utile impostare, come suggerisce Barnett Rosenberg, uno schema in cui, nella prima riga, si riportano le moli presenti all'inizio della reazione; nella seconda riga si riporta la variazione del numero di moli secondo la reazione e nella terza riga si calcola il numero di moli di A, B, C e D all'equilibrio. Poi, si applica la l.a.m.

Caso a)	A	B	C	D
all' inizio	1	1	0	0
variazioni	- x	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	1 - x	1 – x	x	x

$$\frac{x \times x}{(1 - x)(1 - x)} = 4 \quad \text{da cui} \quad 3x^2 - 8x + 4 = 0 \quad x_1 = 2 \text{ mol} \quad x_2 = 0{,}67 \text{ mol}$$

La prima delle due soluzioni della equazione di secondo grado è da scartare, non potendosi formare due moli di C (e di D) da una sola mole di A (e di B). All'equilibrio vi sono quindi 0,67 mol di C e di D. Se la reazione *non fosse reversibile*, al termine non si troverebbero più A e B ma 1 mol di C e 1 mol di D.

Caso b)	A	B	C	D
all' inizio	1	3	0	0
variazioni	- x	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	1 – x	3 – x	x	x

$$\frac{x^2}{(1 - x)(3 - x)} = 4 \quad \text{da cui} \quad x_1 = 4{,}4 \text{ mol} \quad x_2 = 0{,}9 \text{ mol}$$

La prima delle due soluzioni della equazione di secondo grado è da scartare, non potendosi formare 4,4 moli di C (e di D) da 1 mol di A e 3 mol di B. All'equilibrio vi sono quindi 0,9 mol di C e di D.

D. *E' importante, confrontando i risultati delle reazioni dell'esercizio precedente, constatare che ...*

R. ... quando si usa un *eccesso di uno dei reagenti*, all'equilibrio si trova una *quantità maggiore di prodotti* di quella che si otterrebbe se il reattivo fosse in quantità stechiometrica.

14.5. Equilibri in fase gassosa

D. *Nelle reazioni tra gas, nella l.a.m., le masse attive possono essere sostituite dalle pressioni parziali attive*

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

** Quando la reazione avviene senza variazione del numero di moli, $\Delta n = 0$ per cui $K_c = K_p$.*

** Quando la reazione avviene con variazione del numero di moli*

$K_c = K_p / (RT)^{\Delta n}$ *dove Δn è la variazione del numero di moli.*

Quando le moli aumentano, $\Delta n > 0$; quando diminuiscono, $\Delta n < 0$.
Trovare *Δn nelle tre reazioni:*
a) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$;
b) $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$;
c) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

R. a) $\Delta n = 0$; b) $\Delta n = 1$; $\Delta n = -2$.

D. *Relativamente alla reazione $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$, alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 2000 °C, si trovano in equilibrio 0,018 mol di O_2, 0,036 mol di CO e 1,964 mol di CO_2. Calcolare le costanti di equilibrio K_p e K_c.*

R. Moli totali: 0,018 + 0,036 + 1,964 = 2,018 mol 2 mol $\rightarrow$ 3 mol $\Delta n = 1$
$p_{CO2} = 1,964 / 2,018 = 0,973$ atm
$p_{CO} = 0,036 / 2,018 = 0,0178$ atm
$p_{O2} = 0,018 / 2,018 = 0,0089$ atm

$K_p = 0178^2 \times 0,0089 / 0,973^2 = 2,9 \cdot 10^{-6}$
$K_c = K_p / (RT)^2 = 2,9 \cdot 10^{-6} / [0,082\ (273+2000)]^2 = 1,6 \cdot 10^{-8}$

14.6. Spostamento dell'equilibrio

D. *L'equilibrio di una reazione reversibile vienei «spostato verso destra» usando un eccesso di uno dei reagenti. Un analogo risultato si ottiene sottraendo all'equilibrio anche parzialmente uno dei prodotti, cioè diminuendo la sua concentrazione. L'esterificazione è la reazione* acido + alcole ⇌ estere + H_2O *e la sua reazione inversa è detta idrolisi dell'estere. Per favorire l'esterificazione...*

R. ... si impiega un eccesso di alcole (o di acido) rispetto ai valori stechiometrici oppure si sottrae in qualche modo l'acqua (per esempio per mezzo di un disidratante).

D. *Per favorire l'idrolisi di un estere...*

R. ... Si impiega un eccesso di acqua rispetto alla quantità stechiometrica oppure si sottrae in qualche modo l'acido (per esempio aggiungendo una base) oppure l'alcole (per esempio per distillazione, se è più volatile dell'estere e dell'acido).

D. *Lo spostamento dell'equilibrio in una certa direzione è spontaneo quando uno dei prodotti è gassoso e anche quando, in una soluzione, uno dei prodotti è insolubile e si separa allo stato solido, «precipita».*
Quando si riscalda sodio cloruro con acido solforico conc., l'equilibrio $NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl$ *è spostato verso destra perchè...*

R. ... HCl è gassoso mentre gli altri composti coinvolti sono due solidi (NaCl e $NaHSO_4$) e un liquido non volatile (H_2SO_4).

D. *Quando si aggiunge una soluzione acquosa di sodio solfato ad una soluzione acquosa di bario cloruro l'equilibrio* $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2NaCl$ *è spostato verso destra perchè...*

R. ... tre composti coinvolti sono solubili in acqua mentre $BaSO_4$, essendo insolubile, precipita.

D. *Stabilire in quale direzione si sposta spontaneamente l'equilibrio della reazione* $6HCl + Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3CaCl_2 + 2H_3PO_4$ *; i due sali sono solidi, l'acido cloridrico è un gas e l'acido fosforico è un liquido non volatile.*

R. L' equilibrio è spostato verso sinistra.

D. *Stabilire in quale direzione si sposta l'equilibrio della reazione in soluzione acquosa:* $AgNO_3 + KCl \rightleftharpoons AgCl + KNO_3$*; tra i quattro sali l'unico insolubile in acqua è l'argento cloruro*.

R. L'equilibrio è spostato verso destra.

14.7. Legge di Le Chatelier ed equilibrio chimico

D. *Per un equilibrio chimico, dalla legge di Le Chatelier (→ 12.18) deriva che:*

** Un aumento della temperatura sposta l'equilibrio di una reazione nel senso in cui si ha assorbimento di calore; in altri termini, favorisce le reazioni endotermiche.*

** Un aumento della pressione sposta l'equilibrio di una reazione nel senso in cui si ha diminuzione del numero di moli. Le reazioni in cui non si verifica variazione del numero di moli sono indifferenti alla pressione. Aumentando la temperatura l' equilibrio della reazione endotermica* $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ *si sposta...*

R. ... verso destra perchè la reazione è endotermica.

D. *L'equilibrio della reazione* $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ *è favorito dalla pressione nel senso della formazione di ammoniaca perchè...*

R. ... nella reazione le moli diminuiscono da 4 a 2. La sintesi dell'ammmoniaca si realizza industrialmente a pressioni molto elevate.

D. *L'equilibrio della reazione endotermica* $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$*:*
a) Viene spostato verso destra quando si aumenta la temperatura;
b) Viene spostato verso destra quando si aumenta la pressione.

R. a).

14.8. Dissociazione termica

D. *La dissociazione termica è la decomposizione reversibile di una sostanza, per effetto della temperatura, con formazione di due o più sostanze aventi massa molare inferiore. Cercare un esempio.*

R. Ad una temperatura inferiore a 22 °C, il tetrossido di diazoto N_2O_4 è stabile; a temperature superiori avviene la dissociazione termica $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ e si forma una miscela di N_2O_4 e NO_2 , tanto più ricca in diossido di azoto quanto più alta è la temperatura. A 140 °C la dissociazione è completa. Per raffreddamento di NO_2 avviene il passaggio inverso.

14.9. Dissociazione elettrolitica

D. *La dissociazione elettrolitica è la separazione degli ioni di un composto ionico* C^+A^- *(elettrolito, o elettrolita) quando viene sciolto in un solvente polare. Gli ioni del cristallo vengono staccati e avvolti dalle molecole del solvente: si formano ioni solvatati* $C(solv)_n^+$ *e* $A(solv)_n^-$ *liberi di muoversi nella soluzione. Il fenomeno si chiama solvatazione ed è un processo esotermico. Così a es., quando si scioglie in acqua il potassio cloruro KCl, i cui cristalli sono costituiti da ioni* K^+ *e ioni* Cl^-*, gli ioni risultano solvatati dalle molecole di acqua, cioè circondati da un alone di molecole di acqua che non permette loro di avvicinarsi per attrazione elettrostatica. La reazione di solvatazione*

$$K^+Cl^- + xH_2O \rightleftharpoons K(H_2O)_y^+ + Cl(H_2O)_z^-$$

si considera, per semplificare, come dissociazione elettrolitica del sale, scrivendo $KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl$.

Rappresentare le reazioni di dissociazione elettrolitica dei seguenti sali:
a) alluminio solfato;
b) sodio fosfato;
c) sodio idrogenofosfato;
d) sodio diidrogenofosfato.

R. a) $Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ b) $Na_3PO_4 \rightleftharpoons 3Na^+ + PO_4^{3-}$
c) $Na_2HPO_4 \rightleftharpoons 2Na^+ + HPO_4^{2-}$ d) $NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-$

D. *Riscrivere in forma ionica le seguenti reazioni, omettendo gli ioni spettatori.*
a) $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl + KNO_3$;
b) $KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$;
c) $3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$;
d) $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$;
e) $K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + I_2$.

R. a) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$ (AgCl è insolubile e precipita);
b) La reazione scritta è priva di senso; i quattro sali sono tutti solubili in acqua e nella soluzione coesistono ioni Na^+, K^+, Cl^- e NO_3^- ;
c) $3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$;
d) $3Ag + 4H^+ + NO_3^- \rightarrow 3Ag^+ + 2H_2O + NO$;
e) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + I_2$.

14.10. Grado di dissociazione

D. *Il grado di dissociazione (*α*) è la frazione di sostanza che ha subito una dissociazione termica o elettrolitica*

$$\alpha = \frac{\text{moli dissociate}}{\text{moli esistenti prima della dissociazione}}$$

Per una sostanza totalmente dissociata, $\alpha = 1$.

Per una sostanza AB che si dissocia originando due sostanze A e B, indicando con n_0 *il numero di moli iniziali e con n il numero delle moli totali (sostanza indissociata + prodotti della dissociazione), si ha:*

moli dissociate: $n_0 \alpha$
moli indissociate: $n_0 - n_0 \alpha = n_0 (1 - \alpha)$
moli originate: $2 n_0 \alpha$
moli totali: $n = n_0 (1 - \alpha) + 2 n_0 \alpha$

Il grado di dissociazione elettrolitica di una soluzione 0,2 M di una sostanza AB è α = 0,03. Calcolare il numero di moli totali presenti in 1 l della soluzione.

R. Moli indissociate: 0,2 (1 - 0,03) = 0,194;
Moli originate: $2 \times 0{,}2 \times 0{,}03 = 0{,}012$;
Moli totali: 0,194 + 0,012 = 0,206.

D. *Quando da 1 mol di sostanza si ottengono ν mol più piccole si ha:*

moli dissociate: $n_0\ \alpha$
moli indissociate: $n_0\ (1 - \alpha)$
moli originate: $\nu\, n_0\ \alpha$
moli totali: $n = n_0\ (1 - \alpha) + \nu\, n_0\ \alpha$ *ovvero*

$n = n_0\ [1 + (\nu - 1)\ \alpha\ ]$

Il binomio $1 + (\nu - 1)\ \alpha = i$ prende il nome di coefficiente di van't Hoff.
Calcolare il numero di moli totali in equilibrio, relativo ad 1 mol di una sostanza A_3B, dissociata fornendo 3 mol di A e 1 mol di B, avente $\alpha = 0{,}4$.

R. Poichè ogni mole di A_3B origina 3 + 1 = 4 nuove moli, $\nu = 4$ per cui
Moli totali: $n = 1\ [1 + (4 - 1)\ 0{,}4\ ] = 2{,}2$.

14.11. Proprietà colligative e dissociazione

D. Quando si misurano le proprietà colligative di una sostanza in equilibrio con i prodotti della dissociazione, le formule precedenti devono essere modificate come segue:

Pressione osmotica: $\pi = i\ c\ R\ T$
Abbassamento tensimetrico: $\Delta p = i\ n_{soluto\ /}\ n_{solvente} + i\ n_{soluto}$
Abbassamento crioscopico: $\Delta t = k_c\ i\ c$
Innalzamento ebullioscopico: $\Delta t = k_e\ i\ c$

Calcolare i valori della pressione osmotica, a 18 °C, di una soluzione acquosa contenente 0,206 mol/l di un composto AB_2 quando:
a) il composto non è un elettrolito;
b) il composto è un elettrolito totalmente dissociato in cationi A^{2+} e anioni B^-;
c) il composto forma associazioni bimolecolari $(AB_2)_2$.

R. a) $\pi = c\ R\ T = 0{,}206 \times 8{,}31 \times 291 = 498$ kPa.
b) $\nu = 3$; $i = 3$; $\pi = i\ c\ R\ T = 3 \times 498 = 1494$ kPa.
c) la concentrazione diventa la metà di quella che si avrebbe se la sostanza non si associasse, per cui $\pi = 0{,}5 \times 498 = 249$ kPa.

D. *La pressione osmotica di 0,30 g di acido acetico ($C_2H_4O_2$) in 50 ml di soluzione in benzene, alla temperatura di 20 °C, è π = 121,5 kPa. Calcolare la massa formale dell' acido acetico.*

R. La soluzione contiene $0{,}30 \times 20 = 6{,}0$ g/l di acido acetico.
$M = g/l\ R\ T / \pi = 6{,}0 \times 8{,}31 \times 293 / 121{,}5 = 120{,}2$
La massa formale dell'acido acetico, ricavata dalla formula, è 24 + 4 + 32 = 60 per cui, trovando sperimentalmente un valore doppio, significa che nel benzene l' acido acetico è associato in molecole dimere $(C_2H_4O_2)_2$.

14.12. Osmolarità

D. *L'osmolalità (osm/l) è la concentrazione molare di tutte le particelle di varia natura presenti in 1 l di soluzione.*

** Quando il soluto non è un elettrolito l'osmolarità coincide con la molarità.*

** Quando il soluto è un elettrolito, l'osmolarità è superiore alla molarità, comprendendo tanto la concentrazione della sostanza indissociata quanto quella degli ioni prodotti.*

osm/l = i × mol/l

Calcolare l'osmolarità di una soluzione 0,5 M di un elettrolito A_2B dissociato per il 70 % in 2A e B.

R. $\nu = 2 + 1 = 3$ $i = 1 + (3 - 1)\ 0{,}7 = 2{,}4$ $2{,}4 \times 0{,}5$ mol/l = 1,2 osm/l

D. *Calcolare l'osmolarità di una soluzione contenente 0,2 mol/l di glucosio (non elettrolito) e 0,3 mol/l di sodio cloruro (elettrolito, considerato totalmente dissociato).*

Per glucosio: 0,2 osm/l.
Per NaCl: $\alpha = 1$; $\nu = 2$; $i = 2$; $2 \times 0{,}3 = 0{,}6$ osm/l.
Osmolarità: 0,2 + 0,6 = 0,8 osm/l.

14.13. Attività e forza ionica

D. *Nelle soluzioni dei sali, degli acidi e delle basi forti, gli ioni interagiscono e quindi non sono totalmente «liberi»; la concentrazione effettiva di uno ione, detta attività (a), è sempre minore della concentrazione molare ed è il prodotto della concentrazione c per un coefficiente di attività γ*

$a = \gamma\ c$

Si definisce forza ionica (Γ) di un elettrolito la semisomma dei prodotti delle concentrazioni c degli ioni per i quadrati delle loro cariche elettriche z

$\Gamma = ½\ (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + ...)$

D. *Calcolare la forza ionica:*

a) per una soluzione acquosa di NaCl 0,1 M;
b) per una soluzione acquosa 0,1 M di Na_2SO_4.

R. a) $\Gamma = ½ (0{,}1 \times 1^2 + 0{,}1 \times 1^2) = 0{,}1$ b) $\Gamma = ½ (0{,}1 \times 1^2 + 0{,}1 \times 2^2) = 0{,}3$.

D. *Il coefficiente di attività γ di uno ione si può ricavare approssimativamente secondo la relazione*

$$\text{colg } \gamma = ½ z^2 \sqrt{\Gamma}$$

Calcolare la forza ionica e l'attività degli ioni in una soluzione acquosa 0,01 M di potassio solfato.

R. $\Gamma = ½ (0{,}02 \times 1^2 + 0{,}01 \times 2^2) = 0{,}03$
Per K^+ colg $\gamma = ½ 1^2 \sqrt{} 0{,}03 = 0{,}086$ $\gamma = 0{,}82$
$a = 0{,}82 \times 0{,}02 = 0{,}016$ mol/l
Per SO_4^{2-} colg $\gamma = ½ 2^2 \sqrt{} 0{,}03 = 0{,}346$ $\gamma = 0{,}45$
$a = 0{,}45 \times 0{,}01 = 0{,}0045$ mol/l

15. ACIDI E BASI

15.1. Acidi e basi - pH

D. *Secondo Brønsted e Lowry, un acido è una sostanza in grado di cedere protoni H^+ ad una base;una base è una sostanza in grado di acquistare protoni H^+ da un acido.*
Esempi di acidi.
a) L'acido cloridrico HCl è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione cloruro Cl^-.
b) L'acido solforico H_2SO_4 è un acido quando, cedendo un protone, diventa anione idrogenosolfato HSO_4^-.
c) L'anione idrogenosolfato HSO_4^- è un acido quando, cedendo un protone, diventa un anione solfato SO_4^{2-}.
Esempi di basi.
a) L'anione ioduro I^- è una base quando, acquistando un protone, diventa acido iodidrico HI.
b) L'anione solfato SO_4^{2-} è una base quando acquista un protone diventando anione idrogenosolfato HSO_4^-.
c) L'anione idrogenosolfato è una base quando acquista un protone diventando acido solforico H_2SO_4.

** Acidi. Per indicare quando un acido HB cede protoni si scrive la semireazione*

$$HB \rightarrow H^+ + B$$

** Basi. Per indicare quando una base b acquista protoni si scrive la semireazione*

$b + H^+ \rightarrow Hb$

Quando a sinistra della freccia vi è un acido, alla destra compare una base, e viceversa. HB/B e Hb/b si denominano coppie acido/base.

15.2. Protolisi

La protolisi è una reazione di trasferimento di protoni da un acido HB ad una base b con formazione di un altro acido (acido coniugato Hb) e di un altra base (base coniugata B). E' la somma delle due semireazioni

$HB \rightleftharpoons H^+ + B$
$b + H^+ \rightleftharpoons Hb$

$HB + b \rightleftharpoons Hb + B$

acido	*base*	*acido coniugato della base b*	*base coniugata dell'acido HB*

Le protolisi in cui l'acqua è uno dei reagenti si chiamano idrolisi.
Rappresentare la reazione di protolisi tra l'acido cloridrico e l'ammoniaca.

R.

$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ L'anione cloruro è la base coniugata dell'acido cloridrico

$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ Il catione ammonio è l'acido coniugato della base ammoniaca

---

$HCl + NH_3 \rightleftharpoons Cl^- + NH_4^+$

D. *Rappresentare la reazione di protolisi tra l'acido bromidrico e l'idrossido di sodio.*

R. Gli idrossidi contengono la base OH^-. Le reazioni tra un acido e un idrossido sono in realtà protolisi tra l'acido e lo ione idrossido quindi

$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^{--}$ L'anione bromuro è la base coniugata dell'acido bromidrico

$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ L'acqua è l'acido coniugato della base ione idrossido

---

$HBr + OH^- \rightleftharpoons Br^{--} + H_2O$

D. *I termini solvolisi e* idrolisi *sono sinonimi? a)sì; b) no.*

R. b). L'idrolisi (e l'*alcolisi*, l'*ammonolisi*, ecc.) è un caso di *solvolisi*, reazione tra un soluto e un solvente.

D. *Nella reazione* $CH_3(CH_2)_5COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3(CH_2)_5COO^- + H_3O^+$ *, l'acqua:*
a) è un acido;
b) è una base.

R. b) L'acqua è una base perché acquista un protone dall'acido eptanoico.

D. *Un lievito artificiale usato in pasticceria è una miscela di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ e calcio diidrogenofosfato $Ca(H_2PO_4)_2$. Alla temperatura del forno i due componenti reagiscono e si forma acido carbonico H_2CO_3 instabile che si decompone sviluppando CO_2, a cui si deve la lievitazione della pasta.*
Avviene la reazione: $HCO_3^- + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$.
a) l'acido è HCO_3^-;
b) L'acido è $H_2PO_4^-$.

R. b). L'acido è lo ione diidrogenofosfato perché cede un protone allo ione idrogenocarbonato (base).

D. *Si pronuncia protòlisi o protolìsi, idròlisi o idrolìsi, elettròlisi o elettrolìsi, solvòlisi o solvolìsi?*

R. Sono parole di origine greca arrivate a noi attraverso il latino medievale che cambiò l'accento, per cui entrambe le dizioni sono corrette; quindi, cari studenti, pronuciamole come ci pare.

15.3. Sostanze anfiprotiche

D. *Alcune sostanze possono comportarsi come acidi o come basi secondo la reazione a cui partecipano: sono dette anfiprotiche.*
Esempi.
a) L'acqua è un acido: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
La base coniugata è l'anione *idrossido;*
b) L'acqua è una base: $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$;
L'acido coniugato è il catione *idronio;*
c) L'ammoniaca è un acido: $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2^-$
La base coniugata è l'anione ammonuro;
d) L'ammoniaca è una base: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
L'acido coniugato è il catione ammonio.

Lo ione idrogenosolfuro HS^-:
a) è un acido;
b) è una base;
c) è' anfiprotico;
d) non è un acido e non è una base.

R. c). Lo ione HS^-, anfiprotico, è un acido quando cede un protone diventando ione solfuro ($HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$). Lo ione HS^- è una base quando acquista un protone diventando acido solfidrico ($HS^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S$).

15.4. Forza acida e forza basica

D. *Un acido e una base sono forti quando possiedono grande tendenza rispettivamente a cedere o ad acquistare protoni; sono deboli nel caso contrario. In una coppia acido/base, quando l'acido è forte la base coniugata è debole, e viceversa.*
Una soluzione acquosa di acido iodidrico (forte) ed una soluzione acquosa di acido fluoridrico (debole), hanno la stessa molarità contenendo entrambe 0,1 mol/l di soluto. Le due soluzioni:
a) hanno la stessa acidità?
b) hanno diversa acidità?

R. b) L'acidità di HI è maggiore.

D. *La forza di un acido e di una base in soluzione acquosa è misurata dalla sua costante di dissociazione, chiamata costante di acidità (K_a) per gli acidi e costante di basicità (K_b) per le basi.*

Tab. 15.1. Coppie acido/base in ordine decrescente di acidità (e crescente di basicità)

pK_a	ACIDI		BASI	
	Acidi molto forti		*Basi molto deboli*	
	ac. perclorico	$HClO_4$	ClO_4^-	an. perclorato
	ac. cloridrico	HCl	Cl^-	an. cloruro
	ac. bromidrico	HBr	Br^-	an. bromuro
	ac. iodidrico	HI	I^-	an. ioduro
	ac. nitrico	HNO_3	NO_3^-	an. nitrato
	ac. solforico	H_2SO_4	HSO_4^-	an. idrogenosolfato
	ac. arensolfonici	$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	an. arensolfonati
	ac. cromico	H_2CrO_4	$HCrO_4^-$	an. idrogenocromato
	alcoli protonati	ROH_2^+	ROH	alcoli
- 1,74	cat. idronio	H_3O^+	H_2O	acqua
0,66	ac. tricloroacetico	CCl_3COOH	CCl_3COO^-	an. tricloroacetato
0,85	ac. tiocianico	HSCN	SCN	an. tiocianato
0,91	ac. pirofosforico	$H_4P_2O_7$	$H_3P_2O_7^-$	an. triidrogenopirofosfato
1,19	ac. ossalico	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	an. idrogenossalato
1,23	ac. ipofosforoso	H_3PO_2	$H_2PO_2^-$	an. ipofosfito
1,26	ac. dicloroacetico	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	an. dicloroacetato
1,60	ac. fosforoso	H_3PO_3	$H_2PO_3^-$	an. diidrogenfosfito
1,70	an. idrogenosolfato	HSO_4^-	SO_4^{2-}	an. solfato
1,92	ac. solforoso	H_2SO_3	HSO_3^-	an. idrogenosolfito
1,94	ac. cloroso	$HClO_2$	ClO_2^-	an. clorito
2,00	ac. edetico	EDTA-H_4	EDTA-H_3^-	an. triidrogenoedetato
2,10	an. triidrogenopirofosfato	$H_3P_2O_7^-$	$H_2P_2O_7^{2-}$	an. diidrogenopirofosfato
2,13	ac. fosforico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	an. diidrogenofosfato
2,68	an. triidrogenoedetato	EDTA-H_3^-	EDTA-H_2^{2-}	an. diidrogenoedetato
2,86	ac. monocloroacetico	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	an. monocloroacetato
3,14	ac. fluoridrico	HF	F^-	an. fluoruro
3,40	ac. nitroso	HNO_2	NO_2^-	an. nitrito
3,66	ac. cianico	CNOH	CNO^-	an. cianato
3,74	ac. formico	HCOOH	$HCOO^-$	an. formiato
3,83	ac. glicolico	$CH_2OHCOOH$	CH_2OHCOO^-	an. glicolato
3,87	ac. lattico	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	an. lattato
4,20	ac. benzoico	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	an. benzoato
4,62	cat. anilinio	$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	anilina
4,75	cc. acetico	CH_3COOH	CH_3COO^-	an. acetato
4,87	cc. propanoico	CH_3CH_2COOH	$CH_3CH_2COO^-$	an. propanoato
5,18	cat. piridinio	$C_5H_5NH^+$	C_5H_5N	piridina
5,69	cn. diidrogenofosfito	$H_2PO_3^-$	HPO_3^{2-}	an. idrogenofosfito

5,96	cat. idrossilammonio	$HONH_3^+$	$HONH_2$	idrossilammina
6,16	cn. diidrogenoedetato.	EDTA-H_2^2	EDTA-H^{3-}	an. idrogenoedetato
6,40	ac. carbonico	H_2CO_3	HCO_3	an. idrogenocarbonato
6,49	an. idrogenocromato	$HCrO_4^-$	CrO_4^{2-}	an. cromato
6,70	an. diidrogenopirofosfato	$H_2P_2O_7^{2-}$	$HP_2O_7^{3-}$	an. idrogenopirofosfato
7,00	an. idrogenosolfito	HSO_3^-	SO_3^{2-}	an. solfito
7,00	ac. solfidrico	H_2S	HS^-	an idrogenosolfuro
7,21	an. diidrogenofosfato	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	an. idrogenofosfato
7,54	ac. ipocloroso	HClO	ClO^-	an. ipoclorito
7,94	cat. idrazino (1)	$H_2NNH_3^+$	H_2NNH_2	idrazina
9,14	ac. cianidrico	HCN	CN^-	an. cianuro
9,24	ac. borico	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	an. idrogenoborato
9,26	cat. ammonio	NH_4^+	NH_3	ammoniaca
9,32	an. idrogenopirofosfato	$HP_2O_7^{3-}$	$P_2O_7^{4-}$	an. pirofosfato
9,89	fenolo	C_6H_5OH	$C_6H_5O^-$	an. fenossido
9,91	ac. silicico	H_2SiO_3	$HSiO_3^-$	an. idrogenosilicato
10,26	an. idrogenoedetato	EDTA-H^{3-}	EDTA^{4-}	an. edetato
10,40	an. idrogenocarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}	an. carbonato
11,81	an. idrogenosilicato	$HSiO_3^-$	SiO_3^{2-}	an. silicato
~ 12	an. idrogenofosfato	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	an. fosfato
~ 12	tioli	RSH	RS^-	an. tiolati
~ 15	an. idrogenosolfuro	HS^-	S^{2-}	an. solfuro
15,74	acqua	H_2O	OH^-	an. idrossido
	Acidi molto deboli		*Basi molto forti*	
> 15,74	alcoli	ROH	RO^-	an. alcossidi
	ammoniaca	NH_3	NH_2^-	an. ammonuro
	an. idrossido	OH^-	O^{2-}	an. ossido
	metano	CH_4	CH_3^-	an. metanuro
	idrogeno	H_2	H^-	an. idruro

La posizione degli acidi e delle basi nella tab. 15.1. permette di prevedere l'andamento di una protolisi.

** Gli acidi molto forti reagiscono quasi completamente con le basi molto forti.*

** Tra un acido di media forza o debole e una base di media forza o debole si stabilisce un equilibrio HB + b ⇌ Hb + B in cui si trovano in competizione due acidi HB e Hb come donatori di protoni e due basi b e B quali accettori di protoni: l'equilibrio tende a spostarsi verso la formazione dell'acido e della base più deboli. La reazione tra gli acidi cloridrico e perclorico con sodio idrossido o potassio idrossido ...*

R. ... è praticamente completa.

***D**. Tra l'acido fluoridrico e la base ammoniaca ...*

R. ... si stabilisce l'equilibrio

$$HF + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$$

acido debole	base debole	acido più debole	base più debole

che tende a spostarsi a destra.

D. *Quando l'acido o la base più forti sono volatili e possono allontanarsi dal sistema in reazione, per la l.a.m. può accadere che la reazione proceda verso la formazione dell'acido o della base più forti.*
Quando si riscalda sodio cloruro con acido fosforico, l'equilibrio

$$H_3PO_4 + Cl^- \rightleftharpoons HCl + H_2PO_4^-$$
acido debole *base debole* *acido forte* *base forte*

che dovrebbe essere spostato a sinistra ...

R. ... si sposta a destra perchè HCl è volatile e le altre tre sostanze non lo sono.

D. *L'acido cianidrico è gassoso; l'equilibrio della reazione* $HCN + Na_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + NaCN$ *è spostato: a) verso destra; b)verso sinistra.*

R. b).

D. *L'acido fluoridrico è gassoso; l'equilibrio della reazione* $NaH_2BO_3 + HF \rightleftharpoons H_3BO_3 + NaF$ *è spostato: a) verso destra; b) Verso sinistra.*

R. b).

D. *E' possibile che avvvengano le seguenti reazioni?*
a) $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$
b) $CO_3^{2-} + HBr \rightarrow HCO_3^- + Br^-$
c) $HNO_2 + Cl^- \rightarrow NO_2^- + HCl$

R. a) Possibile. b) Possibile. c) Impossibile.

15.5. Costante di acidità

D. *Per un acido HB in soluzione acquosa diluita*

$HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B$ *la costante di acidità è il rapporto*

$$\frac{[H_3O^+]\,[B]}{[HB]} = K_a \qquad \text{da cui} \qquad pK_a = colg\,K_a = -\lg K_a$$

R. *Non si dovrebbe scrivere* $[H_3O^+]\,[B] \,/\, [HB]\,[H_2O] = K_a$ *?*

D. *Sì, ma la concentrazione molare* $[H_2O]$ *dell'acqua in equilibrio viene assorbita nella costante* K_a *perchè ...*

R. ... il numero delle moli di acqua che reagiscono con l'acido è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti.

15.6. Costante di basicità

D. *Per una base B in soluzione acquosa diluita*

$B + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$ *la costante di basicità è il rapporto*

$$\frac{[HB]\,[OH^-]}{[B]} = K_b \qquad \text{da cui} \qquad pK_b = colg\ K_b = -\lg K_b$$

Ora, poichè il prodotto di due costanti è una costante

$K_a \times K_b = cost.$ *ovvero* $pK_a + pK_b = cost.$ *...*

R. *... per esprimere la forza di un acido o di una base è sufficiente conoscere* K_a *o* K_b *, oppure* pK_a *o* pK_b*.*

15.7. Legge di Ostwald

D. *Il grado di dissociazione* α *di un acido debole (e di una base debole) in soluzione diluita a concentrazione c, è legato alle costanti di acidità (e basicità) K dalla relazione*

$K = c\,\alpha^2 / (1 - \alpha)$ *(legge della diluizione di Ostwald).*

D. *Quando K e* α *sono molto piccoli,* $(1 - \alpha)$ *si può trascurare e l'equazione diventa*

$K = c\,\alpha^2$ *da cui* $\alpha = \sqrt{K / c}$.

Il grado di dissociazione di una soluzione acquosa 0,2 M di un acido HB è $\alpha = 0{,}03$*. Calcolare la costante di acidità.*

R. $K_a = 0{,}2\ (0{,}03)^2 / 1 - 0{,}03 = 1{,}85 \cdot 10^{-4}$ ovvero $K_a = 0{,}02\ (0{,}03)^2 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$

15.8. Autoprotolisi - Prodotto ionico dell'acqua

D. *L' autoprotolisi è una reazione di protolisi in cui una molecola dona protoni ad un'altra molecola della stessa specie. Nell'acqua, acido debolissimo e base debolissima, sono presenti piccolissime quantità di ioni idronio e di ioni idrossido per l'autoprotolisi*

$$\underset{\text{acido}}{HOH} + \underset{\text{base}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{acido}\\\text{coniugato}}}{H_3O^+} + \underset{\substack{\text{base}\\\text{coniugata}}}{OH^-}$$

Così ad es., alla temperatura di 24 °C, in 1 l di acqua (ovvero 1 kg di acqua ovvero 1000/18 = 55,5 mol di acqua) vi sono appena un decimilionesimo di mole di H_3O^+ *e un decimilionesimo di mole di* OH^-*. Applicando la l.a.m. si ha*

$$[H_3O^+]\,[OH^-] \,/\, [H_2O]^2 = K$$

Ora, poiché il numero delle moli di acqua che reagiscono è trascurabile rispetto al numero delle moli presenti si può scrivere

$[H_3O^+]\,[OH^-] = cost. = K_w$ *da cui* $pK_w = -\lg K_w$

La costante K_w prende il nome di prodotto ionico dell'acqua e dipende soltanto dalla temperatura.
Alla temperatura di 25 °C, $K_w = 10^{-14}$ (e quindi $pK_w = 14$).
Calcolare le concentrazione molari dello ione idronio e dello ione idrossido nell'acqua, alla temperatura di 25 °C.

R. Per ogni mole di H_3O^+ vi è una mole di OH^- per cui, a 25 °C,

$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/l

D. *Calcolare:*
a) la concentrazione dello ione idronio in una soluzione contenente 10^{-4} mol/l di ione idrossido;
b) la concentrazione dello ione idrossido in una soluzione contenente 10^{-3} mol/l di ione idronio.

R. a) $[H_3O^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10}$ mol/l ovvero $pK_a = 14 - 4 = 10$

b) $[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$ mol /l ovvero $pK_b = 14 - 3 = 11$

15.9. Attività

R. *Nelle soluzioni acquose degli acidi e delle basi si verificano interazioni tra gli ioni che quindi non sono completamente liberi: la concentrazione effettiva di uno ione, l' attività (a) è il prodotto della concentrazione molare c per un coefficiente di attività γ (sempre minore di 1): $a = \gamma\, c$. Quanto più la concentrazione diminuisce, tanto più alto è il coefficiente di attività per cui, per le soluzioni diluite, si può considerare $\gamma = 1$ e l'attività uguale alla concentrazione.*
Calcolare l'attività degli ioni OH^- in una soluzione 0,2 N di idrossido di sodio, se $\gamma_{OH} = 0,8$.

R. Poichè NaOH è totalmente dissociato, $[OH^-] = [NaOH] = 0,2$ mol/l e $a_{OH} = 0,2 \times 0,8 = 0,16$ mol/l.

15.10. pH e pOH

D. *Il pH e il pOH sono i cologaritmi decimali dell'attività dello ione idronio H_3O^+ e rispettivamente dello ione idrossido OH^- in una soluzione acquosa. Per le soluzioni acquose diluite si considerano, con buona approssimazione, come cologaritmi della concentrazione molare dello ione idronio e dello ione idrossido*

$pH = colg\,[H_3O^+]$ $pOH = colg\,[OH^-]$

Il pH diminuisce con l'aumentare della temperatura.

Esempio. Per l'acqua:

°C	5	25	40	50
pH	7,37	7,00	6,77	6,63

Poichè, a 25 °C,

$[H_3O^+]\,[OH^-] = K_w = 10^{-14}$ *si può scrivere*

$pH + pOH = pK_w = 14$ *da cui* $pH = 14 - pOH$ $pOH = 14 - pH$

Si è convenuto di esprimere con il pH non soltanto l'acidità di una soluzione ma anche la sua basicità.
Un chimico dei primi del Novecento, leggendo che un bagno di tintura doveva avere un determinato pH, esclamò:«Siamo impazziti: fosforo in un bagno di tintura?».

R. Un tempo il simbolo del fosforo non era P ma Ph ed il concetto di pH fu introdotto da Soren Sørensen nel 1909.

D. *Calcolare la variasione della concentrazione molare dello ione idronio* se *il pH di una soluzione sale da 3 a 6, cioè raddoppia.*

R. $[H_3O^+]$ diminuisce da 10^{-3} mol/l a 10^{-6} mol/l diventando *mille volte più bassa.*

D. *Calcolare il pH e il pOH dell'acqua a 25 °C.*

R. Poiché $[H_3O^+] = [OH^-]$ e $[H_3O^+] \times [OH^-] = 10^{-14}$

$[H_3O^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/l pH = 7

$[OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ mol/l pOH = 7

L'acqua e le soluzioni acquose neutre, a 25 °C, hanno pH = 7.

D. *Calcolare il pH di due soluzioni contenenti:*
a) 10^{-4} *mol/l di ione idronio;*
b) $2 \cdot 10^{-6}$ *mol/l di ioni idronio;*
Quale delle due soluzioni è più acida?

R. a) pH = 4 b) pH = 6 - lg 2 = 6 - 0,3 = 5,7

La soluzione a) è più acida della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idronio più alta e quindi un pH più basso**.**

Tab. 15.2. Scala del pH.

0	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**

← aumenta l'acidità ⇓ aumenta la basicità →

soluzione
neutra

D. *Le soluzioni acide hanno pH < 7, tanto più basso quanto più la soluzione è acida. Le soluzioni basiche hanno pH > 7, tanto più alto quanto più la soluzione è basica. Così ad es., il pH del sangue arterioso, a 37 °C, è compreso tra 7,35 e 7,45, un intervallo molto ristretto, mantenuto tale per la presenza di tamponi (→ 15.18) quali l'emoglobina, il sistema H_2CO_3/HCO_3^- e altri. Valori superiori a 7,45 o inferiori a 7,35 denotano stati patologici (alcalosi e acidosi).*
Ad un poco d'acqua si aggiunge una goccia di acido solforico conc.: a) il pH aumenta; b) il pH diminuisce.

R. b).

D. *Il pOH di una soluzione acquosa è 4.*
La soluzione:
a) è acida;
b) è basica.

R. b). pH = 10.

D. *Calcolare la variazione del pH di una soluzione quando la concentrazione dello ione idronio aumenta da 10^{-5} mol/l a 10^{-4} mol/l.*

R. Il pH diminuisce di una unità, da 5 a 4.

D. *A 10 l di acqua si aggiungono 0,01 mol di NaOH. Il pH:*
a) aumenta di due punti;
b) diminuisce di due punti;
c) aumenta di quattro punti;
d) diminuisce di quattro punti.

R. c). In 1 l di acqua si trovano ora 0,001 mol/l di ioni OH^-. Se $[OH^-]$ diventa 10^{-3}, il pH diventa 14 - 3 = 11 e quindi aumenta da 7 a 11.

Tab. 15/3. pH di alcune soluzioni.

	pH		*pH*
HCl M	0	latte	6,5÷6,7
H_2SO_4 0,5 M	0,3	H_2O (privata di CO_2)	7,0
succhi gastrici	1,0÷2,8	sangue arterioso	7,35÷7,45
succo di limone	2,2÷2,4	acqua di mare	8,0÷8,2
aceti	2,4÷3,4	$NaHCO_3$ 0,1M	8,3
vini	2,8÷3,8	Na_2CO_3 0,1M	11,6
birre	4,0÷4,7	$Ca(OH)_2$ satura	12,5
sudore	4,5÷7,5	Na_3PO_4 0,1M	12,7
saliva	5,6÷7,6	NaOH M	14

D. *Calcolare il pH di due soluzioni contenenti:*
a) 10^{-3} mol/l di ione idrossido;

b) 1,4·10^{-5} mol/l di ione idrossido.
Quale delle due è più basica?

R. a) pOH = 3 pH = 14 - 3 = 11
b) pOH = 5 - lg 1,4 = 5 - 0,15 = 4,8 pH = 14 - 4,8 0 = 9,2

La soluzione a) è più basica della soluzione b) avendo una concentrazione dello ione idrossido maggiore, quindi un pOH più basso e un pH più alto.

D. *Quando si scioglie 1/100 di mole di sodio idrossido in 1 l di acqua il pH della soluzione risulta:*
a) vicino a 13;
b) poco superiore a 7;
c) inferiore a 7.

R. a) Contenendo la soluzione 10^{-2} mol/l di OH^-, pOH = 2 e pH = 12.

D. *Una soluzione avente pH 6 contiene:*
a) 10^{-6} mol/l di OH^-;
b) 10^{-8} mol/l di OH^-.

R. b).

15.11. pH degli acidi monoprotici forti

D. *Gli acidi molto forti (cloridrico, bromidrico, iodidrico, perclorico, nitrico e altri meno comuni), e le basi molto forti (sodio idrossido, potassio idrossido ed altre meno comuni), in soluzione acquosa diluita, si possono considerare totalmente idrolizzati. Si può quindi considerare $[HA] = [H_3O^+]$ e $[B] = [OH^-]$.*
Calcolare il pH di:
a) una soluzione acquosa 0,01 M di acido cloridrico;
b) una soluzione acquosa 0,001 M di potassio idrossido.

R. a) $[HCl] = [H_3O^+] = 10^{-2}$ pH = 2
b) $[KOH] = [OH^-] = 10^{-3}$ pOH = 3 pH = 14 - 3 = 11

D. *Calcolare quanti millilitri di acido cloridrico 0,1 M si devono diluire con acqua per ottenere una soluzione avente pH = 4.*

R. A pH 4 corrisponde $[H_3O^+] = 10^{-4}$ mol/l. Poichè $x : V_2 = c_2 : c_1$

x : 1000 ml = $10^{-4} : 10^{-1}$ x = 10 ml di HCl 0,1 M

D. *Quando la soluzione è molto diluita, non si possono trascurare gli ioni H_3O^+ e OH^- forniti dall'acqua, che vanno a sommarsi con quelli dell'acido (o della base).*
Calcolare il pH di una soluzione $2·10^{-8}$ M di un acido HA forte.

R. Se non si tenesse conto degli ioni dell'acqua, considerando $[HA] = [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-8}$, risulterebbe pH = 8 - lg 2 = 7,7 il che è assurdo. Tenendo conto degli ioni dell'acqua, ai $2 \cdot 10^{-8}$ mol/l di H_3O^+ prodotti dall'acido si aggiungono 10^{-7} mol/l di H_3O^+ prodotti dall'acqua, per un totale di $12 \cdot 10^{-8}$ mol/l, per cui pH = 8 - lg 12 = 6,9.

15.12. pH degli acidi monoprotici deboli

D. *Per calcolare il pH degli acidi (e basi) monoprotici deboli non si può considerare* $[HA] = [H_3O^+]$ *e* $[B] = [OH^-]$ *ma si deve prima calcolare la concentrazione di* H_3O^+ *(o di* OH^-*) in equilibrio con l'acido (o la base) non idrolizzata; occorre quindi conoscere la costante di acidità* K_a *dell'acido (o la costante di basicità* K_b *della base) oppure il grado di dissociazione dell'elettrolito.*
Calcolare il pH di una soluzione 0,01 M di acido fluoridrico, acido debole avente $K_a = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$.

R. $[H_3O^+]\,[F^-] / [HF] = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$

	HF	H_3O^+	F^-
all' inizio	0,01	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,01 – x	x	x

$x^2 / 0{,}01 - x = 7{,}1 \cdot 10^{-4}$ $\quad x^2 + 7{,}1 \cdot 10^{-4}\, x - 7{,}1 \cdot 10^{-4} = 0$ $\quad x = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$

$x = [H_3O^+] = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ $\quad pH = 3 - \lg 2{,}2 = 2{,}7$

D. *Quando l'acido e la base sono molto deboli, essendo x molto piccolo si può considerare (c - x) = c, per cui*

$x^2 / c = K_a$ *(o* K_b*)* $\quad$ *da cui* $\quad x = \sqrt{K_a\, c}$ $\quad$ *(oppure* $x = \sqrt{K_b\, c}$*)*

Si evita così l'equazione di 2° grado.
Risolvere l'esercizio precedente applicando la formula semplificata.

R. $[H_3O^+] = \sqrt{7{,}1 \cdot 10^{-4} \times 10^{-2}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ $\quad pH = 3 - \lg 2{,}6 = 2{,}6$

D. *Quando si conosce il grado di dissociazione si ricava da questo la costante di acidità (o di basicità) e infine il pH.*
Calcolare il pH di una soluzione di una base debole monoprotica 0,08 M avente grado di dissociazione $\alpha = 0{,}012$.

R. $K_a = c\,\alpha^2 = 0{,}08 \times 0{,}012^2 = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$
$[OH^-] = \sqrt{K_b \times c} = \sqrt{1{,}15 \cdot 10\text{-}5 \times 0{,}08} = 9{,}6 \cdot 10^{-4}$
$pOH = 4 - \lg 9{,}6 = 3$ $\quad pH = 14 - 3 = 11$

D. *I calcoli del pH di un acido monoprotico debole (e del pOH di una base monoprotica debole) si possono eseguire rapidamente utilizzando, anzichè le costanti di*

acidità o di basicità, i loro cologaritmi, il pK_a e il pK_b , ricordando che, a 25°C, $pK_a + pK_b = pK_w = 14$.

$pH = ½ (pK_a - lg\ c)$ $pOH = ½ (pK_b - lg\ c)$.

Calcolare il pH di:
a) una soluzione 0,25 M di acido acetico CH_3COOH (per la coppia acido/base CH_3COOH / CH_3COO^-, $pK_a = 4,7$);
b) una soluzione 0,02 M di ammoniaca NH_3 (per la coppia acido/base NH_4^+/NH_3, $pK_a = 9,36$).

R. a) pH = ½ (4,75 - lg 0,25) = 2,6
b) pK_b = 14 - 9,36 = 4,7 pOH = ½ (4,7 - lg 0,02) = 3,2 pH = 14 - 3,2 = 10,8

15.13. pH dei sali

D. *Le soluzioni acquose dei sali sono:*
** neutre, quando il catione e l'anione sono aprotici.*
** acide, quando il catione è un acido e l'anione è aprotico.*
** basiche, quando il catione è aprotico e l'anione è una base.*
** possono essere acide, neutre o basiche quando il catione è un acido e l'anione è una base.*
Calcolare il pH di una soluzione acquosa 0,1 M di potassio cloruro KCl.

R. K^+ e Cl^- sono entrambi ioni aprotici per cui la soluzione è neutra con pH = 7.

D. *Una soluzione acquosa di potassio cianuro KCN è:*
a) acida;
b) basica;
c) neutra.

R. b). Perché K^+ è aprotico e CN^- una base.

D. *Una soluzione acquosa di ammonio cloruro NH_4Cl ha:*
a) pH > 7;
b) pH = 7;
c) pH < 7;

R. c). Perché NH_4^+ è un acido e Cl^- aprotico.

D. *Il pH delle soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ (chiamato un tempo carbonato acido di sodio) hanno:*
a) pH > 7;
b) pH = 7;
c) pH < 7.

R. a) perché Na^+ è aprotico e HCO_3^- è una base; il termine carbonato acido di sodio può quindi trarre in inganno. Il «bicarbonato» non soltanto non è un acido ma è una base e infatti è presente in molti preparati farmaceutici contro l'iperacidità gastrica.

D. *Le soluzioni acquose dei sali il cui catione è un acido debole monoprotico e l'anione è aprotico (o il cui anione è una base debole monoprotica e il catione è aprotico) non si differenziano dalle soluzioni delle basi o degli acidi deboli. Il loro pH si calcola come per queste due categorie di sostanze.*
Calcolare il pH di:
a) Una soluzione 0,7 M di ammonio cloruro NH_4Cl (per la coppia NH_4^+ / NH_3, pK_a = 9,26);
b) Una soluzione 0,05 M di potassio acetato CH_3COOK (per la coppia CH_3COOH / CH_3COO^-, pK_a = 4,7);
c) Una soluzione 0,1 M di potassio carbonato K_2CO_3 (per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, pK_a = 10,4);
d) Una soluzione 0,1 M di potassio fosfato K_3PO_4 (per la coppia HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}, pK_a = 12,3).

R. a) pH = ½ (9,26 - lg 0,7) = 4,7
b) pK_b = 14 - 4,7 = 9,3 pOH = ½ (9,3 - lg 0,05) = 5,3 pH = 14 - 5,3 = 8,7
c) pK_b = 14 - 10,4 = 3,6 pOH = ½ (3,6 - lg 0,1) = 2,3 pH = 14 - 1,3 = 11,7
d) pK_b = 14 - 12,3 = 1,7 pOH = ½ (1,7 - lg 0,1) = 1.35 pH = 14 - 1,35 = 12,7

D. *Il pH delle soluzioni dei sali in cui il catione è un acido debole monoprotico e l'anione una base debole monoprotica, si calcola, con buona approssimazione, nel modo seguente*

$pH = 7 + ½ (pK_a - pK_b)$.

Calcolare il pH di una soluzione diluita di ammonio acetato $AcONH_4$. Per la coppia $AcOH / AcO^-$, pK_a = 4,75; per la coppia NH_4^+ / NH_3, pK_a = 9,26.

R. $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ Per l'acido NH_4^+ pK_a = 9,26
$AcO^- + HOH \rightleftharpoons AcOH + OH^-$ Per la base AcO^- pK_b = 14 - 4,75 = 9,25
pH = 7 + ½ (9,26 - 9,25) = 7.

15.14. pH degli acidi poliprotici

D. *Per le soluzioni acquose degli acidi (e basi) poliprotici il calcolo del pH è complesso perchè i prodotti della loro idrolisi sono a loro volta acidi e basi e si stabiliscono equilibri simultanei. Anche in questo caso si possono tuttavia usare semplici formule per il calcolo approssimato.*

D. ** Acidi (e basi) forti biprotici.*

Calcolare il pH di una soluzione 0,2 M di acido solforico, molto forte nel primo stadio della ionizzazione ($H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$) e meno forte nella seconda ($HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$; $K_a = 2 \cdot 10^{-2}$).

R. Dal primo stadio: $[H_3O^+] = [H_2SO_4] = [HSO_4^-] = 0,2$ mol/l
Dal secondo stadio:

	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H_3O^+
all' inizio	0,2	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,2 – x	x	x

$x^2 / (0,2 - x) = 2 \cdot 10^{-2}$ $x^2 + 0,02\ x - 0,004 = 0$ $x = [H_3O^+] = 0,055$

$[H_3O^+]$ totale $= 0,2 + 0,055 = 0,255 = 2,55 \cdot 10^{-1}$ pH = 1- lg 2,55 = 0,59

D. *In soluzione molto diluita, la concentrazione dello ione idronio si può considerare doppia di quella dell'acido e la concentrazione dello ione idrossido doppia di quella della base.*
Calcolare il pH di una soluzione 0,0005 M di acido solforico.

R. $2 \times 0,0005 = 10^{-3}$ mol/l di H_3O^+ pH = 3.

D. Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di idrossido di bario.

R. $2 \times 0,1 = 0,2 = 2 \cdot 10^{-1}$ mol/l di OH^-
pOH = 1- lg 2 = 0,7 pH = 14 - 0,7 = 13,3.

D. * *Acidi di media forza e deboli di- e triprotici. Per il calcolo del pH è necessario conoscere i valori della prima e della seconda costante di ionizzazione, o dei rispettivi pK_a..*
Calcolare la concentrazione degli ioni HS^-, S^{2-}, H_3O^+ e il pH di una soluzione 0,05 M di acido solfidrico, avente $K_{a1} = 10^{-7}$ e $K_{a2} = 10^{-13}$.

R. Per il primo stadio della ionizzazione si ha:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ $[HS^-]\,[H_3O^+] / [H_2S] = K_{a1} = 10^{-7}$ $pK_{a1} = 7$

$x^2 / (0,05 - x) = 10^{-7}$

Essendo x molto piccolo, si può trascurare la differenza (0,05 - x) e scrivere $x^2 / 0,05 = 10^{-7}$, da cui $x = [H_3O^+] = [HS^-] = 7 \cdot 10^{-5}$.

Per il secondo stadio della ionizzazione si ha:

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ $[S^{2-}]\,[H_3O^+] / [HS^-] = K_{a2} = 10^{-13}$ $pK_{a2} = 13$

La concentrazione di HS^- è quella del primo stadio; lo ione idronio del primo stadio si somma a quello del secondo:

	HS^-	S^{2-}	H_3O^+
all' inizio	$7\cdot10^{-5}$	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	$7\cdot10^{-5} - x$	x	$7\cdot10^{-5} + x$

$(7\cdot10^{-5} + x)\ x / 7\cdot10^{-5} - x = 10^{-13}$

Essendo *x* molto piccolo si possono trascurare la differenza $(7\cdot10^{-5} - x)$ e la somma $(7\cdot10^{-5} + x)$ e scrivere $7\cdot10^{-5} \times x / 7\cdot10^{-5} = 10^{-13}$, da cui $x = [S^{2-}] = [H_3O^+] = 10^{-13}$. La debole acidità della soluzione è dovuta praticamente soltanto al primo stadio, per cui

$pH = colg\ 7\cdot10^{-5} = 5 - lg\ 7 = 4,2$

D. *Con buona approssimazione, quando le costanti di seconda, terza, ... idrolisi sono molto piccole, si può calcolare il pH tenendo conto soltanto della prima*

$pH = ½\ (pK_{a1} - lg\ c)$

Calcolare il pH della soluzione 0.05 M di acido solfidrico del quesito precedente.

R. $pH = ½\ (7 - lg\ 0,05) = 4,2$

D. * *Sali alcalini di acidi biprotici e triprotici.*
Il calcolo del pH richiederebbe la risoluzione di una equazione di terzo grado; approssimando, si può applicare l'equazione relativa alle basi deboli.
Calcolare il pH di una soluzione 0,1 M di sodio carbonato Na_2CO_3. Per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, $pK_a = 10,4$.

R. $CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad c = [CO_3^{2-}] = 0,1$ mol/l
$HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ (si può trascurare)
$pK_b = 14 - 10,4 = 3,6$ $\quad pOH = ½\ (3,6 - lg\ 0,1) = 2,3$ $\quad pH = 14 - 2,3 = 11,7$

D. * *Idrogenosali alcalini di acidi deboli biprotici e triprotici, tipo CHB e CH_2B, come ad esempio gli idrogenocarbonati e diidrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose diluite si può calcolare, approssimando, con l'equazione*

$pH = ½\ (pK_{a1} + pK_{a2})$

Calcolare il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$. Per la coppia H_2CO_3 / HCO_3^-, $pK_{a1} = 6,4$; per la coppia HCO_3^- / CO_3^{2-}, $pK_{a2} = 10,4$.

R. $pH = ½\ (6,4 + 10,4) = 8,4$

D. *Le soluzioni acquose di sodio idrogenocarbonato $NaHCO_3$ ($pK_{a1} = 6,4$ e $pK_{a2} = 10,4$) hanno reazione basica. Perchè, viceversa, le soluzioni acquose di sodio idrogenosolfito $NaHSO_3$ ($pK_{a1} = 1,92$ e $pK_{a2} = 6,4$) hanno reazione acida ?*

R. L'acido solforoso è più forte dell'acido carbonico ed il pH delle soluzioni non troppo diluite di $NaHSO_3$ risulta inferiore a 7; infatti, $pH = ½\ (1,92 + 6,4) = 4,2$.

D. ** Idrogenosali alcalini di acidi deboli triprotici, tipo C_2HB, come ad esempio gli idrogenofosfati di sodio e potassio. Il pH delle loro soluzioni acquose si può calcolare, approssimando, con l'equazione*

$$pH = ½ (pK_{a2} + pK_{a3})$$

D. *Calcolare il pH di una soluzione diluita di sodio idrogenofosfato Na_2HPO_4. Per la coppia H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$, pK_{a1} = 2,13; per la coppia $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}, pK_{a2} = 7,21; per la coppia HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}, pK_{a3} = 12,3.*

R. pH = ½ (7,21 + 12,3) = 9,7

D. I *saponi «neutri» del commercio… non sono neutri. Perchè?*

R. Se il detergente è neutro, oppure se il suo pH è inferiore a 7, *non è un sapone* ma un *syndet* (synthetic detergent), a base di tensioattivi sintetici. I saponi per bucato più ordinari venivano prodotti saponificando i grassi con sodio idrossido e erano fortemente alcalini per l'eccesso di NaOH impiegato. Sono detti *saponi neutri* quelli ottenuti con particolare cura, senza eccedere con la base. Ma sono ugualmente basici essendo sali di acidi grassi i cui anioni, come ad esempio lo ione palmitato $C_{15}H_{31}COO^-$, sono basi e reagiscono con l'acqua liberando ioni OH^-.

15.15. Calcolo di $[H_3O^+]$, $[OH^-]$ e *c* dal pH

D. *. * Per gli acidi e le basi forti si ha*

$pH = colg\ [H_3O^+]$ $\quad [H_3O^+] = anticolg\ pH$
$pOH = colg\ [OH^-]$ $\quad [OH^-] = anticolg\ pOH$

Il pH di una soluzione acquosa di un acido è 5,9. Calcolare le concentrazioni dello ione idronio e dello ione idrossido.

R. $[H_3O^+]$ = anticolg 5,9 = $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$[OH^-] = 10^{-14} / 1{,}3 \cdot 10^{-6} = 7{,}7 \cdot 10^{-9}$ mol/l

D. ** Per gli acidi e le basi deboli si ha*

$pH = ½ (pK_a - lg\ c)$ $\quad colg\ c = 2\ pH - pK_a$
$pOH = ½ (pK_b - lg\ c)$ $\quad colg\ c = 2\ pOH - pK_b$

D. *Il pH di una soluzione acquosa di acido borico è 5,1; calcolare la concentrazione della soluzione (pK_a = 9,24).*

R. colg c = 2 × 5,1 - 9,24 = 0,96 $\quad c$ = anticolg 0,96 = 0,1 mol/l

D. *Il pH di una soluzione acquosa di ammoniaca è 10,6; calcolare la concentrazione della soluzione (il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26).*

R. pOH = 14 - 10,6 = 3,4 $\quad pK_b$ = 14 - 9,26 = 4,7

colg c = 2 × 3,4 - 4,7 = 2,1 anticolg 2,1 = $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ mol/l

15.16. Calcolo del pH delle miscele di acidi

D. ** Miscele di acidi aventi forza dello stesso ordine di grandezza. Gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano.*
Calcolare il pH di una soluzione acquosa contenente 0,0005 mol/l di HCl e 0,0005 mol/l di H_2SO_4, considerandoli totalmente idrolizzati.

R. Da HCl → 0,0005 mol/l H_3O^+
Da H_2SO_4 → 2 × 0,0005 = 0,001 mol/l H_3O^+
Totale: $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l H_3O^+ pH = 3 - lg 1,5 = 3 - 0,18 = 2,8

D. ** Miscele di acidi forti e deboli. Anche in questo caso gli ioni idronio prodotti dai due acidi si sommano; tuttavia, gli H_3O^+ dell'acido più debole si possono trascurare quando la concentrazione dell'acido forte è maggiore di quella dell'acido debole e anche nel caso contrario se il valori delle costanti di acidità K_a sono lontani tra loro.*
Calcolare il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di un acido HB molto forte (K_a > 55,5) e 0,1 mol/l di un acido debole H'B' avente $K_a = 10^{-5}$.

R. Da HB → 0,05 mol/l H_3O^+ ; da H'B', essendo $0{,}005\ x / 0{,}1 = 10^{-5}$, $x = [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-5}$; questo valore è è trascurabile rispetto a $5 \cdot 10^{-2}$, per cui: pH ≈ 2 - lg 5 = 1,3.

15.17. Neutralizzazione

D. *La neutralizzazione è la reazione tra un acido forte e una base forte in quantità stechiometriche, con formazione di acqua. Il pH della soluzione salina risultante è 7. L'entalpia di reazione tra le quantità stechiometriche di un qualsiasi acido monoprotico forte e una qualsiasi base monoprotica forte (es: HCl + NaOH; $HClO_4$ + KOH) è la stessa. Perchè?*

R. Perchè avviene la stessa reazione

$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ ovvero $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

D. *Calcolare, dai dati seguenti, l'entalpia della reazione di neutralizzazione tra un acido molto forte e una base molto forte.*

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$$

ΔH^0_f (kJ/mol)	0	- 230	- 285

R. ΔH^0 = - 285 - (- 230) = - 55 kJ/mol (reazione esotermica)

15.18. Tamponamento

D. *Il tamponamento è la diminuzione dell'acidità di un acido per aggiunta di un sale il cui anione è una base debole, e anche la diminuzione della basicità di una base per aggiunta di un sale il cui catione è un acido debole. Quando ad una certa quantità di acido cloridrico si aggiunge una quantità stechiometrica di sodio acetato si stabilisce l'equilibrio*

$HCl + CH_3COONa \rightleftharpoons NaCl + CH_3COOH$
ovvero $H_3O^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$

La reazione verso destra non è una neutralizzazione. Tuttavia, l'acido forte viene rimpiazzato dall'acido debole, quindi ...

R. ... l'acidità diminuisce, viene *tamponata*.

D. *Quando ad una certa quantità di sodio idrossido si aggiunge una quantità stechiometrica di ammonio cloruro si stabilisce l'equilibrio*

$NaOH + NH_4Cl \rightleftharpoons NaCl + H_2O + NH_3$

ovvero $OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$

In questo caso la base forte viene rimpiazzata dalla base debole quindi ...

R. ... la basicità diminuisce, viene *tamponata.*

D. *Ad 1 l di soluzione 0,025 M di acido cloridrico si aggiungono 0,1 ml di sodio acetato AcONa; il volume della soluzione praticamente non varia. Per la coppia AcOH / AcO^-, $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$. Calcolare il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento.*

R. HCl è molto forte per cui si può considerare $[HCl] = [H_3O^+] = 2{,}5\cdot10^{-2}$ mol/l per cui, prima del tamponamento, pH = 2 - lg 2,5 = 1,6. Dalla reazione HCl + AcONa ⇌ NaCl + AcOH si vede che 1 mol di acido cloridrico elimina 1 mol di sodio acetato e produce 1 mol di acido acetico; in equilibrio si trovano perciò $[AcONa] = [AcO^-] = 0{,}1 - 0{,}025 = 0{,}075$ mol; [AcOH] = 0,025 mol, da cui

$1{,}8\cdot10^{-5} = [AcO^-]\,[H_3O^+] / [AcOH] = 7{,}5\cdot10^{-2}\ x / 2{,}5\cdot10^{-2}$
$x = 6\cdot10^{-6}$ pH = 6 - lg 6 = 5,2

Il sodio acetato diminuisce l'acidità della soluzione di acido cloridrico innalzandone il pH da 1,6 a 5,2. L'acido cloridrico non è stato neutralizzato ma la soluzione risulta tamponata, essendo fortemente diminuita la sua acidità.

D. *Ad 1 l di acido acetico 0,005 M si aggiungono 0,05 mol di sodio acetato; il volume della soluzione praticamente non varia. Calcolare il pH della soluzione prima e dopo il tamponamento. Per la coppia AcOH / AcO^-, $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$.*

R. $[H_3O^+] = \sqrt{K_a\ c} = \sqrt{1{,}8\cdot10^{-5} \times 0{,}005} = 3\cdot10^{-4}$ mol/l pH = 4 - lg 3 = 3,5

0,05 moli di sodio acetato, totalmente dissociato, forniscono 0,05 mol di AcO^- che vanno a sommarsi con quelle prodotte nella idrolisi dell'acido acetico. Quest'ultima concentrazione si può trascurare per cui:

$1{,}8\cdot10^{-5} = 0{,}05\ x\ /\ 0{,}005 \qquad x = 1{,}8\cdot10^{-6} \qquad pH = 6 - \lg 1{,}8 = 5{,}7$

Il sodio acetato riduce l'acidità della soluzione di acido acetico, innalzando il pH da 3,5 a 5,7.

D. *Ad 1 l di ammoniaca 2M si aggiunge 1 mol di ammonio cloruro; il volume della soluzione praticamente non varia. Calcolare il pH prima e dopo l'aggiunta del tamponante. Per la coppia NH_4^+ / NH_3, $K_b = 1{,}8\cdot10^{-5}$, $pK_a = 9{,}26$.*

R. $pK_b = 14 - 9{,}26 = 4{,}74 \quad pOH = ½\ (4{,}74 - \lg\ 2\ ) = 2{,}2$
$pH = 14 - 2{,}2 = 11{,}8$

1 mol di ammonio cloruro fornisce 1 mol di NH_4^+ che va ad aggiungersi a quelle prodotte nella idrolisi dell'ammoniaca, trascurabili. Sempre approssimando,la concentrazione dell'ammoniaca all'equilibrio si può considerare uguale alla concentrazione iniziale, per cui

$1{,}8\cdot10^{-5} = [NH_4^+]\ [OH^-] / [NH_3] = 1\times x\ /\ 2 \qquad x = [OH^-] = 3{,}6\cdot10^{-5}$
$pOH = 5 - \lg 3{,}6 = 4{,}4 \qquad pH = 14 - 4{,}4 = 9{,}6.$

L'ammonio cloruro riduce ulteriormente la basicità dell'ammoniaca, abbassando il pH da 11,8 a 9,6.

15.19. Soluzioni tampone

D. *Le soluzioni tampone, o semplicemente tamponi, sono soluzioni il cui pH varia poco anche per diluizione o per aggiunta di piccole quantità di acidi o di basi forti. Esse contengono un acido debole e una base debole (che può anche essere la base coniugata dell'acido).*
Come si può preparare una soluzione tampone CH_3COOH / CH_3COO^-?

R. a) Aggiungendo sodio acetato CH_3COONa ad una soluzione acquosa di acido acetico CH_3COOH.
b) Aggiungendo una soluzione di sodio idrossido, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di acido acetico: si forma sodio acetato e rimane dell'acido acetico libero.
c) Aggiungendo una soluzione di acido cloridrico, in quantità inferiore a quella stechiometrica, ad una soluzione di sodio acetato: si forma acido acetico e rimane sodio acetato libero.

D. *Per calcolare con buona approssimazione il pH di una soluzione tampone si applicano le formule di Henderson-Hasselbalch*

Tampone acido/sale *Tampone base/sale*

$$pH = pK_a + \lg \frac{[sale]}{[acido]} \qquad pH = pK_a + \lg \frac{[base]}{[sale]}$$

applicabili quando le concentrazioni dei reagenti non sono troppo basse e non troppo diverse tra loro.
Calcolare il pH di una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di un acido HB e 0,2 mol/l del suo sale di sodio NaB; per l'acido, $K_a = 10^{-4}$ e quindi $pK_a = 4$.

R.

	HB	B	H_3O^+
all' inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+ x
all'equilibrio	0,1 – x	0,2 - x	x

$$\frac{(0,2 + x)\ x}{0,1 - x} = 10^{-4} \qquad x = 5 \cdot 10^{-5} \qquad pH = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Poichè x è molto piccolo, si può approssimare, per evitare l'equazione di secondo grado, considerando $(0,2 + x) = 0,2$ e $(0,1 - x) = 0,1$, per cui

$$\frac{0,2\ x}{0,1} = 10^{-4} \qquad x = [H_3O^+] = 10^{-4} \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \cdot 10^{-4} \qquad pH = 4 - \lg 0,5 = 4,3$$

D. *La concentrazione dello ione idronio, per un tampone acido/sale si ricava moltiplicando la costante di acidità per il rapporto tra la concentrazione dell'acido e quella del sale*

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[acido]}{[sale]} \quad \textit{ovvero, usando i cologaritmi} \quad pH = pK_a + \frac{[sale]}{[acido]}$$

che è la prima equazione di Henderson-Hasselbalch. Per il tampone dell esercizio precedente

$$pH = 4 + \lg \frac{0,2}{0,1} = 4 + \log 2 = 4 + 0,3 = 4,3$$

D. *Calcolare il pH di una soluzione contenente 0,05 mol/l di acido glicolico 0,05 mol/l di sodio glicolato; il pK_a della coppia $CH_2(OH)COOH$ / $CH_2(OH)COO^-$ è 3,83.*

0,05

R. pH = 3,83 + lg ------- = 3,83.
0,05

D. *Calcolare il pH di una soluzione contenente 1,3 mol/l di ammoniaca e 0,9 mol/l di ammonio cloruro; il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26.*

1,3
R. pH = 9,26 + lg ------- = 9,4
0,93

D. *I rapporti sale/acido, in una soluzione tampone, sono rispettivamente, 0,1, 1 e 10. Calcolare i rispettivi valori del pH.*

R. pH = pK_a + lg 0,1 = pK_a – 1
pH = pK_a + lg 1 = pK_a
pH = pK_a + lg 10 = pK_a + 1.

15.20. Diluizione di un tampone

D. *Il pH di una soluzione acida o basica non tamponata varia sensibilmente con la diluizione; per le soluzioni tampone la variazione, entro certi limiti, è piccola.*
Calcolare la variazione del pH quando si diluisce con acqua, raddoppiando il volume:
a) Una soluzione 0,2 M di acido cloridrico;
b) Una soluzione 0,2 M di acido acetico;
c) Una soluzione tampone contenente 0,1 mol/l di acido acetico e 0,1 mol/l di sodio acetato. Per la coppia AcOH / AcO^-, pK_a = 4,75.

R.

Prima della diluizione	Dopo la diluizione
a) $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-1}$ pH = 1 - lg 2 = 0,7	$[H_3O^+] = 10^{-1}$ pH = 1
b) pH = ½ (4,75 - lg 0,2) = 2,72	pH = ½ (4,75 - lg 0,1) = 2,87
c) pH = 4,75 + lg 0,1 / 0,1 = 4,75	pH = 4,75 + lg 0,05 / 0,05 = 4,75

Il pH dell'acido forte varia, quello dell'acido debole pure mentre per la soluzione tampone non si ha variazione.

15.21. «Inerzia» di un tampone

D. *Ad 1 l di una soluzione tampone contenente 1 mol/l di acido acetico e 1 mol/l di sodio acetato si aggiungono:*
a) 0,1 mol di acido cloridrico;
b) 0,1 mol di sodio idrossido.

In entrambi i casi il volume della soluzione praticamente non varia. Calcolare il pH della soluzione tampone prima e dopo l'aggiunta dell'acido forte e della base forte (pK_a = 4,75).

R. $pH = 4,75 + \lg \frac{1}{1} = 4,75$

a)	AcOH	AcO^-
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di HCl	1 + 0,1	1 – 0,1

$$pH = 4,75 + \lg \frac{1 + 0,1}{1 - 0,1} = 4,85$$

b)	AcOH	AcO^-
all' inizio	1	1
dopo aggiunta di NaOH	1 – 0,1	1 + 0,1

$$pH = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,76$$

Le variazioni del pH sono piccole.

D. *A tre soluzioni tampone acido acetico/sodio acetato (pH = 4,75) si aggiungono 0,1 mol di HCl nei rapporti acido/sale:*
a) 1 : 2;
b) 1 : 1;
c 2 : 1.
Il volume della soluzione praticamente non varia. Calcolare il pH nei tre casi.

R.

	AcOH			AcO^-		
	a)	b)	c)	a)	b)	c)
all'inizio	1	1	2	2	1	1
+ HCl	1 + 0,1	1 + 0,1	2 + 0,1	2 - 01	1 - 0,1	1 – 0,1

a) $pH = 4,75 + \lg \frac{2 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,99$ b) $pH = 4,76$ c) $pH = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{2 + 0,1} = 4,38$

Si ha il massimo effetto tamponante quando, nel tampone, la concentrazione dell'acido è uguale a quella del sale.

15.22. Indicatori acido-base

D. *Gli indicatori acido-base, o indicatori del pH, sono acidi organici colorati HB la cui base coniugata B^- possiede un colore diverso*

$$\underset{1° \text{ colore}}{HB} + H_2O \rightleftharpoons \underset{2° \text{ colore}}{B^-} + H_3O^+$$

In soluzione acida l'equilibrio è spostato a sinistra e prevale il colore dell'acido; in soluzione basica l'equilibrio è spostato a destra e prevale il colore della base.
Il metilarancio è un indicatore rosso in soluzione acida e giallo in soluzione basica. Questo indicatore non assume, come sembrerebbe, colore arancione (intermedio tra rosso e giallo), a pH 7. Perchè?

R. Ogni indicatore assume una colorazione intermedia tra quella «acida» e quella «basica» quando [HA] = [B^-] ; ciò si verifica quando il pH del mezzo in cui si trova è uguale al pK_a dell'indicatore. Applicando la l.a.m. ad un indicatore HB si ha

$$\frac{[B^-]\ [H_3O^+]}{[HB]} = K_a \qquad \text{Quando } [HB] = [B^-] \qquad [H_3O^+] = K_a \qquad pH = pK_a$$

D. *In realtà, il colore intermedio di un indicatore compare non ad un determinato pH ma entro un certo intervallo di pH detto zona di viraggio. La zona di viraggio dell'indicatore tornasole (HB, rosso; B^-, azzurro) è compresa tra pH 5 e pH 8.*
Quali colorazioni assume il tornasole in:
a) acqua;
b) sodio nitrato 0,1 M;
c) acido cloridrico 0,1 M;
d) sodio idrossido 0,1 M;
e) acido acetico 0,25 M (pH = 2,67);
f) ammoniaca 0,02 M (pH = 10,8);
g) ammonio nitrato 0,7 M (pH = 4,7);
h) sodio idrogenocarbonato 0,1 M (pH = 8,4).

R. a) Violaceo. b) Violaceo. c) Rosso. d) Azzurro. e) Rosso. f) Azzurro. g) Rosso. h) Azzurro.

D. *La zona di viraggio dell'indicatore fenolftaleina (HB incolore, B^- rosso) è compresa tra pH 8,4 e pH 9,8. Quale colore assume l'indicatore nelle soluzioni della domanda precedente?*

R. a) Incolore. b) Incolore. c) Incolore. d) Rosso. e) Incolore. f) Rosso. g) Incolore. h) Incolore.

15.23. Titolazione

La titolazione volumetrica è un metodo di analisi quantitativa consistente nel far gocciolare da una buretta la soluzione di un reagente, di cui si conosce la

concentrazione, in un campione della soluzione in esame, seguendo l'andamento della reazione con vari strumenti. Nell'analisi delle basi il sistema più semplice consiste nel far gocciolare da una buretta un acido a concentrazione nota in un campione di base, in presenza di qualche goccia di indicatore. Gli acidi si titolano con soluzioni di base a concentrazione nota. In entrambi i casi, la fine della reazione è rivelata dal cambiamento di colore dell'indicatore (viraggio).

D. *Titolazione degli acidi e delle basi forti. Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido forte (pH < 7), il pH non cresce progressivamente ma subisce una impennata a 7 quando si raggiunge la neutralizzazione (punto di equivalenza). Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base forte con un acido forte.*
A 100 ml di acido cloridrico M (pH = 0 ; in 1 ml vi sono 10^{-3} mol) si aggiungono 50 ml di sodio idrossido M, poi altro sodio idrossido rispettivamente fino a 75 ml, 90 ml, 99,9 ml, 100 ml, 100,1 ml. Calcolare il pH della soluzione dopo le varie aggiunte di base.

R. Dopo l' aggiunta di 50 ml di NaOH M, i 50 ml di HCl rimasti contengono $50 \cdot 10^{-3}$ ml di H_3O^+, ora diluiti in 100 + 50 = 150 ml di soluzione; la concentrazione molare di H_3O^+ diventa

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{150 \text{ ml}} = 3{,}33 \cdot 10^{-1} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 1 - \lg 3{,}33 = 0{,}48$$

Dopo l'aggiunta di 75 ml di NaOH M, i 25 ml di HCl rimasti contengono $25 \cdot 10^{-3}$ mol di H_3O^+, ora diluiti in 100 + 75 = 175 ml di soluzione; la concentrazione molare diventa

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{25 \times 10^{-3} \text{ mol}}{175 \text{ ml}} = 1{,}4 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l } H_3O^+ \qquad pH = 1 - \lg 1{,}4 = 0{,}85$$

Dopo l'aggiunta rispettivamente di 90 ml e 99,9 ml di NaOH M si ha

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{190 \text{ ml}} = 5{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 2 - \lg 5{,}3 = 1{,}28$$

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{0{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{199{,}9 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol } H_3O^+ \qquad pH = 4 - \lg 5 = 3{,}3$$

La soluzione è ancora acida.
Dopo l'aggiunta di 100 ml di NaOH M, HCl risulta totalmente neutralizzato, la soluzione è neutra ed ha pH = 7 (punto di equivalenza) perchè si forma NaCl i cui ioni Na^+ e Cl^- sono aprotici.

Con l'aggiunta di 100,1 ml di NaOH M la soluzione diventa basica, contiene $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol di OH^- in 100 + 100,1 ml per cui si ha

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{0{,}1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{200{,}1 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l } OH^-$$

pOH = 4 - lg 5 = 3,3; pH = 14 - 3,3 = 10,7

Bastano 0,1 ml di NaOH M in più per rendere la soluzione basica.

D. *Titolazione degli acidi e delle basi deboli. Quando si aggiunge progressivamente una base forte ad una soluzione di un acido debole il pH si abbassa progressivamente fino al punto di equivalenza, che non è più a pH 7 come nelle reazioni acido forte-base forte perchè non si forma un sale aprotico. Lo stesso fenomeno si verifica nella titolazione di una base debole con un acido forte ed è dovuto alla formazione di soluzioni tampone.*
Il pK_a della coppia AcOH/AcO^- è 4,75. A 100 ml di acido acetico 0,1 M (pH = 2,87) ai aggiungono progressivamente 50 ml di NaOH 0,1 M e 100 ml di NaOH 0,1 M. Calcolare il pH della soluzione dopo le due aggiunte di base.

R. In 100 ml di acido acetico vi sono 0,1/10 = 0,01 mol di AcOH. Per aggiunta di 50 ml di NaOH 0,1 M le moli di AcOH vengono dimezzate, diventando 0,005 mol, mentre si formano 0,005 mol di AcONa. Si è formata *una soluzione tampone* il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$\text{pH} = 4{,}75 + \lg \frac{0{,}005}{0{,}005} = 4{,}75$$

Per aggiunta di 100 ml di NaOH 0,1 M, 0,01 mol di AcOH scompaiono generando 0,01 mol di AcONa, ora in 200 ml di soluzione, per cui [AcONa] = 5 × 0,01 = 0,05 mol/l. Anche se non vi è più acido acetico, la soluzione *non è neutra* ma *basica* essendo l'anione AcO^- una base

$AcO^- + HOH \rightleftharpoons AcOH + OH^-$

$pK_b = 14 - 4{,}7 = 9{,}3$ pOH = ½ (9,3 - lg 0,05) = 5,3 pH = 14 - 5,3 = 8,7

Il punto di equivalenza non cade a pH 7 ma in campo basico.

D. *L'indicatore metilarancio è rosso a pH < 3,1 e giallo a pH > 4,4. L'indicatore fenolftaleina è incoloro a pH < 8,4 e rosso a pH > 9,8. Quale dei due è adatto per indicare il punto di equivalenza nella titolazione dell'acido acetico con NaOH 0,1 M dell'esercizio precedente?*

R. La fenolftaleina.

D. *Il pK_a della coppia NH_4^+ / NH_3 è 9,26. A 100 ml di ammoniaca 0,1 M (pH = 11,1) si aggiungono progressivamente 50 ml di acido cloridrico 0,1 M e 100 ml di acido cloridrico 0,1 M. Calcolare il pH della soluzione dopo le due aggiunte di acido.*

R. In 100 ml di ammoniaca 0,1 M vi sono 0,1/10 = 0,01 mol di NH_3. Per aggiunta di 50 ml di HCl 0,1 M le moli di ammoniaca vengono dimezzate, diventando 0,005, mentre si producono 0,005 mol di NH_4Cl. Si forma anche in questo caso una soluzione tampone il cui pH si calcola con l'equazione di Henderson-Hasselbalch

$$pH = 9,26 + \lg \frac{0,005}{0,005} = 9,26$$

Per aggiunta di 100 ml di HCl 0,1 M scompaiono 0,01 mol di ammoniaca e si producono 0,01 mol di ammonio cloruro, ora in 200 ml di soluzione, per cui $[NH_4Cl] = 5 \times 0,01 = 0,05$ mol/l. Anche se non vi è più ammoniaca, la soluzione *non è neutra* ma *basica*, essendo il catione NH_4^+ un acido

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ pH = ½ (9,26 - lg 0,05) = 5,28

Il punto di equivalenza cade ora in campo acido.

15.24. Equivalente di un acido e di una base

D. *La grandezza* equivalente*, tanto utile per il chimico analista, è stata esclusa dal SI.*

D. *Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido cloridrico e una di sodio idrossido affinchè un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?*

R. Poiché il rapporto stechiometrico HCl : NaOH è 1: 1, la condizione richiesta si verifica quando le due soluzioni hanno la stessa molarità.

D. *Quale concentrazione devono avere una soluzione di acido solforico ed una di sodio idrossido affinchè un volume di acido venga neutralizzato da un uguale volume di base?*

R. Poiché il rapporto stechiometrico è H_2SO_4 : NaOH è 1 : 2), la condizione richiesta si verifica usando per esempio una soluzione 0,5 M di acido solforico e una soluzione 1M di sodio idrossido, oppure una soluzione 1M di acido solforico e una soluzione 2M di sodio idrossido.

D. *Quali concentrazioni devono avere una soluzione di un qualsiasi acido e una soluzione di una qualsiasi base affinché un volume dell'uno reagisca con un uguale volume dell'altra?*

R. Usando soluzioni contenenti una mole al litro per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche, soluzioni contenenti mezza mole al litro per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, ecc.

D. *La massa equivalente, o semplicemente equivalente, di un acido (e di una base) è la massa in grammi di sostanza che dona (o che riceve) 1 mol di* H^+ *in una determinata protolisi. Il participio «determinata» è la chiave per evitare errori. E' anche necessario conoscere nei dettagli le caratteristiche dell'acido e della base. Così ad es., chi non conosce che l'acido diossofosforico(I) (acido ipofosforoso)* H_3PO_2 *è monoprotico (*$H^+H_2PO_2^-$*) potrebbe essere indotto a calcolare in modo errato l'equivalente, ingannato dai tre atomi di idrogeno della formula molecolare.*

** Per gli acidi monoprotici e le basi monoprotiche l'equivalente coincide con la mole.*

L'equivalente degli acidi HF, HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2NSO_3H *(acido solfammico),* CH_3COOH, HSO_4^- *e delle basi NaOH, KOH,* NH_3, $C_6H_5NH_2$, HCO_3^- *coincide con la mole? a) sì; b) No.*

R. a)

** Per gli acidi biprotici e le basi biprotiche, soltanto se nella protolisi donano o acquistano entrambi i protoni, l'equivalente corrisponde a mezza mole.*

D. L'equivalente di H_2SO_4, $Ca(OH)_2$ e $Ba(OH)_2$ corrisponde a ...

R. ... mezza mole.

D. ** Per gli acidi triprotici e le basi triprotiche, soltanto se nella protolisi acquistano o cedono tre protoni, l'equivalente corrisponde a un terzo di mole.*
A 30 ml di acido fosforico M si aggiungono 2 gc di metilarancio e titola con sodio idrossido M. L'indicatore vira dopo l'aggiunta di 10 ml di sodio idrossido. (H_3PO_4 *= 98 g).Perchè?*

R. Si deduce che nella titolazione in presenza di metilarancio l'acido fosforico cede un solo protone alla base

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$ per cui eq = 98 g

D. *A 30 ml di acido fosforico M si aggiungono 2 gc di fenolftaleina e titola con sodio idrossido M. L' indicatore vira dopo l'aggiunta di 20 ml di sodio idrossido. Perchè?*

R. Si deduce che nella titolazione in presenza di fenolftaleina l'acido fosforico cede due protoni alla base

$H_3PO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + 2H^+$ per cui eq = 98/2 = 49 g

D. *Per calcolare l'equivalente di un acido e di una base si devono quindi conoscere a priori il comportamento della sostanza nella reazione di protolisi che si intende effettuare. Si devono inoltre conoscere le proprietà dell'indicatore usato per cogliere il punto finale della titolazione.*
L'acido borico, (H_3BO_3 *= 61,8), pur contenendo tre atomi di idrogeno, è un acido monoprotico, per cui il suo equivalente è ...*

R. ... 61,8 g (e non 61,8/3 g).

D. *L'acido solforico H_2SO_4 (M = 98) è forte anche nel secondo stadio della ionizzazione, per cui il suo equivalente è ...*

R. ... 98/2 = 49 g.

D. *L'acido carbonico H_2CO_3, biprotico, è un acido debole: nella titolazione con una base in presenza di fenolftaleina cede un solo protone quindi il suo equivalente ...*

R. ... coincide con la mole.

D. *Il sodio carbonato (Na_2CO_3 = 106, la base è CO_3^{2-}) titolato con un acido in presenza di metilarancio acquista due protoni mentre titolato con un acido in presenza di fenolftaleina acquista un solo protone, per cui l'equivalente*

R. ... nel primo caso è 106/2 = 53 g e nel secondo 106 g.

15.25. Normalità

D. *Una soluzione si definisce normale quando in 1 l di essa è presente 1 equivalente di un soluto, o un suo multiplo o sottomultiplo. Le più soluzioni più usate sono: 2N (2 eq/l); N (1 eq/l); 1/2 N (0,5 eq/l); 1/10 N (0,1 eq/l).*

Per le soluzioni diluite la normalità si esprime anche in milliequivalenti al litro (1 meq/l = 10^{-3} eq/l) e microequivalenti al litro (1 μeq/l = 10^{-6} eq/l).
Calcolare quanti grammi di acido solfammico (H_2NSO_3H = 97,1) occorre pesare, sciogliere e «portare a volume» con acqua per preparare 250 ml di soluzione 0,87 N di questo acido.

R. g/l = 97,1 (per sol. N) g/l = 97,1 × 0,87 = 84,5 (per sol. 0,87 N)

Si pesano 84,5/4 = 21,1 g di acido solfammico, si sciolgono in poca a acqua e si porta a volume con acqua in un matraccio tarato da 250 ml.

D. *Calcolare quanti millilitri di acido solforico conc. (≈1760 g/l) occorre diluire con acqua per preparare 5 l di una soluzione all'incirca normale (M = 98).*

R. x : 5 l = 49 g/l : 1760 g/l x = 0,14 l = 140 ml

15.26. Analisi volumetrica

D. *La concentrazione di una soluzione acida (o basica) si può determinare mediante titolazione volumetrica con una base (o con un acido) di cui è nota la normalità. In modo analogo, si può titolare un ossidante (→ 18.) con una soluzione riducente a titolo noto, e viceversa.*

25 ml di una soluzione di acido solforico richiedono, per essere neutralizzati, 30 ml di una soluzione 0,2 N di sodio idrossido. Calcolare la concentrazione in grammi al litro della soluzione di acido solforico.

R. H_2SO_4 = 98 g eq = 49 g 1000 ml 0,2 N contengono $0,2 \times 49 = 9,8$ g H_2SO_4

1 ml di acido solforico 0,2 N contiene 0,0098 g di H_2SO_4 1 ml di NaOH neutralizza quindi 0,0098 g di acido solforico, per cui, nei 25 ml di soluzione acida, vi sono $30 \times 0,0098 = 0,29$ g di H_2SO_4 e, in 1000 ml, $0,29 \text{ g} \times 40 = 11,6$ g. La soluzione di acido solforico contiene 11,6 g/l ovvero 1,16 % m/V, di H_2SO_4.

D. *Nella pratica si presentano vari casi e i relativi calcoli possono essere condensati in alcune facili espressioni, ove V_t sono i millilitri di soluzione titolatrice richiesti e n la sua normalità; eq è l'equivalente della sostanza analizzata.*

Il risultato di un'analisi viene sovente espresso in percento in massa o in grammi al litro non della sostanza analizzata ma di una sostanza ad essa collegata. Così ad es., le concentrazioni dei fertilizzanti azotati, potassici e fosfatici si esprimono rispettivamente in % m/m di N, % m/m di K_2O e in % m/m di P_2O_5. In questi casi, nei relativi calcoli, dovranno essere introdotti rispettivamente gli equivalenti dell'azoto, dell'ossido di potassio e dell'anidride fosforica.

D. ** Il campione da analizzare è una soluzione diluita. V ml di soluzione si titolano direttamente con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha*

$$g/l = \frac{eq \; n \; V_t}{V}$$

D. *10 ml di una soluzione diluita di acido acetico (monoprotico, CH_3COOH = 60 g e quindi eq = 60 g) richiedono, in una titolazione, 24 ml di soluzione 0,5 N di sodio idrossido. Calcolare la concentrazione in grammi al litro della soluzione acida.*

R. $\dfrac{60 \text{ g} \times 0,5 \times 24 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 72$ g/l CH_3COOH

D. ** Il campione da analizzare è una soluzione concentrata non viscosa. V ml di soluzione si diluiscono con acqua in un matraccio tarato avente volume V_M; si prelevano con una pipetta V_P ml di soluzione diluita e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando la concentrazione è richiesta in grammi al litro si ha*

$$g/l = \frac{eq \;\; n \;\; V_t \;\; V_M}{V \;\; V_p}$$

50 ml di soluzione di sodio idrossido (NaOH = 40 ; eq. = 40 g) si diluiscono con acqua in un matraccio tarato da 1 l. 50 ml di soluzione diluita richiedono, nella titolazione, 37,1 ml di acido cloridrico 0,5 N. Calcolare la concentrazione in g/l di NaOH.

$$\textbf{R.}\ \frac{40\ \text{g} \times 0{,}5 \times 37{,}1\ \text{ml} \times 1000\ \text{ml}}{50\ \text{ml} \times 50\ \text{ml}} = 297\ \text{g/l NaOH.}$$

D. ** Il campione da analizzare è una soluzione concentrata viscosa o è solido. In questo caso non è possibile prelevare un campione in volume ma occorre partire da una massa nota; m grammi di soluzione concentrata (o di sostanza solida) si sciolgono in acqua e si diluiscono al volume V_M in un matraccio tarato; si prelevano con una pipetta V_p millilitri di soluzione e si titolano con la soluzione titolatrice. Quando si vuole esprimere il risultato in percento in massa si ha*

$$\%\ \text{m/m} = \frac{eq \quad n \quad V_t \quad V_M}{10 \quad m \quad V_P}$$

6 g di acido fosforico conc. si diluiscono a 250 ml in un matraccio tarato. 25 ml di soluzione diluita richiedono 9,1 ml di sodio idrossido 0,5 N, indicatore metilarancio. Calcolare la percentuale in massa dell'acido fosforico (H_3PO_4 = 98; eq = 98 g).

$$\textbf{R.}\ \frac{98\ \text{g} \times 0{,}5 \times 9{,}1\ \text{ml} \times 250\ \text{ml}}{10 \times 6\ \text{g} \times 25\ \text{ml}} = 74{,}6\ \%\ \text{m/m}\ H_3PO_4$$

D. *Si deve determinare la concentrazione di una soluzione di acido solforico al 95 % circa disponendo di sodio idrossido 0,5 N, un matraccio tarato da 250 ml e una pipetta da 25 ml. Calcolare l'ordine di grandezza della massa del campione da pesare, volendo impiegare intorno a 20 ml di sodio idrossido 0,5 N per la neutralizzazione dell'acido. (H_2SO_4 = 98 g; eq = 49 g.*

$$\textbf{R.}\ \frac{49 \times 0{,}5 \times 20 \times 250}{10 \times x \times 25} = 95 \qquad x \approx 5\ \text{g}$$

15.27. Titolazioni di ritorno e per confronto

D. ** Nella titolazione* di ritorno*, adottata quando la reazione è lenta, alla sostanza si aggiunge un volume V_A in eccesso di una soluzione titolata A. Terminata la reazione, si titola l'ecesso di A con una soluzione B consumando un volumeV_B. Il volume di titolante corrispondente alla sostanza è (V_A - V_B).*
0,2 g di un minerale contenente diossido di manganese, un ossidante (MnO_2 = 87; eq = 87/2) si fanno bollire con 50 ml di acido ossalico 0,1 N (un riducente). Terminata la

reazione si titola l'eccesso di acido ossalico con potassio permanganato 0,1 N (un ossidante) e ne occorrono 19,7 ml. Calcolare la percentuale di MnO_2 nel minerale.

R. Al diossido di manganese corrispondono (50 – 19,7) ml di potassio permanganato 0,1 N per cui

$$\frac{87/2\ \text{g} \times\ 0{,}1\ \ (50 - 19{,}7)\ \text{ml}}{10\ \times\ 0{,}2\ \text{g}} = 65{,}9\ \%\ \text{m/m di}\ MnO_2$$

D. * *Nella titolazione* per confronto, *adottata quando una delle soluzioni è poco stabile, alla sostanza si aggiunge un volume V_A in eccesso di una soluzione titolata A poco stabile. Terminata la reazione, si titola l'eccesso di A con una soluzione B consumando un volume V_B. In parallelo, si esegue una prova in bianco titolando un volume V_A di soluzione A con la soluzione B, consumando un volume V_C. Il volume di titolante corrispondente alla sostanza è (V_C - V_B).*
10 ml di una soluzione acquosa di triossido di cromo si trattano con 40 ml una soluzione di ferrro(II) solfato in eccesso. Terminata la reazione, si titola l'eccesso di Fe^{2+} con potassio permganato 0,1 N consumandone 25 ml. A parte si esegue una prova in bianco titolando 40 ml di ferro(II) solfato con potassio permanganato 0,1 N, consumandone 37 ml. Calcolare la concentrazione in percento m/V di triossido di cromo (CrO_3 = 99,9; eq = 99,9/3).

R.
$$\frac{99{,}0/3 \times 0{,}1\ (37 - 25)\ \text{ml}}{10\ \text{ml}} = 3{,}9\ \%\ \text{m/V}$$

16. PRECIPITAZIONE

16.1. Prodotto di solubilità

D. *Primo Levi, a proposito dell'analisi chimica di una roccia, ha scritto: «... giù il ferro con ammoniaca, giù il nichel (quanto poco! un pizzico di sedimento rosa) con dimetilgliossima...». La frase è piuttosto oscura. Che cosa significa?*

R. Lo scrittore, parlando in gergo, allude ad un classico metodo di analisi chimica secondo il quale, nella soluzione acquosa di uno ione, viene prodotta una sostanza insolubile che si deposita sul fondo del recipiente, cioè «va giù», «precipita».

D. *Per precipitazione si intende la formazione di un composto insolubile (precipitato) in seno ad una soluzione, per reazione tra due ioni. Ciò si verifica quando, ad una determinata temperatura, il prodotto delle concentrazioni dei due ioni supera il prodotto di solubilità del composto.*
La solubilità (S) di una sostanza è la concentrazione della sua soluzione satura in un determinato solvente, ad una determinata temperatura.

Un elettrolito A_mB_n (sale o idrossido) poco solubile in acqua si può considerare totalmente dissociato per la grande diluizione della sua soluzione satura

$$A_mB_n \rightarrow mA^{n+} + nB^{m-} \quad \textit{per cui} \quad \frac{[A^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n}{[A_mB_n]} = K$$

$[A_mB_n]$ rappresenta la solubilità S del composto, espressa in moli al litro; poichè questa costante dipende soltanto dalla temperatura, si può ritenere anche

$$[A^{n+}]^m\,[B^{m-}]^n = \text{cost.} = K_s$$

La costante K_s si chiama prodotto di solubilità dell'elettrolito. Il prodotto di solubilità di un elettrolito poco solubile è quindi il prodotto delle masse attive dei suoi ioni nella soluzione satura, ad una determinata temperatura.
Per l'idrossido di cromo $Cr(OH)_3$ il prodotto di solubilità è:
a) $K_s = [Cr^{3+}]\,[3OH^-]$;
b) $K_s = [Cr^{3+}]\,[OH^-]^3$;
c) $K_s = [Cr^{3+}]\,[3OH]^3$;
d) $K_s = [Cr^{3+}]^3\,[OH^-]$.

R. b).

D. *I prodotti di solubilità dei sali e degli idrossidi poco solubili sono molto piccoli per cui si preferisce usare il cologaritmo del prodotto di solubilità*

$$pK_s = -\lg K_s$$

Per il magnesio ossalato MgC_2O_4, $pK_s = 8{,}0$. La concentrazione di MgC_2O_4 nella soluzione satura è:
a) 10^{-8} mol/l ;
b) 10^{-4} mol/l.

R. b). *Da 1 mol di MgC_2O_4 si formano 1 mol di Mg^{2+} e 1 mol di $C_2O_4^{2-}$.*

D. *La solubilità del calcio carbonato $CaCO_3$ è $S = 6{,}9\cdot10^{-5}$ mol/l. Calcolare il prodotto di solubilità K_s e il suo pK_s.*

R. Da 1 mol di $CaCO_3$ si formano 1 mol di Ca^{2+} e 1 mol di CO_3^{2-} per cui

$$K_s = [Ca^{2+}]\,[CO_3^{2-}] = (6{,}9\cdot10^{-5})^2 = 4{,}8\cdot10^{-9}$$
$$pK_s = -\lg 4{,}8\cdot10^{-9} = 9 - \lg 4{,}8 = 8{,}3$$

D. *Calcolare il pK_s dell'argento cromato Ag_2CrO_4 la cui solubilità è $S = 6{,}9\cdot10^{-5}$ mol/l.*

R. 1 mol di Ag_2CrO_4 produce 2 mol di Ag^+ e 1 mol di CrO_4^{2-}, quindi vi sono in soluzione $2 \times 6{,}9\cdot10^{-5} = 1{,}38\cdot10^{-4}$ mol/l di Ag^+ e $6{,}9\cdot10^{-5}$ mol/l di CrO_4^{2-} per cui

$K_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = (1{,}38\cdot10^{-4})^2 \times 6{,}9\cdot10^{-5} = 1{,}3\cdot10^{-12}$ $\quad pK_s = 12 - \lg 1{,}3 = 11{,}9$

Tab. 16.1. Calcolo di K_s e S per vari tipi di elettroliti.

	K_s	S
AB	S^2	$\sqrt{K_s}$
AB_2 o A_2B	$4\,S^3$	$\sqrt[3]{K_s / 4}$
AB_3 o A_3B	$27\,S^4$	$\sqrt[4]{K_s / 27}$
A_2B_3 o A_3B_2	$108\,S^5$	$\sqrt[4]{K_s / 108}$

D. *Calcolare il prodotto di solubilità del cadmio fosfato $Cd_3(PO_4)_2$ se $S = 1{,}15\cdot10^{-7}$ mol/l.*

R. Il sale è un elettrolito del tipo A_3B_2 per cui $K_s = 108\,(1{,}15\cdot10^{-7})^5 = 2{,}17\cdot10^{-33}$.

D. *Calcolare la solubilità in acqua dell'argento fosfato Ag_3PO_4, avente $K_s = 1{,}4\cdot10^{-21}$.*

R. Il sale è in elettrolito del tipo A_3B per cui $S = \sqrt[4]{1{,}4\cdot10^{-24} / 27} = \sqrt[4]{5{,}2\cdot10^{-23}}$

$S = \frac{1}{4} \lg 5{,}2\cdot10^{-23} = -5{,}57$ $\qquad$ antilg $-5{,}57 = 2{,}7\cdot10^{-6}$ mol/l

D. *Il pK_s del bario solfato è 9,87. Calcolare la quantità di acqua necessaria per portare in soluzione 1 g di questo sale ($BaSO_4 = 233$).*

R. $K_s = \text{antilg } 9{,}87 = 1{,}35\cdot10^{-10}$ $\qquad S = \sqrt{1{,}35\cdot10^{-10}} = 1{,}2\cdot10^{-5}$ mol/l

$1{,}2\cdot10^{-5} \times 233 = 2{,}7\cdot10^{-3}$ g/l $\qquad$ $1\text{ g} \dfrac{1\text{ l}}{2{,}7\cdot10^{-3}\text{ g}} \approx 370$ l di acqua

16.2. Precipitazione

Quando, ad una determinata temperatura, il prodotto delle masse attive degli ioni di un elettrolito supera il prodotto di solubilità dell' elettrolito, la soluzione diventa sovrassatura e parte dell'elettrolito si separa allo stato solido (precipitazione). Così ad es., quando si aggiunge acido cloridrico diluito (oppure una soluzione acquosa di sodio cloruro o di qualsiasi cloruro metallico) ad una soluzione acquosa di piombo nitrato (o di un altro sale di piombo) si forma un precipitato bianco cristallino di piombo cloruro; in tutti i casi la reazione avviene tra il catione piombo e l'anione cloruro: $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2$. Riscrivere le seguenti reazioni di precipitazione escludendo gli ioni spettatori:
a) Calcio cloruro + sodio carbonato;
b) Argento nitrato + potassio cromato;
c) Bario cloruro + acido solforico diluito;
d) Alluminio solfato + sodio idrossido.

R. a) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$ $\quad$ b) $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4$
c) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ $\quad$ d) $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$

D. *Calcolare la concentrazione minima dello ione S^{2-} necessaria affinchè possa precipitare il bismuto solfuro Bi_2S_3 da una soluzione millimolare (10^{-3} mol/l) di Bi^{3+}. $K_s = 10^{-96}$.*

R. $[Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 = 10^{-96}$ $\qquad [S^{2-}]^3 = \dfrac{10^{-96}}{(10^{-3})^2} = 10^{-90}$

$[S^{2-}] = \sqrt[3]{10^{-90}} = 10^{-30}$ mol/l

D. *Per l'argento cloruro AgCl, $K_s = 10^{-10}$. Prevedere se AgCl precipita quando:*

a) Si mescolano in parti uguali una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione $6 \cdot 10^{-7}$ M di $AgNO_3$;

b) Si mescolano, sempre in rapporto 1:1, una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione 10^{-4} M di $AgNO_3$.

R. Dopo la mescolanza il volume della soluzione raddoppia e le concentrazioni degli ioni Cl^- e Ag^+ risultano dimezzate per cui, essendo i due sali totalmente dissociati

a) $[NaCl = [Cl^-] = 0{,}5 \times 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5}$
$[AgNO_3] = [Ag^+] = 0{,}5 \times 6 \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-7} \times 3 \cdot 10^{-7} = 1{,}5 \cdot 10^{-11} < 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni *è inferiore* al prodotto di solubilità del sale: AgCl non precipita.

b) $[Cl^-] = [Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5}$ $\qquad (5 \cdot 10^{-5})^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-9} > 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni *supera* il prodotto di solubilità del sale, la soluzione diventa sovrassatura e AgCl precipita.

16.3. Effetto dello ione in comune

Dopo aver precipitato un sale usando le quantità stechiometriche dei reagenti, rimangono sempre in soluzione piccole quantità dei loro ioni. E' possibile realizzare una precipitazione praticamente completa usando un piccolo eccesso di uno dei due reagenti, per un fenomeno chiamato effetto dello ione in comune. Un forte eccesso potrebbe provocare il risultato opposto, cioè la parziale o totale ridissoluzione del precipitato per formazione di complessi.
Inviando una corrente di acido cloridrico gassoso in una soluzione satura di sodio cloruro, si separano cristallini bianchi. Quale reazione avvviene?

R. Non avviene nessuna reazione: l'eccesso di ioni cloruro fa oltrepassare il prodotto di solubilità del sodio cloruro e parte del sale precipita.

D. *Si mescolano in rapporto stechiometrico due soluzioni di argento nitrato e di sodio cloruro, aventi concentrazioni tali che il prodotto di solubilità di AgCl ($K_s = 10^{-10}$)*

venga superato. Dopo separazione del precipitato di AgCl, si aggiunge alla soluzione ancora tanto sodio cloruro tale che la concentrazione di Cl^- diventi 0,01 mol/l. Si nota un lieve intorbidimento e ciò significa che precipita altro AgCl. Perchè l'eccesso di ioni Cl^- aumenta la quantità di precipitato?

R. $S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$ mol/l (solubilità di AgCl)

Ciò significa che dopo la precipitazione con le quantità stechiometriche di $AgNO_3$ e di NaCl rimangono in soluzione ancora 10^{-5} mol/l di AgCl. Si può ora calcolare la solubilità di AgCl non più in acqua ma in una soluzione 0,01 M di NaCl, cioè quando $[Cl^-] = 10^{-2}$ mol/l. Poichè il prodotto di solubilità è una costante si ha

$$[Ag^+] \times 10^{-2} = 10^{-10} \qquad \text{da cui} \qquad [Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol/l}$$

La solubilità di AgCl, essendo $[Ag^+] = [AgCl]$, diventa ora 10^{-8} mol/l . La solubilità di AgCl in una soluzione centimolare di sodio cloruro è circa *mille volte più piccola* della solubilità in acqua.

16.4. Precipitazione selettiva

D. *Il classico procedimento sistematico per la ricerca dei cationi in una soluzione acquosa, prevede una prima precipitazione di alcuni solfuri, aventi prodotto di solubilità molto basso, in soluzione acida (prima a pH 0 poi a pH 2,2) e una seconda in soluzione basica, in cui precipitano altri solfuri aventi K_s relativamente più basso.*
In tre soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Cu^{2+}, di Sn^{2+} e di Mn^{2+} si invia acido solfidrico fino a saturazione (~10^{-1} mol/l, K_a complessivo ~10^{-22}). Si vuole stabilire se precipitano o meno i rispettivi solfuri CuS, SnS, MnS nelle seguenti condizioni (I prodotti di solubilità dei tre solfuri sono rispettivamente 10^{-44}, 10^{-25}, 10^{-15}):
a) A pH 0;
b) A pH 2,2.

R. $H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-}$ $\qquad \dfrac{[H_3O^+]^2\,[S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-22}$

Dai prodotti di solubilità dei tre solfuri si può calcolare la concentrazione minima di S^{2-} necessaria per la loro precipitazione:

$[Cu^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-44}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-44} / 10^{-3} = 10^{-41}$ mol/l
$[Sn^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-25}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-25} / 10^{-3} = 10^{-22}$ mol/l
$[Mn^{2+}]\,[S^{2-}] = 10^{-15}$ $\qquad [S^{2-}] = 10^{-15} / 10^{-3} = 10^{-12}$ mol/l

a) A pH 0, $[H_3O^+] = 1$ per cui la concentrazione di ioni S^{2-} in soluzione è

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]\ K_a}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-1} \times 10^{-22}}{1^2} = 10^{-23}\ \text{mol/l}$$

Questa pur bassissima concentrazione è più che sufficiente per precipitare CuS ma è insufficiente per la precipitazione degli altri due solfuri. ($10^{-23} < 10^{-22;}$, $10^{-23} << 10^{-12}$).

b) A pH 2,2 la concentrazione di S^{2-} è ora superiore a quella necessaria per precipitare SnS ($10^{-19} > 10^{-22}$) per cui, oltre a CuS precipita anche SnS. Il manganese solfuro, non essendo raggiunta la concentrazione minima di S^{2-} per la sua precipitazione, non precipita.

D. *A due soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Al^{3+} e 10^{-3} mol/l di Mg^{2+} si aggiunge:*
a) Ammoniaca 0,2 M;
b) Ammoniaca 0,2 M tamponata con ammonio cloruro 0,2 M.
Si vuole stabilire se precipitano o meno gli idrossidi di alluminio ($K_s = 10^{-33}$) e magnesio ($K_s = 10^{-11}$). Per la coppia NH_3/NH_4^+, $pK_a = 9,26$.

a) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

pH = ½ (14 + 9,26 + lg 0,2) = 11,3 pOH = 14 - 11,3 = 2,7
$[OH^-]$ = antlg 2,7 = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Calcolo della concentrazione minima di OH^- necessaria affinchè precipitino i due idrossidi:

$[Al^{3+}]\ [OH^-]^3 = 10^{-33}$ $[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-33}}{10^{-3}}} = 10^{-10}$ mol/l

$[Mg^{2+}]\ [OH^-]^2 = 10^{-11}$ $[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-3}}} = 10^{-4}$ mol/l

La pur bassa concentrazione di OH^- ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nella soluzione di ammoniaca è molto superiore per cui precipitano i due idrossidi $Al(OH)_3$ e $Mg(OH)_2$.

b) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

pH = 9,26 + lg 0,2/0,2 = 9,26 pOH = 14 - 9,26 = 4,74
$[OH^-]$ = antilg 4,74 = $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l

La concentrazione dello ione idrossido è ora più bassa, per l'effetto tampone dell'ammonio cloruro. E' ancora superiore a quella necessaria per la precipitazione dell'idrossido di alluminio ($2 \cdot 10^{-5} >> 10^{-33}$) ma insufficiente per la precipitazione dell'idrossido di magnesio ($2 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$).

17. COMPOSTI DI COORDINAZIONE

17.1. Complessi

D. *Che cosa sono i composti di coordinazione?*

R. I composti di coordinazione, o complessi, sono «molecole o ioni in cui ad un atomo (coordinatore) sono uniti atomi o aggruppamenti atomici o ioni (leganti) in numero superiore al numero di ossidazione del coordinatore» (IUPAC). I leganti in grado di mettere a disposizione del coordinatore due o più doppietti elettronici si dicono polidentati.

D. *Che cosa sono i chelanti?*

R. Alcuni leganti polidentati sono detti chelanti (e i loro complessi chelati) perché il coordinatore si trova come ghermito dalle chele di un artropodo.

17.2. Nomenclatura e carica elettrica dei complessi

D. *Il nome di un complesso si scrive indicando prima il numero e il nome dei leganti, poi il nome del coordinatore e, se necessario, il suo numero di ossidazione.*

Tab. 17.1. Denominazioni IUPAC di alcuni leganti.

legante		*legante*	
F^-	fluoro-	H_2O	aquo-
Cl^-	cloro-	NH_2	ammino-
OH^-	idrosso-	NO	nitroso-
SH^-	mercapto-	NO_2^-	nitrito-
CN^-	ciano-	CO	carbonil-
SCN^-	tiociano-	CS	tiocarbonil-

** Quando il coordinatore è un atomo e i leganti molecole o aggruppamenti elettricamente neutri, il complesso è privo di carica elettrica. Rappresentare le formule dei seguenti complessi:*
a) pentacarbonilferro;
b) TEL (tetraethyl lead);
c) TML (tetramethyl lead). Etile e metile sono aggruppamenti organici monovalenti C_2H_5 e CH_3.

R. a) $Fe(CO)_5$ b) $Pb(C_2H_5)_4$ c) $Pb(CH_3)_4$.

** Quando il coordinatore è un catione e i leganti sono molecole o aggruppamenti elettricamente neutri, la carica elettrica del complesso è quella del coordinatore**.** Rappresentare le formule dei seguenti complessi:*
a) catione tetraaquonichelio(II:.
a) catione tetraamminooro(III);
b) catione esaamminocromo(III).

R. a) $Ni(H_2O)_4^{2+}$ b) $Au(NH_3)_4^{3+}$ c) $Cr(NH_3)_6^{3+}$.

** Quando il coordinatore è un catione e i leganti sono anioni, la carica elettrica del complesso è la somma algebrica delle cariche elettriche del coordinatore e dei leganti. Se il complesso risulta essere un anione, il nome del legante prende la desinenza -ato.*

Come si denominano i complessi anionici di: a) ferro; b) cromo; c) stagno; d) oro; e) nichelio; f) piombo; g)rame?

R. a) ferrati; b) cromati; c) stannati; d) aurati; e) niccolati; f) plumbati; g) cuprati.

D. *Rappresentare le formule dei seguenti complessi:*
a) *anione tetracloroaurato(III);*
b) anione tetracianozincato(II);,
c) anione esatiocianoferrato(III).

R. a) $AuCl_4^-$ b) $Zn(CN)_4^{2-}$ c) $Fe(SCN)_6^{3-}$

D. *Denominare i complessi* BF_4^- *e* $PtCl_4^{2-}$.

R. Tetrafluoroborato(III) e tetracloroplatinato(II).

D. *Un coordinatore può coordinare anche due o più leganti diversi.*
Rappresentare le formule dei seguenti complessi:
a) pentaamminoclorocromo(III);
b) tetraamminodiclorocromo(III);
c) diamminotetraclorocromato(III);
d) diamminopentaclorocromato(III);
e) tetraamminonitritocobalto(III).

R.

a) $Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ b) $Cr(NH_3)_4Cl_2^+$ c) $Cr(NH_3)_2Cl_4^-$
d) $Cr(NH_3)Cl_5^{2-}$ e) $Co(NH_3)_4(NO_2)Cl^+$

D. *a) Rappresentare la formula del complesso triamminotriclorocromo(III). E' un catione o un anione?*
b) Denominare il complesso $Pt(NH_3)_2Cl_2^{2+}$*;*
c) Rappresentare la formula dell'anione nitrosopentacianoferrato(III) (un tempo nitroprussiato).

R. a) $Cr(NH_3)_3Cl_3$ (da Cr^{3+} e $3Cl^-$); il complesso è elettricamente neutro. b) Tetramminodicloroplatino(IV). c) $Fe(NO)(CN)_5^{2-}$.

D. *Denominare i seguenti sali e acidi complessi:*
a) $K_4Fe(CN)_6$ *;*
b) $K_3Fe(CN)_6$ *;*

c) Na_2SiF_6 ;
d) H_2PtCl_6;
e) H_2AuCl_4.

R. a) Potassio esacianoferrato(II) (un tempo ferrocianuro).
b) Potassio esacianoferrato(III) (un tempo ferricianuro).
c) Sodio esafluorosilicato.
d) Acido esacloroplatinico(IV) (detto impropriamente *cloruro di platino*).
e) Acido tetracloroaurico(III) (detto impropriamente *cloruro di oro*).

D. *Rappresentare le formule dei seguenti sali complessi:*
a) sodio triidrossoplumbato(II);
b) ferro(II) e potassio esacianoferrato(III) (blu di Prussia);
c) potassio esafluorotitanato(IV);
d) ammonio diamminotetracianomercurato(II) (sale di Reinecke o ammonio reineckato).

R. a) $NaPb(OH)_3$ b) $FeKFe(CN)_6$ c) K_2TiF_6 d) $(NH_4)_2Hg(NH_3)_2(CN)_4$

Tab. 17.2. Denominazioni IUPAC di alcuni complessi.

coord.	*leganti*	*car. el.*	*esempi*
atomo	molecole o aggrup-pamenti atomici	nessuna	$Fe(CO)_5$ pentacarbonilferro $Pb(C_2H_5)_4$ tetraetilpiombo
catione	molecole o aggrup-pamenti atomici	positiva	$Fe(NO)^{2+}$ nitrosoferro(II) $Ni(H_2O)_6^{2+}$ esaaquonichelio(II
catione	anioni	positiva	$Cr(NH_3)_5Cl^{2+}$ pentaamminoclorocromo(III)
catione	anioni	nessuna	$Cr(NH_3)_3Cl_3$ triamminotriclorocromo(III)
catione	anioni	negativa	$Fe(CN)_6^{4-}$ esacianoferrato(II) $Fe(CN)_6^{3-}$ esacianoferrato(III)

D. *L'idrossido di alluminio è anfotero. Rappresentare le reazioni tra l'idrossido di alluminio con: a) acido cloridrico; b) sodio idrossido.*

a) $Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$ (sale di alluminio)

b) $Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_6^{3-}$ (esaidrossoalluminato)

17.3. Acidi e basi di Lewis

D. *Che cosa sono le basi di Lewis?*

R. Sono sostanze che posseggono doppietti elettronici non condivisi e tendono a metterli in compartecipazione con acidi di Lewis fomando composti di coordinazione. Si classificano in *dure* e *soffici*; una base è tanto più dura quanto più elettronegativo è il suo atomo «fornitore» di doppietti elettronici.

D. *Che cosa sono gli acidi di Lewis?*

R. Sono sostanze caratterizzate da lacune elettroniche e tendono ad unirsi con le basi di Lewis formando composti di coordinazione. Gli *acidi duri* sono coordinatori aventi

piccole dimensioni ed elevata carica elettrica, cioè alto potenziale ionico (rapporto carica elettrica/raggio atomico); gli *acidi soffici* hanno grandi dimensioni e piccola carica elettrica.

Tab. 17.3. Alcuni acidi e alcune basi di Lewis.

Acidi duri	*Acidi intermedi*	*Acidi soffici*
H^+ Li^+ Na^+ K^+ Be^{2+} Mg^{2+} Ca^{2+} Mn^{2+} Al^{3+} Cr^{3+} Fe^{3+} Co^{3+} BF_3 $AlCl_3$ AlH_3 SO_3 CO_2	Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Cu^{2+} Zn^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Sb^{3+} Bi^{3+} SO_2 $B(CH_3)_3$	Cr Mo W Fe Co Ni Pt^{2+} Pt^{4+} Pd^{2+} Cu^+ Ag^+ Au^+ Cd^{2+} Hg^+ Hg^{2+} BH_3 I_2 Br_2
Basi dure	*Basi intermedie*	*Basi soffici*
H_2O OH^- OR^- ROH R_2O F^- Cl^- ClO_4^- SO_4^{2-} NO_3^- PO_4^{3-} CO_3^{2-} CH_3COO^- NH_3 RNH_2 N_2H_4	Br^- SO_3^{2-} NO_2^- $C_6H_5NH_2$ C_5H_5N	I^- H^- R^- R_2S RSH RS^- CN^- SCN^- $S_2O_3^{2-}$ CO C_2H_4 C_6H_6

D. *Gli acidi duri sono in grado di formare legami di coordinazione con le basi dure, contenenti atomi molto elettronegativi quali fluoro, ossigeno, azoto, per la forte differenza di elettronegatività tra gli atomi datore e accettore. Pur essendo il risultato un composto di coordinazione, il legame è prevalentemente di natura elettrostatica. Gli acidi soffici formano facilmente complessi con le basi soffici; in questo caso, essendo piccola la differenza di elettronegatività tra* «fornitore» *e* «beneficiario»*, il legame è prevalentemente covalente.*
I complessi più stabili si ottengono nelle reazioni acido duro + base dura e acido soffice + base soffice.
Lo ione alluminio Al^{3+}, per le piccole dimensioni e l'elevata carica elettrica, è un acido duro e forma complessi con ...

R ... le basi dure quali ad es. acqua $(Al(H_2O)_n)^{3+}$, anione fluoruro, (AlF_6^{3-}), anione esa idrossoalluminato $(Al(OH)_6^{3-})$.

D. *Lo ione argento Ag^+ è un acido soffice e forma difficilmente complessi con le basi dure citate mentre forma facilmente complessi con ...*

R. ... le basi soffici come ad es. l'anione tiocianato $(Ag(SCN)_2^-)$ e l'anione tiosolfato $(Ag(SCN)_2^-)$.

17.4. Costante di instabilità

D. *Un complesso CL_n (dove C è il coordinatore e L_n sono i leganti) è in equilibrio con i suoi costituenti*

$$CL_n \rightleftharpoons C + nL$$

La costante di equilibrio K_c prende in questo caso il nome di costante di instabilità (K_i) del complesso

$$\frac{[L]\,[C]^n}{[LC_n]} = K_i \qquad \text{da cui} \qquad pK_i = -\log K_i$$

Quanto più bassa è la costante K_i (ovvero quanto più alto è pK_i) tanto più il complesso è stabile, poco dissociato nei suoi costituenti.
Applicare la l.a.m. ai complessi tetracianocuprato(II), $Cu(CN)_4^{2-}$ e tetramminorame(II), $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Cercare i valori delle costanti sui Manuali.

R. $K_i = \dfrac{[Cu^{2+}]\,[CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{2-}]} = 7{,}8\cdot10^{-18}$ $\qquad K_i = \dfrac{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 2{,}1\cdot10^{-13}$

Il primo complesso è molto meno dissociato, quindi è più stabile, del secondo.

D. *Calcolare la concentrazione dello ione argento Ag^+ in una soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato, $Ag(NH_3)_2NO_3$, contenente 1 mol/l di ammoniaca. Per lo ione complesso diamminoargento $Ag(NH_3)_2^+$, $K_i = 9{,}3\cdot10^{-8}$.*

R.

	$Ag(NH_3)_2^+$	Ag^+	$2NH_3$
all'inizio	0,1	0	0
variazioni	**- x**	**+ x**	+2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	1 + 2x

$$\frac{x\,(1+2x)}{0{,}1-x} = K_i \qquad \text{Approssimando: } \frac{x\times 1}{0{,}1} = 9{,}3\cdot10^{-8} \qquad x = [Ag^+] = 9{,}3\cdot10^{-9}$$

D. *Calcolare le concentrazioni dello ione argento Ag^+ e dello ione cianuro CN^- in una soluzione 0,1 M di potassio dicianoargentato, $KAg(CN)_2$. Per lo ione complesso dicianoargentato $Ag(CN)_2^-$, $K_i = 3{,}8\cdot10^{-19}$.*

R.

	$Ag(CN)_2$	Ag^+	$2CN^-$
all'inizio	0,1	0	0
variazioni	- x	+ x	+2x
all'equilibrio	0,1 - x	x	2x

$$\frac{x\,(2x)^2}{0{,}1-x} = K_i \qquad \text{Approssimando: } \frac{x\,(2x)^2}{0{,}1} = 3{,}8\cdot10^{-19} \qquad x^3 = \frac{3{,}8\cdot10^{-20}}{4}$$

$x^3 = 0{,}95\cdot10^{-20} = 9{,}5\cdot10^{-21}$ da cui $x = \sqrt[3]{9{,}5} \times \sqrt[3]{10^{-21}} = \sqrt[3]{95} \times 10^{-7}$

lg $\sqrt[3]{}$ 9,5 = 1/3 lg 9,5 = 0,327 antilg 0,327 = 2,12

x = [Ag+] = $2{,}12 \cdot 10^{-7}$ mol/l $2x = [CN^-] = 4{,}24 \cdot 10^{-7}$ mol/l

17.5. Complessi e precipitazione

D. *La precipitazione di una sostanza è praticamente completa usando un lieve eccesso di reattivo. Quando il reattivo è in forte eccesso, il precipitato che si forma in un primo tempo, in alcuni casi, può ridisciogliersi per formazione di complessi e quindi la soluzione ritorna limpida.*
Quando si aggiunge, ad una soluzione di mercurio(II) cloruro ($HgCl_2$), una soluzione di potassio ioduro (KI), si forma un precipitato rosso di mercurio(II) ioduro (HgI_2); se ora si continua ad aggiungere potassio ioduro, il precipitato rosso scompare e la soluzione torna limpida perchè si forma il complesso tetraiodomercurato(II), incolore. Rappresentare le due reazioni.

R. $Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2$ $HgI_2 + 2I^- \rightarrow HgI_4^{2-}$

D. *Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di alluminio cloruro si forma un precipitato bianco gelatinoso, che si ridiscioglie aggiungendo un eccesso di NaOH. Rappresentare le due reazioni (si forma un complesso esaidrossoalluminato).*

R. $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$ $Al(OH)_3 + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_6^{3-}$

D. *Un sale poco solubile precipita quando il prodotto delle masse attive dei suoi ioni supera il suo prodotto di solubilità. Quando è necessario, è possibile impedire la precipitazione di un sale complessando uno degli ioni, abbassando così la sua concentrazione ad un valore tale da rendere impossibile il raggiungimento del prodotto di solubilità.*
Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di nichelio cloruro $NiCl_2$, precipita l'idrossido di nichelio $Ni(OH)_2$, avente prodotto di solubilità piuttosto piccolo ($K_s = 1{,}2 \cdot 10^{-18}$). Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di tetramminonichelio(II) cloruro $Ni(NH_3)_4Cl_2$, precipita ancora l'idrossido di nichelio. Ciò significa che ...

R. ... nella soluzione del complesso

$$Ni(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4NH_3 \qquad K_i = \frac{[Ni^{2+}]\,[NH_3]^4}{[Ni(NH_3)_4^{2+}]} = 4{,}8 \cdot 10^{-8},$$

la concentrazione dello ione Ni^{2+} non complessato *è ancora sufficiente* per raggiungere il prodotto di solubilità di $Ni(OH)_2$.

D. *Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di cobalto cloruro $CoCl_2$, precipita l'idrossido di cobalto $Co(OH)_2$, avente prodotto di solubilità piuttosto basso ($K_s = 1{,}9 \cdot 10^{-16}$). Quando si aggiunge sodio idrossido ad una soluzione di*

esamminocobalto(II) cloruro $Co(NH_3)_6Cl_2$, l'idrossido di cobalto non precipita. Ciò significa che ...

R. ... il complesso ammoniacale del cobalto è più stabile di quello del nichelio; infatti

$$Co(NH_3)_6^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3 \qquad K_i = \frac{[Co^{2+}]\,[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{2+}]} = 2{,}2\cdot10^{-34}$$

La costante di instabilità è notevolmente più bassa di quella del complesso con il nichelio, per cui la piccolissima concentrazione degli ioni Co^{2+} *non è più sufficiente* per raggiungere il prodotto di solubilità di $Co(OH)_2$.

D. *Quando si invia una corrente di acido solfidrico rispettivamente in una soluzione di nichelio cloruro e di cobalto cloruro, basiche per ammoniaca, in entrambi i casi si forma un precipitato nero. Ciò significa che ...*

R. ... le costanti di instabilità dei complessi ammoniacali del nichelio e del cobalto non sono così basse da impedire la precipitazione di NiS e di CoS, neri.

17.6. Mascheramento

D. *Si definisce agente mascherante una sostanza capace di formare complessi con un determinato ione, tanto stabili da impedire la precipitazione di un sale di quello ione. Negli esempi fatti, l'ammoniaca maschera il cobalto ma non il nichelio.*
Nel lavaggio di un tessuto con saponi (sali di sodio di acidi grassi, solubili in acqua), quando si usa un'acqua dura (contenente Ca^{2+} e Mg^{2+}) precipitano, anche sul tessuto, sali di calcio e di magnesio di acidi grassi, provocando non pochi danni nelle operazioni successive, ad esempio nella tintura. Come è possibile evitare l'inconveniente?

R. Usando acqua deionizzata oppure eseguendo il lavaggio in presenza di un agente mascherante (es: polimetafosfati, EDTA): gli ioni calcio e magnesio vengono complessati e la loro concentrazione residua non è più sufficiente per raggiungere i prodotti di solubilità dei loro saponi alcalino-terrosi, che non precipitano.

D. *Il reattivo di Fehling classico, usato nell'analisi degli zucccheri, è una soluzione di rame(II) solfato e sale di Seignette, basificata con sodio idrossido. Perchè la soluzione si mantiene limpida e non precipita l'idrossido di rame?*

R. Perchè lo ione rame Cu^{2+} è complessato dal sale di Seignette (sodio e potassio tartrato). Nel reattivo di Fehling il sale di Seignette è ora sostituito con EDTA.

D. *In due recipienti contenenti ciascuno 1 l di soluzione 0,1 M di diamminoargento nitrato $Ag(NH_3)_2NO_3$ (per $Ag(NH_3)^+$, $K_i = 9\cdot10^{-8}$) e 1 mol/l di ammoniaca si aggiungono rispettivamente 10^{-5} mol di KBr e 10^{-5} mol di KI. Per AgBr, $K_s = 6\cdot10^{-13}$ e per AgI, $K_s = 1{,}1\cdot10^{-16}$. Precipitano o meno AgBr e AgI?*

R.

	$Ag(NH_3)_2^+$	Ag^+	$2NH_3$
all'inizio	0,1	0	0
variazioni	**- x**	**+ x**	**+2x**
all'equilibrio	0,1 - x	x	1 + 2x

Approssimando:

$$\frac{x \times 1^2}{0,1} = 9 \cdot 10^{-8} \qquad x = [Ag^+] = 9 \cdot 10^{-9}$$

Dalla concentrazione di Ag^+ e dai prodotti di solubilità di AgBr e AgI si possono calcolare le concentrazioni dello ione bromuro e dello ione ioduro necessari per la precipitazione

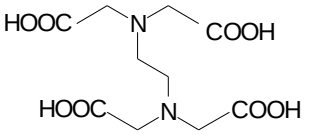
$10^{-9} \times [Br^-] = 6 \cdot 10^{-13}$ $\qquad [Br^-] = 6 \cdot 10^{-13} / 9 \cdot 10^{-9} = 6,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Le 10^{-5} mol/l di KBr sono sufficienti per la precipitazione di AgBr.

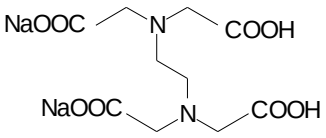
$10^{-9} \times [I^-] = 1,1\ 10^{-16}$ $\qquad [I^-] = 1,1\ 10^{-16} / 9\ 10^{-9} = 1,2\ 10^{-8}$ mol/l

Le 10^{-5} mol/l di KI non sono sufficienti per la precipitazione di AgI.

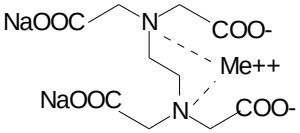
17.7. Titolazioni chelometriche



EDTA (acido etilendiammino-tetracetico)



EDTA-Na_2 (sale bisodico)



un chelato

D. *Nelle titolazioni chelometriche, una soluzione di EDTA-Na_2 (o chelanti simili) a titolo noto viene fatta gocciolare da una buretta in un campione di soluzione di un catione non alcalino di cui si vuole conoscere la concentrazione; il punto di equivalenza è indicato da particolari indicatori chelometrici, come ad es. il nero eriocromo T, coloranti organici in grado di formare con i cationi complessi colorati (lacche), aventi colore diverso. Il rapporto EDTA : catione è sempre 1:1 poichè non dipende dalla carica elettrica del catione. Non è quindi necessario usare gli equivalenti*.

In tre recipienti contenenti ciascuno 10 ml di calcio cloruro 0,01 M si introducono rispettivamente

a) 2 ml di EDTA 0,01 M;

b) 4 ml di EDTA 0,01 M;

c) 10 ml di EDTA 0,01 M.

Per il complesso EDTA-Ca, $K_i = 10^{-10}$. Calcolare il pCa (pCa = colg [Ca^{2+}]) nei tre casi.

R. I 1 ml di $CaCl_2$ vi sono $10^{-2} \times 10^{-3} = 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}.

a) Dopo l' aggiunta di 2 ml di EDTA 0,01 M gli 8 ml di $CaCl_2$ rimasti contengono $8 \cdot 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}, ora diluiti in 10 + 2 = 12 ml di soluzione, per cui

$$10^3 \text{ ml} \; \frac{8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{12 \text{ ml}} = 6{,}7 \; 10^{-3} \text{ mol/l } Ca^{2+} \qquad pCa = 3 - \lg 6{,}7 = 2{,}17$$

b) Dopo l'aggiunta di 4 ml di EDTA 0,01 M i 6 ml di $CaCl_2$ rimasti contengono $6 \cdot 10^{-5}$ mol di Ca^{2+}, ora diluiti in 10 + 4 = 14 ml. La concentrazione diventa $4{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Ca^{2+,}$ da cui $pCa = 3 - \lg 4{,}3 = 2{,}4$.

c) Dopo l'aggiunta di 10 ml di EDTA 0,01 M (quantità stechiometrica) il calcio dovrebbe essere totalmente complessato ma in realtà si stabilisce l'equilibrio

$$\frac{[EDTA]\,[Ca^{2+}]}{[EDTA\text{-}Ca]} = 10^{-10} \qquad [EDTA] = [Ca^{2+}]$$

da cui è possibile calcolare $[Ca^{2+}]$ ricordando che si sono formate $10 \cdot 10^{-5}$ mol di EDTA-Ca, ora diluite in 20 ml di soluzione, per cui

$$1000 \text{ ml} \; \frac{10 \times 10^{-5} \text{ mol}}{20 \text{ ml}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l di EDTA-Ca}$$

Di conseguenza:

$$\frac{x^2}{5 \cdot 10^{-5}} = 10^{-10} \quad x = \sqrt{5 \cdot 10^{-15}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l } Ca^{2+} \qquad pCa = 7 - \lg 7 = 6{,}2$$

Al punto di equivalenza, si ha una brusca impennata del p*Ca*, analogamente a quanto si verifica nelle titolazioni acido-base.

17.8. Sali idrati

D. *Le formule dei sali idrati si scrivono ancor oggi separando con un punto la formula del sale da quella dell'acqua. In realtà, alcune molecole di acqua sono unite al sale con legami idrogeno ma si formano anche aquocomplessi.*
Quando si riscalda a 100 °C il rame solfato pentaidrato $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, azzurro, si allontanano quattro molecole di acqua allo stato di vapore; soltanto ad una temperatura superiore a 200 °C si allontana anche la quinta molecola di acqua e rimane come residuo rame solfato anidro $CuSO_4$, bianco. Come si spiega tutto ciò?

R. Quattro molecole di acqua sono coordinate dallo ione Cu^{2+} nel complesso $Cu(H_2O)_4^{2+}$, azzurro. Una quinta molecola di acqua è unita da un legame idrogeno, più forte del legame di coordinazione.

D. *Si conoscono tre varietà di sali di cromo la cui composizione centesimale conduce alla formula $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Dalle soluzioni acquose della prima, violetta, per aggiunta di argento nitrato, è possibile precipitare tutto il cloro come AgCl; dalla seconda, verde chiara, soltanto i due terzi del cloro; dalla terza, verde scura, soltanto un terzo del cloro. Se ne deduce che i tre sali ...*

R. ...non sono semplici varietà allotropiche del cromo(III) cloruro esaidrato ma tre distinti cloruri di acquocromo $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ e $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$, contenenti rispettivamente gli ioni tetraaquocromo(III), pentaaquoclorocromo(III) e tetraaquodiclorocromo(III).

D. *Il gesso da presa è calcio solfato semiidrato: esistono forse «mezze molecole» di acqua?*

R. Nel gesso da presa una molecola di acqua è coordinata da due molecole di calcio solfato: $2CaSO_4 \cdot H_2O$, stechiometricamente $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

D. *Un litio nitrato idrato contiene il 56,1 % m/m di $LiNO_3$ (M = 68,9) Trovare la formula.*

R. Indicando con *x* i grammi di acqua uniti ad 1 mol di sale anidro

$$(LiNO_3 + x)\ \frac{100\ g \times LiNO_3}{56{,}1\ g} \qquad (68{,}9 + x)\ \frac{100\ g \times 68{,}9}{56{,}1} = 53.9\ g\ H_2O$$

$53.9/18 \approx 3$ mol. H_2O. La formula del sale idrato è $LiNO_3 \cdot 3H_2O$.

D. *Nei mercatini di cianfrusaglie si possono trovare statuine kitsch, ora azzurre ora rosa. A che cosa sono dovuti i cambiamenti di colore?*

R. Il gesso delle statuine è imbevuto con una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro. Il colore azzurro è dovuto all' anione complesso tetraclorocobaltato(II), $CoCl_4^{2-}$; il colore rosa è dovuto ad un altro complesso, il catione esaaquocobalto(II), $Co(H_2O)_6^{2+}$, che si forma dal primo per reazione con sei molecole di acqua. Le statuine funzionano quindi da indicatori delle variazioni dell' umidità dell'aria. Servono allo scopo anche semplici strisce di carta da filtro, passate in una soluzione acquosa di cobalto(II) cloruro e lasciate essiccare all'aria.

18. OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

18.1. Ossidazione

D. *L'ossidazione è' una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento aumenta.*

Esempi di ossidazioni.
a) Il ferro Fe passa in soluzione come ione ferro(II), Fe^{2+} ;
b) Lo ione ferro(II) Fe^{2+} diventa ione ferro(III), Fe^{3+} ;
c) Lo ione solfuro S^{2-} diventa un atomo di zolfo, S;
d) Lo ione cromo Cr^{3+} diventa ione cromato CrO_4^{2-} (il numero di ossidazione del cromo aumenta da + 3 a + 6;
e) L'ammoniaca NH_3 diventa ossido di azoto NO (il numero di ossidazione dell'azoto aumenta da - 3 a + 2).

D. a*) Quando l'anione cloruro diventa cloro avviene una ossidazione?*
b) Quando lo ione cromato CrO_4^{2-} diventa ione dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ avviene una ossidazione?
c) Nella reazione $3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$ avviene una ossidazione?

R. a) Sì, perché il numero di ossidazione del cloro sale da – 1 a 0.
b) No, perché il numero di ossidazione del cromo (+6) non varia.
c) Sì, perché il numero di ossidazione del rame sale a 0 a +2.

18.2. Riduzione

D. *La riduzione è una reazione chimica in cui il numero di ossidazione di un elemento diminuisce.*

*Esempi di riduzion*i.
a) Lo ione stagno(IV) Sn^{4+} diventa ione stagno(II), Sn^{2+};
b) Lo ione stagno(II) Sn^{2+} diventa stagno Sn;
c) L'acido nitrico HNO_3 sviluppa ossido di azoto NO (il numero di ossidazione dell'azoto diminuisce da + 5 a + 2);
d) L'anione dicromato $Cr_2O_7^{2-}$ diventa un catione cromo(III) Cr^{3+} (il numero di ossidazione diminuisce da + 6 a + 3).

D. *a) Quando una molecola di cloro Cl_2 diventa ione cloruro Cl^- avviene una riduzione?*
b) Quando lo ione permanganato MnO_4^- diventa ione manganese Mn^{2+}avviene una riduzione?

R. a). Sì, perché il numero di ossidazione del cloro scende da 0 a – 1.
b). Sì, perchè il numero di ossidazione del manganese diminuisce da + 7 a + 2.

D. *Quando l'alluminio reagisce con lo zolfo ($2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$)*
a) Avviene una ossidazione?
b) Avviene una riduzione?
c) Avvengono una ossidazione e una riduzione?

d) Non avvengono nè ossidazione nè riduzione?

R. c). Il numero di ossidazione dell'alluminio aumenta da 0 a + 3 e quello dello zolfo diminuisce da 0 a – 2.

D. *Indicare in quali delle seguenti reazioni avvengono ossidazioni e riduzioni:*
a) $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$;
b) $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$;
c) $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_4$;
d) $2CuI_2 \rightarrow 2Cu + I_2$;
e) $AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$;
f) $Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$.

R. a) Sì; b) No; c) No; d) Sì; e) No; f) No.

18.3. Ossidanti e riducenti

D. *Che cosa sono gli ossidanti e i riducenti?*

R. Un *ossidante* (ox) è una sostanza capace di *acquistare* elettroni da un riducente.
Un *riducente* (red) è una sostanza capace di *cedere* elettroni ad un ossidante.

N.B. Si ricordi che l'atomo di un elemento, quando acquista elettroni, diventa un anione mentre quando cede elettroni diventa un catione. Attenzione, quindi: i *segni negativi* in apice nella formula dell'anione indicano le presenza di elettroni *in più* di quelli posseduti dall'atomo neutro; i *segni positivi* elettroni *in meno*. Un po' come avvenne nel referendum abrogativo sul divorzio del 1974: chi era per il divorzio votava NO e chi era contario votava SI.

Esempi di ossidanti.
a) Un atomo di zolfo S è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa ione solfuro S^{2-} ;
b) Lo ione ferro(III) Fe^{3+} è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa ione ferro(II) Fe^{2+};
c) Lo ione ferro(II) Fe^{2+} è un ossidante quando, acquistando due elettroni, diventa un atomo di ferro Fe;
d) L'anione complesso esacianoferrato(III) $Fe(CN)_6^{3-}$ è un ossidante quando, acquistando un elettrone, diventa anione esacianoferrato(II), $Fe(CN)_6^{4-}$.

Esempi di riducenti.
a) Lo ione solfuro S^{2-} è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa un atomo di zolfo S ;
b) Un atomo di ferro Fe è un riducente quando, cedendo due elettroni, diventa ione ferro(II) Fe^{2+};
c) Lo ione ferro(II) Fe^{2+} è un riducente quando, cedendo un elettrone, diventa ione ferro(III) Fe^{3+}.

D. *Quando da una molecola di cloro* Cl_2 *si formano due ioni cloruro* Cl^-*:*

a) Il cloro acquista due elettroni agendo da ossidante;
b) Il cloro cede due elettroni agendo da riducente;
c) Il cloro acquista due elettroni agendo da riducente;
d) Il cloro cede due elettroni agendo da ossidante.

R. a). Perché $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$.

D. *Quando uno ione alluminio Al^{3+} diventa un atomo di alluminio Al:*
a) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da ossidante;
b) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da riducente;
c) Lo ione alluminio cede tre elettroni agendo da riducente;
d) Lo ione alluminio acquista tre elettroni agendo da ossidante.

R. d). Perché $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$.

D. *Nella reazione $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$:*
a) L'alluminio agisce da ossidante?
b) L'alluminio agisce da riducente?

R. b). Perché $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$.

D. *Quando un ossidante ossida acquistando elettroni, si riduce.*
Quando un riducente riduce cedendo elettroni, si ossida. In una reazione due ioni bromuro Br^- diventano una molecola di bromo Br_2. Lo ione bromuro ...

R. ... cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida.

D. *In una reazione uno ione zinco Zn^{2+} diventa un atomo di zinco Zn. Lo ione zinco...*

R. ... acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce.

D. *In una reazione, da una molecola di iodio I_2 si formano due ioni ioduro I^-:*
a) Lo iodio acquista due elettroni, agisce da ossidante e si riduce;
b) Lo iodio cede due elettroni, agisce da riducente e si ossida.

R. a).

D. *Lo ione titanio(III) Ti^{3+}, in una reazione, diventa ione titanio(IV) Ti^{4+}:*
a) Lo ione titanio(III) cede un elettrone, agisce da riducente e si ossida;
b) Lo ione titanio(III) acquista un elettrone, agisce da ossidante e si riduce.

R. a).

D. *Nella reazione $2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$:*
a) Lo zolfo si ossida;
b) Lo zolfo si riduce.

R. b).

N.B. Per chi avesse incontrato difficoltà «linguistiche»:
a) Un macellaio macella? Sì, fa il suo mestiere come un ossidante ossida e un riducente riduce.
b) Un macellaio si macella? No, come un ossidante non si ossida e un riducente non si riduce.

18.4. Semireazioni redox

D. *Per indicare quando un riducente RED cede elettroni si scrive la semireazione redox*

$RED \rightarrow ox + e$

Per indicare quando un ossidante OX acquista elettroni si scrive la semireazione redox

$OX + e \rightarrow red$

Leggendo le semireazioni soprascritte in senso contrario si nota subito che, quando alla sinistra della freccia vi è un ossidante, alla destra vi è un riducente, e viceversa
L'ossidante e il riducente di una semireazione di ossidazione o di riduzione costituiscono una coppia redox

$OX + e \rightleftharpoons RED$

Ogni coppia è caratterizzata da un potenziale normale redox i cui valori, positivi o negativi, espressi in volt, sono stati misurati per confronto con la coppia redox standard

$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$

a cui si attribuito per convenzione potenziale redox normale uguale a zero (tabb. 18.1, 18.2, 18.3).
Nelle seguenti semireazioni redox disporre gli elettroni nella posizione giusta a sinistra o a destra della doppia freccia:
a) Cu^{2+} / Cu^{+};
b) Cr^{2+} / Cr^{3+} ;
c) $2CO_2 / C_2O_4^{2-}$;
d) MnO_4^- / MnO_4^{2-} .

R. a) $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$ b) $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e$
c) $2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$ d) $MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$

Tab. 18.1. Potenziali redox normali di alcune coppie catione/metallo.

V	
+ 1,42	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$
+ 1,20	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$
+ 0,92	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$
+ 0,85	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$
+ 0,80	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$
+ 0,52	$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu$
+ 0,35	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$
+ 0,29	$Ge^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ge$

0	**$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$**
- 0,02	$Fe^{3+} + 3e \rightleftharpoons Fe$
- 0,13	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$
- 0,14	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$
- 0,23	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$
- 0,28	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$
- 0,34	$In^{2+} + 2e \rightleftharpoons In$
- 0,34	$Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$
- 0,40	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$
- 0,41	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$
- 0,74	$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$
- 0,76	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$
- 0,91	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$
- 1,03	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$
- 1,63	$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$
- 1,71	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$
- 1,80	$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$
- 1,97	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$
- 2,12	$Sc^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sc$
- 2,36	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$
- 2,48	$Ce^{+} + e \rightleftharpoons Ce$
- 2,52	$La^{3+} + 3e \rightleftharpoons La$
- 2,71	$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$
- 2,87	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$
- 2,89	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$
- 2.90	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$
- 2,92	$Cs^{+} + e \rightleftharpoons Cs$
- 2,92	$Rb^{+} + e \rightleftharpoons Rb$
- 2,92	$K^{+} + e \rightleftharpoons K$
- 3,04	$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$

Tab. 18.2. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione acida.

V	
+ 2,87	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$
+ 2,07	$O_3 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + H_2O$
+ 2,0	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
+ 1,77	$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,67	$MnO_4- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$
+ 1,49	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
+ 1,46	$PbO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$
+ 1,44	$BrO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$
+ 1,36	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$
+ 1,33	$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
+ 1,23	$O_2 + 4e + 4H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$
+ 1,2	$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
+ 1,06	$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$
+ 0,96	$NO_3^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons NO + 2H_2O$
+ 0,94	$NO_3^- + 2e + 3H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H2O$
+ 0,77	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$
+ 0,69	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$
+ 0,68	$O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$
+ 0,53	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$
+ 0,20	$SO_4^{2-} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$
+ 0,16	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$
+ 0,15	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$
+ 0,14	$S + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2S$
+ 0,06	$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$
- 0,41	$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$

- 0,49	$2CO_2 + 2e \rightleftharpoons C_2O_4^{2-}$

Tab. 18.3. Potenziali redox normali di alcune coppie in soluzione basica.

V	
+ 1,24	$O_3 + 2e + H_2O \rightleftharpoons O_2 + 2OH^-$
+ 0,90	$ClO^- + 2e + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$
+ 0,58	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$
+ 0,56	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$
+ 0,40	$O_2 + 4e + H_2O \rightleftharpoons 4OH^-$
- 0,12	$CrO_4^{2-} + 3e + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$
- 0,51	$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$
- 0,92	$SO_4^{2-} + 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$

18.5. Forza redox

D. *Un ossidante e un riducente sono forti quando posseggono grande tendenza rispettivamente ad acquistare o cedere elettroni; sono deboli nel caso contrario. Per convenzione, i Manuali riportano le coppie redox con l'ossidante a sinistra e il riducente a destra della freccia. Sempre per convenzione, le coppie sono elencate in ordine decrescente di forza ossidante, quindi in ordine crescente di forza riducente. In una coppia redox, quando OX è forte, RED è debole, e viceversa.*
Nella tab. 18.2. la prima posizione della coppia $F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$ *informa che il fluoro...*

R ... è il più forte degli ossidanti elencati, avendo grandissima tendenza ad acquistare elettroni diventando ione fluoruro, riducente debolissimo.

D. *Nella tab. 18.1. l'ultima posizione della coppia* $Li^+ + e \rightleftharpoons Li$ *informa che il litio ...*

R. ... è il più forte dei riducenti elencati, avendo grandissima tendenza a cedere un elettrone diventando ione litio, ossidante debolissimo.

D. *Il potenziale redox della coppia* Fe^{2+} / Fe *è:*
a) + 0,41 V;
b) - 0,41 V.

R. b).

D. *Perché, in natura, è più frequente trovare l'oro allo stato libero piuttosto che sotto forma di composti?*

R. Perchè il potenziale redox della coppia Au^+/Au è alto, + 1,68 V; l'oro è un debolissimo riducente e ha pochissima tendenza a cedere elettroni diventando ione oro**.**

D. *Perchè**, i**n natura, è più frequente trovare dei fluoruri piuttosto che fluoro elementare?*

R. Perchè il potenziale redox della coppia $F_2/2F^-$ è alto, + 2,87 V; il fluoro è un forte ossidante e possiede una grandissima tendenza ad acquistare elettroni diventando ione fluoruro.

D. *L'ossigeno è il migliore ossidante?*

R. No. (tabb. 18.2 e 18.3). Il potenziale redox della coppia O_2/H_2O è + 1,2 V in soluzione acida e + 0,4 V in soluzione basica. Sono ossidanti molto più forti dell'ossigeno l'ozono, i perossidi, lo ione permanganato e altri.

D. *Per azione dell'aria e della luce, negli eteri tendono a formarsi perossidi organici, esplosivi, rivelabili dibattendo un poco di etere con potassio ioduro e acido solforico dil.; in presenza di perossidi si manifesta una colorazione gialla. Perchè?*

R. Perchè i perossidi ossidano lo ione ioduro, incolore, a iodio giallo bruno ($2I^- \rightarrow I_2 + 2e$).

D. *Perchè l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione atmosferica?*

R. Il potenziale redox della coppia Al^{3+}/Al (- 1,71 V) è molto più basso di quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), quindi l'alluminio è più ossidabile del ferro. Eppure, l'alluminio resiste meglio del ferro alla corrosione perchè si ricopre spontaneamente di un sottile strato bianco compatto di ossido, poco poroso, che protegge il metallo sottostante. Il fenomeno, detto *passivazione*, non si verifica per la ruggine del ferro.

18.6. Ossidoriduzione: un gioco di coppie

D. *L'ossidoriduzione è una reazione di trasferimento di elettroni da un riducente RED ad un ossidante OX, con formazione di un altro riducente red e di un altro ossidante ox. E' opportuno considerare l'ossidoriduzione come la somma algebrica di due semireazioni, una scritta nella direzione in cui RED cede elettroni e l'altra nella direzione in cui OX li acquista*

$$RED \rightleftharpoons ox + e$$
$$OX + e \rightleftharpoons red$$
$$RED + OX \rightleftharpoons ox + red$$

Si noti l'analogia con la protolisi.
Lo stagno(II) cloruro reagisce con il ferro(III) cloruro formando ferro(II) cloruro e stagno(IV) cloruro. Rappresentare la reazione. L'anione Cl^- è soltanto spettatore.

R.

$$(\ Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e\ )$$
$$2\ (\ Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}\ )$$
$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$$
RED OX ox red

ovvero $SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$

D. *a) La reazione $K_4Fe(CN)_6 + ½Cl_2 \rightarrow K_3Fe(CN)_6 + KCl$ è' una ossidoriduzione?*
b) La reazione $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ è una ossidoriduzione?
c) La reazione $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$ è una ossidoriduzione?

R. a). Sì. b) No perché non varia il numero di ossidazione di nessun elemento coinvolto. c). Sì.

D. *E' possibile sterilizzare gli strumenti chirurgici di acciaio con l'antisettico mercurio(II) cloruro?*

R. No, avendo la coppia Hg^{2+}/Hg un potenziale redox (+ 0,85 V) superiore a quello della coppia Fe^{2+}/Fe (- 0,41 V), gli strumenti si ricoprirebbero di mercurio metallico nero, finemente suddiviso: $Hg^{2+} + Fe \rightarrow Hg + Fe^{2+}$.

D. *Una reazione di ossidoriduzione è possibile soltanto quando il potenziale redox della coppia a cui appartiene l'ossidante è superiore a quello della coppia a cui appartiene il riducente. In altri termini, il RED di una coppia tende a cedere elettroni all'OX di una coppia avente potenziale redox più alto, e non viceversa.*
Quando si immerge una lamina di zinco in una soluzione di un sale di rame, la superficie della lamina diventa rossastra: perchè?

R. Perchè lo zinco, appartenente alla coppia avente potenziale redox più basso (Zn^{2+}/Zn), agisce da riducente cedendo elettroni allo ione rame, l'ossidante della coppia avente potenziale più alto Cu^{2+}/Cu

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ - 0,76 V
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu$ + 0,34 V

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$
red ox ox red

Immergendo una lamina di rame nella soluzione di un sale di zinco non avviene nessuna reazione.

D. *La reazione tra iodio e sodio cloruro ($I_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaI + Cl_2$), ineccepibile sulla carta, non può avvenire perchè ...*

R. ... sarebbe lo iodio ad agire da ossidante acquistando elettroni dallo ione cloruro. I potenziali redox delle due coppie in gioco sono infatti, per $I_2/2I^-$, + 0,35 V e per $Cl_2/2Cl^-$, 1,36 V.

D. *a) Può avvvenire la reazione $FeCl_3 + TiCl_3 \rightarrow FeCl_2 + TiCl_4$?*
b) Può avvenire la reazione $Cl_2 + 2NaF \rightarrow 2NaCl + F_2$?
c) Può avvenire la reazione $Ni + 2AgNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 + 2Ag$?

R. a) Sì; b) No; c) Sì.

18.7. Attacco acido dei metalli comuni

D. *I metalli comuni, elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziale negativo (tab 18.1.), sono attaccati dagli acidi comuni (acido cloridrico, acido solforico dil., acido fosforico, acido acetico, ecc.).*
Le soluzioni acquose diluite degli acidi contengono lo ione idronio H_3O^+ ma possono considerarsi, per semplificare, soluzioni dello ione H^+. In questi casi il riducente è il metallo mentre l'ossidante è lo ione H^+ dell'acido. Lo zinco è attaccato dall'acido solforico dil. perchè ...

R. ... il potenziale redox della coppia Zn^{2+}/Zn è inferiore a quello della coppia $2H^+/H_2$

$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + e$ - 0,76 V
$2H^+ + e \rightleftharpoons H_2$ 0 V

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

ovvero $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$

D. *Può avvenire la reazione $Hg + 2HCl \rightarrow HgCl_2 + H_2$? a) si; b) no.*

R. b). Il mercurio un metallo nobile (tab. 18/1.).

D. *Rappresentare e sommare le due semireazioni relative alla reazione tra alluminio e acido solforico dil.*

R. $2 (Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e)$ - 1,71 V
$3 (2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2)$ 0 V

$Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2$

ovvero $Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

18.8. Ossidoriduzione in soluzione acida

D. *Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O_2), sono «appesantite» dalla presenza, in soluzione acida, di ioni H^+ e molecole di acqua. Le semireazioni diventano*

$ox + e + H^+ \rightleftharpoons red + H_2O$

In queste ossidriduzioni insieme a ox vi sono ioni H^+ e insieme a red molecole di acqua. Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima gli atomi e poi le cariche elettriche.
Lo ione bromato, BrO_3^-, in soluzione acida, ossida riducendosi a ione bromuro, Br^-. Rappresentare la semireazione.

R. Scrivere BrO_3^- + e → Br^- non significa nulla. Alla reazione partecipano ioni H^+ dell'acido insieme all'ossidante e molecole di H_2O insieme al riducente; lo ione H^+ si unisce all'ossigeno formando acqua

BrO_3^- + H^+ + e → Br^- + H_2O

Bilanciamento degli atomi:

BrO_3^- + 6H^+ + e → Br^- + 3H_2O

Bilanciamento delle cariche elettriche. Le cariche negative dello ione bromato a sinistra della freccia e quello dello ione bromuro a destra si compensano. Rimangono 6 cariche positive che devono essere bilanciate da 6 elettroni

BrO_3^- + 6H^+ + 6e → Br^- + 3H_2O

D. *Lo ione manganese Mn^{2+}, in soluzione acida, può essere ossidato a ione permanganato MnO_4^-. Rappresentare la reazione.*

R. Mn^{2+} + H_2O → MnO_4^- + H^+ + e

Bilanciamento degli atomi:

Mn^{2+} + 4H_2O → MnO_4^- + 8H^+ + e

Bilanciamento delle cariche elettriche. Vi sono 2 cariche positive a sinistra della freccia e 8 - 1 = 7 cariche positive a destra: gli elettroni in gioco sono 5

Mn^{2+} + 4H_2O → MnO_4^- + 8H^+ + 5e

D. *a) La reazione $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$: è una ossidoriduzione?*
b) Il perossido di idrogeno H_2O_2 (tab.18.2.) è un ossidanteo o un riducente?
c) Nella reazione $K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + 3I_2$, il riducente è il potassio ioduro o l'acido cloridrico?

R. a) Non è una ossidoriduzione;
b) Può agire tanto da ossidante quanto da riducente;
c) Il potassio ioduro.

D. *Rappresentare e sommare le semireazioni relative alla reazione, in soluzione acida, tra acido solfidrico e una soluzoone acquosa di perossido di idrogeno, che conduce alla formazione di acido solforico.*

R. 4 (H_2O_2 + 2H^+ + 2e → 2H_2O)
H_2S + 4H_2O → H_2SO_4 + 8H^+ + 8e

4H_2O_2 + H_2S → H_2SO_4 + 4H_2O

D. *Acqua ossigenata e perossido di idrogeno sono sinonimi?*

R. No. Il perossido di idrogeno H_2O_2, sostanza pericolosissima, usata come propellente per missili, è uno dei tanti perossocomposti, caratterizzati dalla presenza di un aggruppamento perossidico —O—O—. L' acqua ossigenata è una soluzione acquosa diluita di perossido di idrogeno.

18.9. Ossidoriduzione in soluzione basica

D. *Le reazioni in cui sono coinvolti ossidanti e riducenti contenenti ossigeno (e lo stesso ossigeno O_2), in soluzione basica sono «appesantite» dalla presenza di ioni OH^- e molecole di acqua. Le semireazioni diventano*

$$ox + e + H_2O \rightleftharpoons red + OH^-$$

Per il bilanciamento è consigliabile «contare» prima le cariche elettriche (utilizzando i numeri di ossidazione degli elementi coinvolti) e poi gli atomi.
Lo ione arseniato ossida, in soluzione basica, riducendosi a ione metaarsenito. Rappresentare la semireazione.

R. Inserendo H_2O con l'ossidante e OH^- con il riducente si ha

$$AsO_4^{3-} + e + H_2O \rightarrow AsO_2^- + OH^-$$

Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione dell'arsenico diminuisce da + 5 e + 3; sono i gioco 2 elettroni:

$$AsO_4^{3-} + 2e + H_2O \rightarrow AsO_2^- + OH^-$$

Bilanciamento degli atomi:

$$AsO_4^{3-} + 2e + 2H_2O \rightarrow AsO_2^- + 4OH^-$$

D. *Lo ione cromo(III) può essere ossidato, in soluzione basica, a ione cromato. Rappresentare la reazione.*

R. $Cr^{3+} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O + e$

Bilanciamento delle cariche elettriche: il numero di ossidazione del cromo aumenta da + 3 a + 6; sono in gioco 3 elettroni

$$Cr^{3+} + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O + 3e$$

Bilanciamento degli atomi:

$$Cr^{3+} + 8OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e$$

D. *a) Nella semireazione $SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O + 2e$ lo ione solfito è il riducente?.*

b) Nella reazione $H_2O_2 + 2Cr^{3+} + 10OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$, il perossido di idrogeno si ossida o si riduce?

c) Nella reazione $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$, il perossido di idrogeno è l' ossidante o il riducente?

R. a) Sì. b) Si riduce. c) E' il riducente.

D. *Rappresentare e sommare le semireazioni tra lo ione solfuro e l'ossigeno, in soluzione basica, in cui si forma zolfo.*

R. $2 (S^{2-} \rightarrow S + 2e)$

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$

$2S^{2-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2S + 4OH^-$

18.10. Impostazione delle ossidoriduzioni

D. *Ricevuto il tema da svolgere, è consigliabile scrivere la reazione indicando gli ioni quando intervengono acidi, sali o idrossidi solubili e ignorare, in un primo tempo, tutte quelle sostanze in cui non si verificano variazioni del numero di ossidazione (molecole o ioni spettatori).*
Il potassio dicromato $K_2Cr_2O_7$, in soluzione acida per acido cloridrico, reagisce con potassio ioduro KI liberando iodio e riducendosi a ione cromo(III). Rappresentare la reazione come somma di due semireazioni.

R. Gli ioni potassio e cloruro sono soltanto spettatori per cui la reazione è

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ + 1,33 V

$3 (I^- \rightarrow I_2 + 2e)$ + 0,53 V

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6I^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + I_2$

ovvero $K_2Cr_2O_7 + 14HCl + 6KI \rightarrow 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + I_2$

D. *L'idrossido di cromo, in soluzione basica per idrossido di sodio, viene ossidato, dal sodio ipoclorito, che si riduce a cloruro, a ione cromato. Rappresentare la reazione come somma di due semireazioni.*

R. Lo ione sodio è soltanto spettatore.

$2 (Cr(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e)$

$3 (ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-)$

$2Cr(OH)_3 + 3ClO^- + 4OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 5H_2O + 3Cl^-$

ovvero $2Cr(OH)_3 + 3NaClO + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 5H_2O + 3NaCl$.

D. *Prima della comparsa delle penne correttrici, per cancellare uno scritto si usava la* scolorina*. Di che cosa si trattava?*

R. La scolorina era costituita da due soluzioni; con la prima (potassio permanganato, ossidante), l'inchiostro veniva ossidato a sostanze incolori ma si formava una macchia bruna di diossido di manganese. Applicando la seconda soluzione (sodio idrogenosolfito, riducente), il diossido di manganese si riduceva a ione manganese incoloro.

D. *Quando si tratta potassio bromuro con acido fosforico si sviluppano vapori incolori di acido bromidrico: $3KBr + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3HBr$. Sostituendo all'acido fosforico l'acido solforico conc. si sviluppa ancora acido bromidrico ma insieme a vapori rossi di bromo. Ciò si verifica perche'...*

R ... l'acido fosforico non è un ossidante mentre lo è l'acido solforico conc.

$H_2SO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$
$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e$

$H_2SO_4 + 2Br^- + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O + Br_2$

ovvero $2H_2SO_4 + 2NaBr \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O + Br_2$

18.11. Attacco acido dei metalli nobili

D. *L'acqua regia è:*
a) Un solvente ricavato dalla resina di conifere;
b) Una miscela di acido cloridrico e acido nitrico;
c) L'acqua usata per il bagno del re Sole.

R. b).

D. *I metalli nobili, elementi le cui coppie redox con i loro cationi hanno potenziali positivi, sono inattaccabili dagli acidi comuni. Mercurio, argento e rame sono però attaccati dall' acido nitrico conc., che li ossida riducendosi ad ossido di azoto NO, gas incoloro (all'aria si ossida a diossido di azoto NO_2, rossastro). Anche l' acido solforico conc., ad alta temperatura, ossida mercurio, argento e rame riducendosi a diossido di zolfo. L'oro, il platino, il palladio e altri metalli preziosi sono attaccati soltanto dall'acqua regia (miscela 3:1 di acido cloridrico conc. e acido nitrico conc.), per formazione di complessi. Rappresentare la reazione tra argento e acido nitrico conc.*

R. $HNO_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$
$3 (Ag \rightarrow Ag^+ + e)$

$3Ag + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow 3Ag^+ + 2H_2O + NO$

ovvero $3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + 2H_2O + NO$

D. *Rappresentare la reazione del platino con acqua regia*: *si forma il complesso esacloroplatinato(IV).*

R. 4 ($HNO_3 + 3H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$)
3 ($Pt \rightarrow Pt^{4+} + 4e$)
3 ($Pt^{4+} + 6Cl^- \rightarrow PtCl_6^{2-}$)

$4HNO_3 + 3Pt + 18Cl^- \rightarrow 3PtCl_6^{2-} + 8H_2O + 4NO$

ovvero $3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \rightarrow 3H_2PtCl_6 + 8H_2O + 4NO$

D. *Rappresentare le reazioni:*
a) Tra il rame e l'acido solforico conc;
b) Tra l'oro e l'acqua regia (si forma il complesso tetracloroaurato(III)).

R. a) $H_2SO_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + 2H_2O$
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$H_2SO_4 + Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O$

b) $NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$
$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e$
$Au^{3+} + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^-$

$NO_3^- + 4H^+ + Au + 4Cl^- \rightarrow AuCl_4^- + 2H_2O + NO$

18.12. Dismutazione

D. *Alcune sostanze possono agire contemporaneamente come ossidanti e come riducenti. Questo fenomeno di auto-ossidoriduzione si chiama dismutazione. In altre parole, in una dismutazione una certa sostanza può agire da riducente cedendo elettroni ossidandosi e nel contempo agire da ossidante acquistando elettroni riducendosi.*
Per riscaldamento di una soluzione di sodio ipoclorito NaClO (n.o. di Cl = +1) si formano sodio cloruro NaCl (n.o. di Cl = -1) e sodio clorato $NaClO_3$ (n.o. di Cl = +5). La reazione è una dismutazione perchè ...

R. ... il numero di ossidazione del cloro in parte diminuisce da +1 a -1 e in parte aumenta da +1 a +5. La reazione avviene in soluzione basica ed è la somma delle due semireazioni:

2 ($ClO^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$)
$ClO^- + 4OH^- \rightarrow ClO_3^- + 2H_2O + 4e$

$3ClO^- \rightarrow ClO_3^- + 2Cl^-$

ovvero $3NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2NaCl$

D. *Suddividere in due semireazioni la seguente dismutazione:* $3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$.

R. $2 (HClO_3 + H^+ + e \rightarrow ClO_2 + H_2O)$
$HClO_3 + H_2O \rightarrow HClO_4 + 2H^+ + 2e$

$3HClO_3 \rightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$

18.13. Equivalente degli ossidanti e dei riducenti

D. *L'equivalente di un ossidante e di un riducente è la massa in grammi di ossidante, e di riducente, che rispettivamente acquista, o cede, 1 mol di elettroni. Si calcola dividendo la massa molare dell'ossidante, o del riducente, per il numero degli elettroni rispettivamente acquistati o ceduti in una determinata reazione di ossidoriduzione. Calcolare l'equivalente dello ione ioduro (riducente) e dello ione dicromato (ossidante) in soluzione acida.*

R. $2I^- \rightarrow I_2 + 2e$ $\quad eq = I^- / 1$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ $\quad eq = Cr_2O_7^{2-} / 6$

D. *Secondo i dati delle tabb. 18.1, 18.2. 18.3. calcolare gli equivalenti dei seguenti ossidanti e riducenti:*
a) cloro;
b) perossido di idrogeno;
c) ione bromato;
d) ossigeno in soluzione acida;
e) ione permanganato in soluzione acida;
f) ione tiosolfato $S_2O_3^{2-}$ *(riduce diventando ione tetrationato* $S_4O_6^{2}$*).*

R. a) $Cl_2/2 = Cl = 35,5$ g $\quad$ b) $H_2O_2/2 = 34/2 = 17$ g
c) $BrO_3^-/6 = 128/6 = 21,3$ g $\quad$ d) $O_2/4 = 32/4 = 8$ g
e) $MnO_4^-/5 = 158/5 = 31,6$ g $\quad$ f) $S_2O_3^{2-}/1 = 112$ g

18.14. Titolazioni redox

D. *Un ossidante può essere titolato con una soluzione a concentrazione nota di un riducente, e viceversa.*
20 ml di una soluzione diluita di sodio metaarsenito ($NaAsO_2 = 129,9$*) richiedono, in una titolazione, 21,3 ml di iodio 0,1 N, che ossida lo ione metaarsenito a ione arseniato secondo la reazione* $AsO_2^- + 2H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 4H^+ + 2e$*. Calcolare la concentrazione in g/l di sodio metaarsenito.*

R.
$eq = NaAsO_2 / 2 = 129,9 / 2 = 64,95$ g

$$\frac{64,95 \text{ g} \times 0,1 \times 21,3 \text{ ml}}{\text{----------}} = 6,9 \text{ g/l}$$

20 ml

19. ELETTROCHIMICA

19.1. Carica elettrica

D. *Qual è l'unità di misura SI della carica elettrica?*

R. Pur avendo massa diversa, protoni ed elettroni sono portatori della stessa carica elettrica, o quantità di elettricità (q, Q), ma di segno contrario; i protoni sono positivi e gli elettroni negativi.
L'unità di misura SI della carica elettrica è il coulomb (C), carica elettrica di cui sono portatori $6{,}24 \cdot 10^{18}$ protoni e $6{,}24 \cdot 10^{18}$ elettroni. I sottomultipli più usati sono il microcoulomb ($1\ \mu C = 10^{-6}$ C) e il picocoulomb ($1\ pC = 10^{-12}$ C).

D. *Il* coulometro *(contrazione di* coulombometro*) è uno strumento:*
a) per la misura della quantità di elettricità;
b) usato nelle cliniche per controllare i pazienti sottoposti a cure dimagranti.

D. *Nel SI il coulomb è definito come carica elettrica che attraversa in 1 s una sezione di un conduttore percorso dalla corrente elettrica costante di 1 A (1 C = A × s).*
Unità non SI della carica elettrica sono l'amperora (1 Ah = 3600 C) e il faraday (Φ), carica elettrica di 1 mol di elettroni, cioè di $6 \cdot 10^{23}$ elettroni.

$1\ \Phi \approx 9{,}65 \cdot 10^4$ C ≈ 96 500 C

Faraday e farad sono sinonimi?

R. No. Il farad è l' unità SI della capacità elettrica.

D. *Calcolare la carica elettrica, in coulomb, del protone e dell'elettrone.*

R. $Q = 1 / 6{,}24 \cdot 10^{18} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

19.2. Corrente elettrica

D. *Che cosa è la corrente elettrica?*

R. E' una migrazione di cariche elettriche da un punto ad un altro di un conduttore. Nei metalli, è la migrazione di elettroni dal polo negativo, in cui sono in eccesso, verso il polo positivo, dove difettano. Nel reticolo cristallino dei metalli alcuni elettroni di ogni atomo (elettroni di conduzione) sono svincolati dai nuclei e si muovono disordinatamente attraverso tutta la massa metallica. Se tra due punti di un conduttore metallico si stabilisce una differenza di potenziale si manifesta una corrente elettrica.

D. *Che cosa si intende per intensità di corrente elettrica?.*

R. *L' intensità di corrente elettrica* (*I*), o semplicemente *corrente elettrica*, è la carica elettrica *Q* che percorre una sezione di un conduttore in un tempo *t*

$$I = \frac{Q}{t}$$ L'unità di misura SI è il coulomb al secondo o *ampere (A)*

19.3. Differenza di potenziale

D. *Che cosa è la differenza di potenziale?*

R. La differenza di potenziale elettrico (ddp, E) è' il lavoro necessario per trasportare una carica elettrica *Q* da un punto ad un altro di un conduttore elettrico

$$E = \frac{L}{Q}$$ *L'unità di misura SI è* il *joule al coulomb*, o *volt* (V)

19.4. Capacità elettrica

D. *Per un elettrete la capacità elettrica (C) è il rapporto tra la carica elettrica Q e il potenziale E*

$$C = \frac{Q}{E}$$ L'unità di misura SI è il coulomb al volt, *o farad* (F).

Un oggetto a cui si comunica la carica elettrica di 10^{-5} C acquista un potenziale di 120 V. Calcolare la capacità elettrica dell'oggetto.

R. $\frac{10^{-5}\ \text{C}}{120\ \text{V}} = 0{,}08 \cdot 10^{-6}\ \text{F} = 0{,}08\ \mu\text{F}$

D. *Un condensatore elettrico piano è costituito da due lastre metalliche (armature) di uguali dimensioni ed aventi la stessa carica elettrica ma di segno diverso, separati da un isolante elettrico (dielettrico).*
Calcolare la carica elettrica di un condensatore piano avente la capacità di 4 μF tra le cui armature esiste una differenza di potenziale di 100 V.

R. $Q = C \times E = 4 \cdot 10^{-6}\ \text{F} \times 100\ \text{V} = 4 \cdot 10^{-4}\ \text{C}$

19.5. Costante dielettrica o permettività

D. *La capacità elettrica C di un condensatore piano è direttamente proporzionale all'area A delle armature e inversamente proporzionale alla loro distanza d*

$$A$$

$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{}{d}$ ---- *dove ε_0 e ε_r sono due costanti di proporzionalità.*

La prima è una costante universale, la costante dielettrica nel vuoto (ε_0 = 8,854 187 81·10^{-12} F/m) mentre ε_r è la costante dielettrica relativa all'isolante.
Per alcuni gas (aria, He, H_2, NH_3, CH_4, CO, CO_2) ed il vapor d'acqua si può considerare ε_r = 1 F/m. La costante dielettrica relativa dell'acqua è molto alta (80 F/m a 25°C); per gli isolanti solidi è compresa tra un minimo di 2,1 per la carta ad un massimo di 10 per il vetro.
Calcolare la capacità elettrica di un condensatore piano se le due armature circolari aventi il raggio di 5 cm sono separate da un dielettrico di mica (ε_r = 6,1 F/m) avente lo spessore di 0,2 cm.

R. $C = 8{,}85 \cdot 10^{-12}\ \text{F/m} \times 6{,}1 \dfrac{5^2 \times 3{,}14 \times 10^{-4}\ \text{m}^2}{0{,}2 \times 10^{-2}\ \text{m}} \approx 212 \cdot 10^{-12}\ \text{F} \approx 212\ \text{pF}$

19.6. Resistenza e conduttanza elettriche

D. *Tutte le sostanze e i materiali presentano una certa resistenza al passaggio della corrente elettrica. Per un conduttore filiforme percorso da corrente elettrica, la resistenza elettrica r è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale E tra le due estremità e inversamente proporzionale all'intensità I della corrente (1° legge di Ohm)*

$r = \frac{E}{I}$ *L'unità di misura SI è il volt all' ampere o ohm (Ω)*

La conduttanza elettrica (*G*) *è l'inverso della resistenza elettrica*

$G = \frac{1}{r} = \frac{I}{E}$ *L'unità di misura SI è il siemens (S)*

Calcolare l'intensità di corrente che circola in un piccolo condizionatore di aria, collegato alla linea elettrica a 220 V, se offre una resistenza di 44 Ω.

R. $I = \frac{E}{r} = \frac{220\ \text{V}}{44\ \Omega} = 5\ \text{A}$

19.7. Resistività e conduttività elettriche

D. *Che cosa sono la resistività la conduttività elettriche?*

R. La resistenza elettrica r di un materiale filiforme è direttamente proporzionale alla lunghezza l e inversamente proporzionale alla sezione A (2° legge di Ohm)

$$r = \rho \frac{l}{A}$$

La costante di proporzionalità ρ si chiama resistività elettrica e dipende dalla natura della sostanza o del materiale e dalla temperatura; si esprime in ohm per metro (Ω·m).
La conduttività elettrica (γ) è l'inverso della resistività elettrica

$$\gamma = \frac{1}{r}$$ L'unità di misura SI è il *siemens al metro (S/m).*

Tab 19.2. Resistività a 20 °C di alcuni metalli (10^{-9} Ω·m).

Ag	Cu	Al	W	Fe	Pt	Pb	Hg
16	17	27	55	105	106	210	960

Tab. 19.3. Resistività di alcuni isolanti (Ω·m).

vetro	gomma	mica	nailon	PVC	PET	plexiglas	PTFE
10^{12}	10^{13}	10^{14}	$> 10^{14}$	10^{13}	10^{15}	$> 10^{19}$	10^{20}

19.8. Potenza elettrica

D. *Che cosa è la potenza elettrica?*

R. La *potenza elettrica* (*P*) è il lavoro *L* svolto dalla corrente elettrica in un determinato tempo

$$P = \frac{L}{t}$$ L'unità di misura SI è il joule al secondo o *watt* (W).

9.9. Energia elettrica – Forza elettromotice

D. *L'unità di misura SI dell'energia elettrica (indicata con <u>E</u> per non confonderla con la differenza di potenziale E) è il joule; tuttavia, partendo dall'equazione P = L / t = <u>E</u> / t, l'energia si esprime anche come prodotto della potenza per il tempo (<u>E</u> = P × t) e quindi può essere misurata in watt per secondo (W·s).*
Una unità non SI ancora usata per esprimere l'energia elettrica è il kilowattora (kWh), corrispondente alla potenza di 1 kW utilizzata nel tempo di 1 h.
L'energia prodotta in una centrale termoelettrica si esprime anche in tep (tonnellate equivalenti di petrolio); 1 tep ≅ $4 \cdot 10^7$ kJ.
Calcolare la potenza in kWh e l'energia elettrica assorbita in 5 h da una lampada, a 220 V, in cui «viaggiano» 0,5 A.

R. $P = E \times I = 220\ \text{V} \times\ 0{,}5\ \text{A} = 110\ \text{W}$

$\underline{E} = P \times t = 110\ \text{W} \times 5\ \text{h} = 550\ \text{Wh} = 0{,}55\ \text{kWh}$

D. *In un quotidiano, anni orsono, è apparsa questa definizione: «Il kilowatt è la forma più costosa di energia». Scherzi a parte, il kilowatt è una unità di misura della energia o della potenza?*

R. Della potenza.

D. *Che cosa è la forza elettromotrice?*

R. Si definisce impropriamente *forza elettromotrice* (*fem*) la differenza di potenziale esistente tra i due poli di un generatore di corrente elettrica quando un circuito eletttrco è «aperto», cioè quando in esso non circola corrente. Quando il circuito è «chiuso» circola una corrente e la *ddp* tra i due poli del generatore (*tensione ai morsetti*) si abbassa a causa della resistenza interna del generatore stesso.

19.10. Elettrolisi 1

D. *I metalli, la grafite, i grafeni e i semiconduttori sono conduttori elettronici; quando in essi circola corrente elettrica non avvengono reazioni chimiche. La corrente elettrica è trasportata anche dagli ioni presenti nei sali fusi e nelle soluzioni acquose dei sali, degli acidi e degli idrossidi (conduttori elettrolitici o elettroliti).*
L' elettrolisi è il passaggio della corrente elettrica continua in un elettrolito, accompagnata da una serie di reazioni chimiche che non possono avvenire spontaneamente ma sono realizzabili soltanto fornendo energia elettrica al sistema.
Quando in un elettrolito si immergono due conduttori (elettrodi) inerti, collegati con un generatore di corrente, gli ioni, che prima si muovevano disordinatamente, ora migrano verso gli elettrodi e, raggiuntili, perdono la loro carica diventando atomi, o molecole, o aggruppamenti atomici (prodotti primari dell'elettrolisi). Sovente, dai prodotti primari si originano altre sostanze, i prodotti secondari dell'elettrolisi.Le apparecchiature di laboratorio e industriali in cui si esegue l'elettrolisi sono dette celle elettrolitiche o voltametri. In una cella elettrolitica l' anodo è l'elettrodo collegato con il polo positivo del generatore e ad esso gli anioni cedono elettroni. Il catodo è l'elettrodo collegato con il polo negativo del generatore e da esso i cationi acquistano elettroni.
Il numero di elettroni forniti dal catodo è uguale a quello degli elettroni ceduti all'anodo.
Nella elettrolisi, all'anodo:
a) Gli anioni agiscono da riducenti e si ossidano;
b) Gli anioni agiscono da ossidanti e si riducono.

R. a.)

D. *Nella elettrolisi, al catodo:*
a) I cationi agiscono da riducenti e si ossidano;
b) I cationi agiscono da ossidanti e si riducono.

R. b).

D. *E' possibile eseguire l'elettrolisi in una cella alimentata a corrente alternata?*

R. No perchè l'intensità di corrrente e la direzione degli elettroni variano periodicamente. Un elettrolito conduce la corrente alternata ma non si verificano variazioni della sua composizione chimica.

D. *Quali reazioni avvengono quando si esegue l'elettrolisi del sodio cloruro fuso?*

R. *Al* polo (-) «arrivano» elettroni $Na^+ + e \rightarrow Na$
Lo ione sodio *si riduce* e sul catodo si deposita sodio.
Dal polo (+) «partono» elettroni $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$
Lo ione cloruro *si ossida* e sull'anodo si sviluppa cloro.

D. *Quando si esegue l'elettrolisi di una soluzione acquosa di sodio cloruro si ottengono gli stessi prodotti?*

R. No. I cationi Na^+ migrano verso l'elettrodo negativo e gli anioni Cl^- verso l'elettrodo positivo ma si formano prodotti secondari, diversi secondo le condizioni.

D. *a) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale C^+B^-, acquistano 1 mol di C^+ e cedono 1 mol di B^-?*
b) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale $C^{2+}B^{2-}$, acquistano 1 mol di C^{2+} e cedono 1 mol di A^{2-} ?

R. a) 1 mol di elettroni ovvero 96 500 C. b) 2 mol di elettroni ovvero 193 kC.

D. *Quando in un elettrolito passa la corrente di 1 Φ agli elettrodi si scaricano 1 equivalente del catione e 1 equivalente dell'anione (Legge dil Faraday).*
Le masse di 1 mol di argento, di rame e di ferro sono rispettivamente 108 g, 63,5 g e 56 g. Quando tre soluzioni di un sale di argento, di rame(II) e di ferro(III), sono attraversate da 1 Φ, al catodo avvengono le reazioni di riduzione $Ag^+ + e \rightarrow Ag$; $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$; $Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$ e si depositano ...

R. ... 1 eq di argento (Ag/1 = 108 g), 1 eq di rame (Cu/2 = 63,5/2 = 31,7 g) e 1 eq di ferro (Fe/3 = 56/3 = 18,7 g).

D. *Calcolare quanti grammi di argento (Ag = 108, eq = 108) si depositano sul catodo quando in una soluzione di argento nitrato circolano 6 A per 30 min.*

R. $Q = I \times t$ = 6 A (30 × 60) s = 10 800 C

$$10\,800\ \text{C} \ \frac{1\ \text{eq}}{96\,500\ \text{C}} = 0{,}112\ \text{eq} \times 108 = 12\ \text{g di Ag}$$

D. *Calcolare l'intensità di corrente elettrica necessaria per depositare, da una soluzione di $AgNO_3$, in 10 min, 0,2 mol di argento.*

R. 0,2 mol = 0,2 eq 0,2 eq × 96 500 C = 19 300 C

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{19\,300\ \text{C}}{(10 \times 60)\ \text{s}} = 32{,}2\ \text{A}$$

19.11. Conduttanza degli elettroliti

D. *Le leggi di Ohm non sono applicabili agli elettroliti in quanto, al passaggio di corrente continua, sugli elettrodi si formano depositi o si sviluppano gas che provocano l'insorgere di una forza controelettromotrice. Inoltre, la migrazione dei cationi verso il catodo e degli anioni verso l'anodo, a velocità diverse, produce variazioni di concentrazione nelle vicinanze degli elettrodi. Si aggira l'ostacolo eseguendo le misure in corrente alternata. Gli elettroliti conducono anche la corrente alternata ma, per la sua natura (alternanza periodica dei poli) diventano impossibili la polarizzazione degli elettrodi e la migrazione degli ioni. Così ad es., quando si fa attraversare un elettrolito da una corrente alternata di 50 Hz, gli elettrodi cambiano di segno cinquanta volte in un secondo: la corrente circola ma non si verificano variazioni della composizione chimica e della concentrazione dell'elettrolito.*
La resistenza r di un elettrolito in cui sono immersi due elettrodi metallici inattaccabili affacciati a distanza l ed aventi area A, è data dalla relazione

$$r = \rho \frac{l}{A}$$ *dove ρ è la resistività.*

La resistività dei conduttori metallici aumenta con l'aumentare della temperatura. Per gli elettroliti, un aumento di temperatura aumenta il grado di dissociazione e quindi la concentrazione degli ioni; di conseguenza, la resistività di un elettrolito diminuisce con l'aumentare della temperatura.
Viene misurata, in c.a., la resistenza di un elettrolito, in cui sono immersi due elettrodi di platino uguali (0,1×0,15 cm), alla distanza di 1 cm, trovando 0,52 Ω. Calcolare la conduttività.

R. $$\rho = \frac{r\,A}{l} = \frac{0{,}52\ \Omega\ (\ 0{,}01 \times 0{,}015\ )\ \text{m}^2}{0{,}01\ \text{m}} = 0{,}007\,8\ \Omega\cdot\text{m}$$

$$\gamma = \frac{1}{0{,}007\,8} = 128\ \text{S}$$

19.12. Conduttività molare

D. *Che cosa si intende per conduttività elettrica molare?*

R. La conduttività ionica molare (γ_m) è la conduttività elettrica di 1 mol di uno ione tra due elettrodi ad 1 m di distanza per una soluzione infinitamente diluita; si esprime in siemens per metro quadrato alla mole ($S \cdot m^2/mol$).
La conduttività molare di un elettrolito è la somma delle conduttività molari del catione e dell'anione (legge di Kohlrausch).

Tab. 19.4. Conduttività molari di alcuni ioni a 25 °C (10^{-3} $S \cdot m^2/mol$)

Li^+	Na^+	F^-	$Ca^{2+}/2$	Cl^-	$SO_4^{2-}/2$	OH^-	H^+
3,9	5,0	5,5	5,9	7,0	8,0	19,8	34,9

19.13. Tensione di soluzione

D. *Che cosa è la tensione di soluzione?*

R. E' la tendenza di un metallo a passare in soluzione come ione. Così ad es., quando si immerge una lastra di un metallo M nella soluzione di un suo sale, il metallo tende a passare in soluzione come catione M^{n+}. Il catione M^{n+} della soluzione tende a sua volta a depositarsi sul metallo. Ad un certo punto la velocità di dissoluzione degli atomi eguaglia la velocità di deposizione degli ioni e si stabilisce l'equilibrio: $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\ e$.

Tra metallo e soluzione si stabilisce una ddp, misurabile soltanto per confronto con un'altra coppia ox/red. Il sistema metallo/soluzione prende il nome di semielemento galvanico e la differenza di potenziale metallo/soluzione di chiama potenziale dell'elettrodo (→ 18.4).

19.14. Equazione di Nernst

D. *L'equazione di Nernst è una equazione che permette di calcolare il potenziale E dell' elettrodo di un semielemento galvanico. Per un semielemento metallo/catione assume la forma*

$$E = E^0 + \frac{R\,T}{n\,\Phi}\,ln\,\frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta, n il numero di elettroni scambiati tra metallo e catione, $[M^{n+}]$ e $[M]$ le concentrazioni molari del catione e del metallo. E^0 si chiama potenziale normale ed è il potenziale all'elettrodo alla temperatura di 25 °C quando le concentrazioni sono unitarie. Assumendo $[M] = 1$, l'equazione di Nernst, alla temperatura di 25 °C (298 K), conglobando R e Φ ed usando i logaritmi decimali, diventa

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{}\,lg\,[M^{n+}]$$

n

Per una generica reazione di ossidoriduzione ox + e ⇌ red a 25 °C l'equazione di Nernst diventa

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

Il potenziale normale E° è quello della coppia redox $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$, *per convenzione eguale a zero.*
Rappresentare le equazioni di Nernst relative alle semireazioni:
a) $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$;
b) $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

R. a) $E = E^0 + \frac{0{,}059}{2} \lg [Zn^{2+}]$ b) $E = E^0 + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

D. *Rappresentare l' equazione di Nernst relativa alla semireazione in cui lo ione permanganato si riduce a catione manganese in soluzione acida.*

R. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

D. *Calcolare il potenziale della coppia* Mg^{2+}/Mg *, avente potenziale redox normale - 2,36 V, quando il metallo è immerso in una soluzione di un sale di magnesio contenente:*
a) 0,1 mol/l Mg^{2+};
b) 0,01 mol/l Mg^{2+}.

R. a) - 2,36 + 0,059/2 lg 0,1 = - 2,39 V
b) - 2,36 + 0,059/2 lg 0,01 = - 2,42 V

19.15. Elementi galvanici

D. *Gli elementi galvanici, o pile, sono generatori di corrente costituiti dall'unione di due semielementi galvanici.*
Che cosa avviene quando una lastrina di zinco viene immersa in una soluzione di rame solfato?

R. Lo zinco si ossida ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + e$), lo ione rame si riduce ($Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$) ed avviene un trasferimento diretto di elettroni dallo zinco allo ione rame. La lastrina grigia, lentamente, prende il colore del rame depositato.

D. *Da una reazione redox è possibile produrre corrente elettrica se la coppia redox che fornisce gli elettroni (potenziale più basso), viene separata con vari accorgimenti dalla coppia redox che li riceve (potenziale più alto) costruendo una pila, rappresentata per convenzione con la sequenza*

(-) RED | ox || OX | red (+).

La fem di una pila è la differenza tra i potenziali dei due semielementi.
Stabilire la direzione degli elettroni nel circuito esterno delle seguenti pile:
a) Mg | Mg^{2+}|| Sn^{2+}| Sn;
b) Sn | Sn^{2+}|| Ag^{+}| Ag.
Il potenziale normale della coppia Mg^{2+}/Mg è - 2,36 V, quello della coppia Sn^{2+}/Sn è - 0,14 V e quello della coppia Ag^{+}/Ag è + 0,80 V.

R. a) Da Mg a Sn b) Da Sn ad Ag.

D. Nelle celle galvaniche l'elettrodo *negativo* avente potenziale inferiore E_1 è l'*anodo* mentre l'elettrodo *positivo*, avente potenziale superiore E_2 è il *catodo*. La *fem* della pila è la differenza $\Delta E = E_1 - E_2$.
Calcolare la fem di una pila in cui un semielemento è zinco immerso in una soluzione 0,1 M di zinco nitrato (per Zn^{2+} /Zn, E^0 = - 0,76 V) e l'altro è piombo immerso in una soluzione 0,02 M di piombo nitrato (per Pb^{2+}/Pb, E^0 = - 0,13 V).

R. Anche in questa pila lo zinco è il riducente: (-) | Zn | Zn^{2+} 0,1 M || Pb^{2+} 0,02 M | Pb| (+), per cui

$$E_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ V} \qquad E_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18 \text{ V}$$

$fem = -0,18 - (-0,79) = 0,61$ V

D. *Calcolare la fem di una pila in cui un semielemento è argento immerso in una soluzione M di argento nitrato e l'altro è costituito dalla coppia $2H^{+}/H_2$. Per la coppia Ag^{+}/Ag, E^0 = 0,80 V.*

R. La seconda coppia è la coppia standard avente per convenzione $E^0 = 0$ per cui ΔE = 0,80 V.

19.16. Pile a concentrazione

D. *Una fem si può anche produrre in pile di cui un semielemento è costituito da un metallo immerso nella soluzione di un suo ione e l'altro semielemento dallo stesso metallo immerso nella soluzione di un suo ione ma a concentrazione diversa. Calcolare la fem della pila Ag | Ag^+ 0,001 M || Ag^+ 0,1 M | Ag . Per la coppia Ag^+/Ag, $E^0 = 0,80$ V.*

R. $E_{0,001} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-3} = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62$ V
$E_{0,1} = 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,74$ V $\quad \Delta E = 0,74 - 0,62 = 0,12$ V

19.17. Elettrodo a idrogeno

D. *L'elettrodo a idrogeno, il semielemento standard, è costituito da una lastrina di platino immersa in una soluzione acida, sulla quale arriva una corrente di idrogeno alla pressione di 1 atm. Poichè si è stabilito per convenzione, per la coppia $2H^+/H_2$, $E^0 = 0$, il potenziale E dell'elettrodo a idrogeno è*

$E = 0,059 + \lg [H^+]$ *ovvero, cambiando di segno,* $E = - 0,059 - \lg [H^+]$

Ma - lg H^+ è il pH della soluzione, per cui il potenziale dell'elettrodo a idrogeno dipende dalla concentrazione idrogenionica della soluzione, cioè dal pH.

$E = - 0,059$ pH

Calcolare il potenziale di un elettrodo a idrogeno quando l' elettrolito è:
a) E' una soluzione 1 M di acido molto forte;
b) Ha pH 3,5.

R. a) pH = 0 $E = 0$ b) pH = 3,5 $E = - 0,059 \times 3,5 = - 0,21$ V

D. *Il potenziale di un elettrodo a idrogeno in una soluzione acquosa è - 118 mV. Calcolare il pH e la concentrazione dello ione idronio nella soluzione.*

R. pH = E/- 0,059 = - 0,118 / - 0,059 = 2 $[H_3O^+] = 10^{-2}$ mol/l.

19.18. Determinazione del pH

D. *Come si determina il pH di una soluzione acquosa?*

R. Nella soluzione si immergono due elettrodi: un *elettrodo di riferimento*, di cui si conosce il potenziale, e un *elettrodo di misura*, il cui potenziale dipende dal pH della soluzione. Si forma così una pila di cui è possibile misurare la *fem* mediante un potenziometro (chiamato in questo caso *pHmetro* o *piaccametro*); sullo strumento si legge direttamente il pH. La misura del pH è semplificata usando gli *elettrodi combinati*, racchiudenti in un unico contenitore l'elettrodo di riferimento e quello di misura.

(Per inciso, particolari *elettrodi ionoselettivi*, il cui potenziale dipende dalla concentrazione di un determinato ione, collegati ad un elettrodo di riferimento,

permettono la determinazione della concentrazione di quello ione in una soluzione. Le misure della *ddp* si effettuano mediante potenziometri detti in questo caso *ionometri*).

19.19. Corrosione dei metalli

D. *La corrosione di un metallo è un fenomeno elettrochimico dovuto all'azione combinata dell'ossigeno dell'aria, dell'acqua e di altri agenti chimici presenti nell'atmosfera, nell'acqua dolce e marina o nel terreno.*
La corrosione è un processo lento ma diventa rapido quando si forma una pila in cui il metallo che subisce la corrosione funziona da anodo, cedendo elettroni e quindi ossidandosi. Possono agire da catodo (accettore di elettroni) un altro metallo, le particelle di carbonio dello smog, le impurezze presenti nel metallo, gli stessi prodotti della corrosione, l'ossigeno dell'aria ($O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$; $E^0 = + 0.40$ V). Si devono perciò evitare giunzioni tra metalli diversi; la saldatura ideale, sotto questo punto di vista, è quella autogena.

D. *Perchè quando si scalfusce un oggetto di latta (lamiera di acciaio stagnata) compare in poco tempo la ruggine?*

R. Lo stagno è meno corrodibile del ferro avendo la coppia Sn^{2+}/Sn potenziale redox più alto. Quando però la latta sviene scalfita, il ferro arrugginisce rapidamente perchè si forma una pila (-) $Fe|\ Fe^{2+}\ ||\ Sn^{2+}|\ Sn$ (+) in cui il ferro dona elettroni e quindi passa in soluzione.

D. *Perchè il filo di ferro zincato resiste agli agenti atmosferici pur avendo la coppia Zn^{2+}/Zn un potenziale più basso di quello della coppia Fe^{2+}/Fe ? Sembrerebbe un controsenso ricoprire un metallo con un metallo più corrodibile.*

R.. Quando il ferro zincato viene scalfito non arrugginisce perchè è lo zinco che si corrode in sua vece, a differenza di quanto si verifica per la latta.

19.20. Forza controelettromotrice

D. *La forza controelettromotrice (fcem) è la fem prodotta dalle sostanze che si formano sugli elettrodi nel corso dell'elettrolisi e dalla diminuzione della concentrazione dell'elettrolito*.
Nella elettrolisi di una soluzione di rame cloruro $CuCl_2$ con elettrodi di platino, sul catodo si deposita rame e sull'anodo si svolge cloro. E' tutto così semplice?

R. No. Iniziata l'elettrolisi il platino non è più un semplice conduttore di corrente: il catodo diventa un elettrodo Cu/Cu^{2+} e l'anodo un elettrodo Cl_2/Cl^-, aventi il loro caratteristico potenziale. La cella elettrolitica (consumatrice di corrente) diventa una cella galvanica (erogatrice di corrente). Per questo e altri motivi, tra i due elettrodi e si stabilisce una *tensione di polarizzazione* o *forza controelettromotrice* (*fcem*) che si oppone a quella del generatore. Affinchè possa avvenire l'elettrolisi è necessario vincere questa *fcem* applicando agli elettrodi una tensione minima, detta *tensione di*

decomposizione, caratteristica per ogni sostanza, ed eseguire l'elettrolisi mantenendo l'elettrolito sotto agitazione, per diminuire le variazioni della concentrazione ionica nelle zone anodica e catodica.

19.21. Elettrolisi 2

D. *La conoscenza dei potenziali redox permette di comprendere ciò che avviene nella elettrolisi delle soluzioni acquose. Le reazioni sono più complesse di quelle che avvengono durante l'elettrolisi di un sale fuso, per la presenza dell'acqua e la possibilità, per gli ioni, di reagire in modo diverso secondo le condizioni in cui si opera. Da una soluzione contenente più cationi o molecole, sul catodo tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox più alto; all'anodo, viceversa, tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox più basso.*
Nella elettrolisi di una soluzione contenente Fe^{2+}, Ag^{+}, Bi^{3+} e Pb^{2+} stabilire la sequenza con cui i quattro cationi si scaricano al catodo.

R. Argento, bismuto, piombo, ferro.

D. *Nella elettrolisi delle soluzioni acquose diluite degli osssoacidi e dei loro sali al catodo si sviluppa idrogeno e all'anodo ossigeno; in definitiva, avviene la decomposizione dell'acqua: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.*
Una soluzione acquosa di acido solforico contiene H^{+}, SO_4^{2-} e H_2O. Quando è sottoposta a elettrolisi, al catodo lo ione H^{+} agisce da ossidante e si sviluppa idrogeno: $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$. All'anodo possono agire da riducenti lo ione solfato ($2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e$; $E^0 = + 2,01$) e l'acqua ($E^0 = + 1,23$ V). Quale dei due interviene?

R. Il potenziale più basso è quello della coppia H_2O/O_2 per cui all'anodo reagisce l'acqua e si sviluppa ossigeno.

D. *Quali reazioni avvengono nella elettrolisi di una soluzione acquosa di sodio solfato?*

R.. La soluzione, neutra, contiene Na^{+}, SO_4^{2-} e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione Na^{+} potrebbe agire da ossidante ($Na^{+} + e \rightarrow Na$). Il potenziale normale della coppia Na^{+}/Na (- 2,71 V) è però molto inferiore a quello della coppia $2H^{+}/H_2$ che è, in soluzione neutra, $E = 0,059\ pH = - 0,059 \times 7 = - 0,41$ V. Al catodo, quindi, non può scaricarsi il sodio ma si scarica lo ione H^{+} e si sviluppa idrogeno. All'anodo, come per l'acido solforico dell' esempio precedente, si sviluppa ossigeno.

D. *Durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di potassio nitrato, all'anodo:*
a) Lo ione NO_3^{-} si riduce a ione NO_2 ;
b) Lo ione NO_3^{-} si riduce a ossido di azoto NO;
c) Lo ione NO_3^{-} si riduce ad azoto;
d) Si sviluppa ossigeno.

R. d). Perché all'anodo avvengono soltanto reazioni di ossidazione.

D. *Nella elettrolisi delle soluzioni acquose diluite degli idrossidi alcalini al catodo si sviluppa idrogeno e all'anodo ossigeno. Anche in questo caso avviene praticamente l'elettrolisi dell'acqua.*
Quali reazioni avvengono nella elettrolisi di una soluzione acquosa di idrossido di potassio?

R.. Una soluzione acquosa di potassio idrossido contiene K^+, OH^- e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione potassio potrebbe agire da ossidante ($K^+ + e \rightarrow K$) ma il potenziale normale della coppia K^+/K (- 2,92 V) è però molto basso. Come per il sodio solfato dell'esempio precedente, al catodo si sviluppa idrogeno. All'anodo si scarica lo ione idrossido e si sviluppa ossigeno: $4OH^- \rightarrow O_2 + H_2O + 4e$.

D. *Nella elettrolisi delle loro soluzioni acquose dei sali di cationi non alcalini, al catodo si scarica il catione e si deposita il metallo; all' anodo avviene l'elettrolisi dell'acqua e si sviluppa osssigeno*.
Quali reazioni avvengono nella elettrolisi di una soluzione acquosa di rame nitrato?

R. Una soluzione di rame nitrato contiene Cu^{2+}, NO_3^- e H_2O. Quando è sottoposta ad elettrolisi, poichè al polo positivo avvengono reazioni di riduzione, lo ione Cu^{2+} si riduce a rame, che si deposita: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$. Al polo positivo avvengono reazioni di ossidazione ma lo ione nitrato, dove l'azoto è nel suo stato di ossidazione *più alto* (n.o. = + 5) *non può* essere ossidato. In sua vece *si ossida l'acqua* e si sviluppa ossigeno

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \qquad (E^0 = + 1{,}23\ V)$

D. *I risultati dell'elettrolisi di una soluzione di un sale di catione non alcalino dipendono dal pH.*
Stabilire quale dei due ioni, Ni^{2+} e H^+, si scaricano al catodo nella elettrolisi di una soluzione acquosa 1 M di nichelio solfato: a) A pH 0; b) A pH 7.

R. a) A pH 0 (quindi quando $[H^+] = 1$ per la coppia $2H^+/H_2$, $E^0 = 0$, superiore a quello della coppia Ni^{2+}/Ni (- 0,23 V). Sul catodo si sviluppa idrogeno.
b) A pH 7, per la coppia $2H^+/H_2$, $E = - 0{,}059 \times 7 = - 0{,}41$ V, inferiore a quello della coppia Ni^{2+}/Ni. Sul catodo si deposita nichelio.

D. *Quali reazioni avvengono nella elettrolisi di una soluzione acquosa di sodio cloruro?*

R. Al catodo si sviluppa idrogeno ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$) e all'anodo cloro ($Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$). La zona intorno al catodo, impoverendosi di H^+, si arricchisce di OH^- che tendono a migrare verso la zona anodica dove, incontrando il cloro, reagiscono con formazione di sodio cloruro e sodio ipoclorito, la comune candeggina ($Cl_2 + 2OH^- \rightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$).

D. *Come si prepara industrialmente l'idrossido di sodio?*

R. Per elettrolisi di una soluzione acquosa di sodio cloruro in apparecchiature in cui il catodo è uno strato di mercurio scorrente sul fondo della cella elettrolitica, che rende possibile la scarica dello ione sodio; si forma un amalgama Na-Hg che viene successivamente trattata con acqua: il mercurio torna il ciclo mentre si forma una soluzione di sodio idrossido ($Na + 2HOH \rightarrow 2NaOH + H_2$). Sull'anodo si sviluppa cloro.

20. CINETICA CHIMICA

20.1. Velocità di reazione

D. *La velocità media di una reazione è la variazione della concentrazione di un reagente, o di un prodotto, in un intervallo di tempo t. Nel corso di una reazione la concentrazione dei reagenti diminuisce mentre aumenta quella dei prodotti. La velocità di una reazione, nella sua fase iniziale, quando il volume rimane costante, è misurata dalla diminuzione - Δc della concentrazione di un reagente (o dall'aumento + Δc della concentrazione di un prodotto) in un intervallo di tempo Δt. In entrambi i casi la velocità viene espressa con un numero positivo*

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

L'unità di misura è la mole al litro al secondo (mol/l·s)

Come si può misurare la velocità di una reazione?

R. La diminuzione della concentrazione di un reagente o l'aumento della concentrazione di un prodotto nel tempo si possono seguire misurando le variazioni di grandezze proporzionali quali il colore, la conduttività elettrica, il potere rotatorio e altre. Altri metodi sono la titolazione volumetrica o la misura del volume di gas sviluppato.

D. *La reazione di ossidazione dello ione ferro(II) da parte dello ione permanganato in soluzione acida ($5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$) è rapida o lenta? Data le scarsa probabilità di uno «scontro» contemporaneo tra ben quattrordici ioni, ci si aspetta una reazione lenta.*

R. Chi esegue titolazioni di riducenti con potassio permanganato sa che invece è lenta all'inizio ma poi diventa rapida, per cui non può essere che la somma di più reazioni intermedie veloci.

D. *La velocità di una reazione dipende da molti fattori. Quali?*

R. *Natura, stato di aggregazione e stato di suddivisione dei reagenti, fattore sterico, temperatura, pressione, concentrazione .*

D. *Le reazioni tra gas sono molto veloci. Le reazioni tra molti ioni in soluzione, anche per l'attrazione coulombiana, sono pure molto veloci mentre sono più lente le reazioni tra molecole.*

Le reazioni tra liquidi tra solidi sono in genere lente; è possibile aumentare la loro velocità?

R. Sì, riducendo i liquidi in goccioline e polverizzando i solidi aumentando così le possibilità di collisioni.

D. *Che cosa si intende per fattore sterico?*

R. La velocità di una reazione è legata alla forma delle molecole dei reagenti: per reagire non basta che si urtino ma è necessario che la collisione avvenga nella posizione giusta. Così ad es., l' urto tra una molecola di diossido di carbonio e una molecola di acqua è efficace soltanto se avviene dove si forma il legame, tra gli atomi di carbonio del primo e gli atomi ossigeno della seconda.

D. *In una reazione in fase gassosa la pressione aumenta la velocità di reazione. Perchè?*

R. Perche il volume diminuisce e quindi aumenta la concentrazione.

20.2. Velocità di reazione e concentrazione

D. *Un aumento della concentrazione, aumentando il numero delle molecole in un determinato volume, provoca un aumento delle collisioni e quindi un aumento della velocità di reazione.Per molecolarità di una reazione si intende il numero totale delle specie chimiche partecipanti simultaneamente alla reazione. Nelle reazioni monomolecolari una sola specie chimica A subisce una trasformazione: $A \rightarrow$ prodotti. Nelle reazioni bimolecolari reagiscono due particelle: $A + B \rightarrow$ prodotti.*
Definire lla molecolarità delle seguenti reazioni:
a) $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + ½O_2$;
b) $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$;
c) $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

R. La prima reazione è monomolecolare, a seconda bimolecolare e la terza trimolecolare.

D. *L'ordine di una reazione è il numero di specie chimiche che con la loro concentrazione condizionano la cinetica della reazione. A volte coincide con la molecolarità e può essere determinato soltanto sperimentalmente. In maggioranza, le reazioni chimiche, così come vengono solitamente rappresentate (da determinati reagenti si ottengono determinati prodotti) sono la somma di due o più reazioni parziali, più o meno veloci; in altre parole, prima dei prodotti finali si formano composti intermedi poco stabili. Così ad es., come la velocità di una catena di montaggio è condizionata dall'operazione più lenta, così la velocità totale di una reazione a più stadi è determinata dalla velocità dello stadio più lento. Così ad es., l' esperienza ha dimostrato che la reazione apparentemente semplice* $2NO + O_2 \rightarrow NO_2$

avviene in due stadi e la velocità totale è determinata dal secondo stadio, più lento, attraverso la formazione di un composto intermedio N_2O_2

stadio veloce: $2NO \rightarrow N_2O_2$ *stadio lento:* $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Quali sono la molecolarità e l'ordine della reazione $N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + ½\ O_2$ *?*

R. La reazione è monomolecolare e di ordine 1; la sua velocità dipende dalla concentrazione del reagente.

D. *Quali sono la molecolarità e l'ordine della reazione di idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio (*$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$*)?*

R. La reazione è bimolecolare ma, con un eccesso di acqua, segue la cinetica di ordine 1, dipendendo soltanto dalla concentrazione del saccarosio.

D. *Quali sono la molecolarità e l'ordine della reazione* $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$*?*

R. La reazione è bimolecolare. Se la concentrazione dell'idrogeno (o dello iodio) viene mantenuta costante, raddoppia se si raddoppia la concentrazione dello iodio (o dell'idrogeno). La sua velocità dipende quindi dalle concentrazioni di entrambi reagenti, per cui la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine 1 rispetto allo iodio ma di *ordine 2* nel suo complesso.

D. *Quali sono la molecolarità e l'ordine della reazione* $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$*, simile a quella del quesito precedente?*

R. La reazione è è bimolecolare *ma non* di secondo ordine, poichè avviene secondo un meccanismo più complesso. L'esperienza dimostra infatti che la velocità della reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'idrogeno ma è direttamente proporzionale *alla radice quadrata* della concentrazione del bromo, $v = k\ [H_2]\ [Br_2]^{½}$; la reazione è di ordine 1 rispetto all'idrogeno, di ordine ½ rispetto al bromo e di *ordine 1,5* nel suo complesso.

20.3. Equazioni cinetiche

D. *Le equazioni cinetiche sono equazioni che legano la velocità di reazione alla concentrazione dei reagenti.*

** Reazioni di primo ordine. La loro velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un reagente. Sono di ordine 1 le reazioni monomolecolari ma anche le reazioni bimolecolari la cui velocità è direttamente proporzionale alla concentrazione di un singolo reagente.*

Per le reazioni di ordine 1 (A→ prodotti) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2{,}303}{t}\ lg\ \frac{[A]_0}{[A]_t}$$

dove $[A]_0$ è la concentrazione iniziale del reagente, $[A]_t$ la concentrazione del reagente dopo il tempo t e k la costante cinetica, che dipende soltanto dalla natura dei reagenti e dalla temperatura.
Una sostanza AB si decompone secondo la reazione: AB $\rightarrow$ A + B; la sua concentrazione è stata misurata ad intervalli regolari di tempo ottenendo i seguenti risultati:

t (min)	*0*	*10*	*20*	*30*	*40*	*50*	*60*
[AB] (g)	5,11	3,77	2,74	2,02	1,48	1,08	0,80

Calcolare la costante cinetica.

R. Conviene costruire una tabella come la seguente:

t	2,303 / t	$[AB]_0$	$[AB]_t$	lg $[AB]_0$ / $[AB]_t$	k
10	0,2303	5.11	3,77	0,1321	0,0304
20	0,1151	5,11	2,74	0,2706	0,0311
30	0,0768	5,11	2,02	0,4031	0,0309
40	0,0576	5,11	1,48	0,5381	0,0309
50	0,0461	5,11	1,08	0,6750	0,0311
60	0,0384	5,11	0,80	0,8053	0,0309

D. *Calcolare il tempo necessario affinchè, nella reazione dell'esempio precedente, la concentrazione di AB si riduca alla metà.*

R. $$t = \frac{2{,}303}{0{,}0309} \lg \frac{100}{50} = 22{,}4 \text{ min}$$

D. ** Reazioni di secondo ordine. La loro velocità è direttamente proporzionale alle concentrazioni di entrambi i reagenti.*
Per le reazioni di ordine 2 (A + B $\rightarrow$ prodotti) l'equazione cinetica è

$$k = \frac{2{,}303}{t\,([A]_0 - [B]_0)} \lg \frac{[A]_t\ [B]_0}{[A]_0\ [B]_t}$$

Due sostanze A e B reagiscono formando una sostanza AB e la reazione è di secondo ordine. Calcolare la costante cinetica in base seguenti risultati

t (min)	*0*	*6,5*	*11,1*
[A] (mol/l)	*0,56*	*0,49*	*0,45*
[B] (mol/l)	*0,31*	*0,23*	*0,19*

R.

Dopo 6,5 min: $$k = \frac{2{,}303}{6{,}5\,(0{,}56 - 0{,}31)} \lg \frac{0{,}31 \times 0{,}49}{0{,}56 \times 0{,}23} \approx 0{,}1$$

Dopo 11,1 min: $k \approx 0{,}1$

20.4. Velocità di reazione e temperatura

D. *Ad un aumento della temperatura corrisponde un aumento della velocità, e quindi dell'energia cinetica, delle molecole o degli ioni in reazione: ne deriva un maggior numero di collisioni ed un aumento della velocità di reazione, calcolabile con l'equazione di van't Hoff*

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\Delta t/10}$$

dove v_1 è la velocità ad una temperatura t_1, v_2 la velocità ad una temperatura t_2 e γ è un coefficiente compreso, per la maggioranza delle reazioni, tra 2 e 4
La velocità di una reazione aumenta con l'aumentare della temperatura:
a) nelle reazioni endotermiche;
b) nelle reazioni esotermiche;
c) in tutte le reazioni chimiche.

R. c).

D. *a) Perchè nelle pentole a pressione la cottura dei cibi è più rapida?) b) Perchè alcuni alimenti devono essere conservati in frigorifero?*

R. a) Perché la pressione aumenta la temperatura e quindi la velocità delle reazioni che avvengono durante la cottura dei cibi. b) Perché il raffreddamento diminuisce la velocità delle reazioni che provocano l'alterazione dei cibi.

D. *Calcolare il coefficiente di temperatura per una reazione la cui velocità aumenta 15,6 volte per un aumento di temperatura di 30 °C.*

R. $v_2 / v_1 = \gamma^{30/10}$ $\quad 15{,}6 = \gamma^3 \quad \gamma = \sqrt[3]{15{,}6} = 2{,}5$

D. *Una reazione chimica, alla temperatura di 150 °C, è completa in 16 min. Calcolare il tempo che impiegherebbe alla temperatura di 200 °C se $\gamma = 2{,}5$.*

R. I tempi sono inversamente proporzionali alle velocità e poichè Δt = 50 °C si può scrivere

$t_1 / t_2 = \gamma^5 \quad 16 \text{ min} / t_2 = 2{,}5^5 \quad t_2 = 16 / 97{,}66 = 0{,}164 \text{ min} \times 60 = 9{,}8 \text{ s}$

20.5. Energia di attivazione

D. *L'energia di un sistema è la media delle energie delle molecole che lo compongono: la maggioranza delle molecole, quando si urtano, rimbalzano per la repulsione degli elettroni periferici; poche molecole, più ricche di energia, entrano in reazione. In una reazione chimica, nel brevissimo periodo in cui non tutti i legami dei reagenti sono completamente spezzati e non tutti i legami dei prodotti si sono stabiliti, si formano*

composti labili (complesso attivato). Ne deriva che, affinchè inizi una reazione chimica occorre superare una barriera di energia somministrando una piccola quantità di energia, detta energia di attivazione, che è la differenza tra l'energia dei reagenti l'energia del complesso attivato.

** Reazioni endotermiche. Richiedono energia (differenza ΔH tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti) e un supplemento di energia, l' energia di attivazione E_a, affinchè gli urti tra le particelle diventino efficaci.*

** Reazioni esotermiche. Producono energia ma richiedono anch'esse, per iniziare, un apporto di energia sotto forma di calore, scariche elettriche, radiazioni elettromagnetiche, per superare la barriera di energia necessaria per la formazione del complesso attivato. L'innesco provoca la formazione di poche molecole «attive» sufficienti per iniziare la reazione esotermica che poi procede da sè; parte dell'energia sviluppata serve per «attivare» nuove molecole.*
Perchè una miscela di idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente può rimanere inalterata per secoli senza che avvenga la reazione che conduce ad acqua? Eppure la reazione è termodinamicamente possibile. Infatti:

	$H_2(g) + ½\ O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$		
$H°$ (kJ/mol)	0	0	- 242
$S°$ (kJ/mol·K)	0,131	0,205/2	0,189

ΔH = - 242 kJ/mol $\quad \Delta S = 0,189 - (0,131 + 0,1025) = - 0,0445$ kJ/mol·K

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = 242 - 298\ (- 0,0445) = - 228,8$ kJ/mol $\times 0,24 \approx -$ 55 kcal/mol

R. La reazione può procedere spontaneamente ma è così lenta che in pratica non avviene quando i due gas sono semplicemente miscelati. E' però sufficiente una scintilla elettrica per fornire l'energia di attivazione: una volta innescata, la reazione procede rapidamente e può diventare esplosiva. Per lo stesso motivo, quando si apre il rubinetto del gas, il metano non reagisce con l'ossigeno dell'aria mentre si accende e continua a bruciare quando si fa scoccare una scintilla elettrica.

D. *Perchè gli zolfanelli, miscele di combustibili e comburenti, non si accendono spontaneamente alla temperatura ambiente?*

R. Uno zolfanello si accende quando alla miscela della capocchia viene fornita l'energia di attivazione come calore prodotto dall'attrito contro una superficie ruvida.

D. *Perchè la miscela benzina-aria di un motore a combustione interna non si incendia anche se compressa nei cilindri del motore?*

R. b) La miscela esplode quando scocca la scintilla della candela.

D. *Un abbassamento dell'energia di attivazione produce un aumento della velocità di reazione. La costante cinetica k , la temperatura T e l'energia di attivazione E sono legate dall' equazione di Arrhenius che è*

R. $k = e^{-E/RT}$

dove *e* è la base dei logaritmi naturali. Quando l'energia di attivazione di una reazione varia (per esempio viene abbassata per la presenza di un catalizzatore), la costante cinetica passa da un valore *k* ad un valore *k'* e si ha

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-E'/RT}}{e^{-E/RT}} \quad \text{ovvero} \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E - E'}{2{,}3\ R\ T}$$

20.6. Reazioni radicaliche

D. *Le reazioni radicaliche, o omolitiche, sono reazioni chimiche in cui una molecola A:B si spezza in due radicali ·A e ·B (omolisi) che possono unirsi con altri radicali (colligazione). Cosi ad es., metano e cloro, per azione delle radiazioni UV, reagiscono formando vari prodotti tra cui clorometano CH_3Cl e acido cloridrico. Le radiazioni UV forniscono l'energia di attivazione necessaria per rompere il legame di poche molecole di cloro, con formazione di radicali liberi ·Cl contenenti un elettrone spaiato, quindi molto reattivi*

$$Cl : Cl \rightarrow \cdot Cl + \cdot Cl$$

Questo primo stadio della reazione è lento. Alcuni radicali ·Cl «aggrediscono» alcune molecole di metano sottraendo loro un atomo di idrogeno

$$\cdot Cl + H : CH_3 \rightarrow H : Cl + \cdot CH_3$$

e si formano radicali liberi metile $\cdot CH_3$ i quali, reagendo con molecole di cloro, formano altri radicali liberi ·Cl

$$Cl : Cl + \cdot CH_3 \rightarrow \cdot Cl + Cl : CH_3$$

Avviene quindi una reazione a catena che può interrompersi quando, per qualche motivo, i radicali liberi reagiscono senza produrne altri.
Perchè il liquido degli estintori a fluobrene® è molto più efficace dell'acqua e del diossido di carbonio nello spegnere un incendio?

R. Con i mezzi tradizionali un incendio viene combattuto cercando di abbassare la temperatura e di isolare il materiale in fiamme dal contatto con l'aria; entrambe le condizioni si verificano, ad esempio, usando estintori a diossido di carbonio liquido: il getto in parte vaporizza per cui, oltre all'abbassamento di temperatura, si forma uno strato pesante di CO_2 gassoso tra il materiale in fiamme e l'aria. Il fluobrene

(tetrafluorodibromoetano $C_2Br_2F_4$) ad alta temperatura forma radicali liberi capaci di «catturare» i radicali liberi ·H, ·OH e altri a cui deve la propagazione della fiamma.

20.7. Catalizzatori

D. *I catalizzatori sono sostanze che, presenti anche in quantità molto piccola, senza apparente partecipazione, sono in grado di aumentare la velocità di una reazione. Ciò è dovuto alla formazione di complessi attivati aventi energia di attivazione più bassa del complesso attivato che si forma in assenza del catalizzatore. Così ad es., la sintesi dell'ammoniaca ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$), reazione lentissima, è realizzabile industrialmente soltanto facendo passare i due gas, ad alta pressione, su catalizzatori a base di ferro.*

I catalizzatori posseggono azione selettiva, aumentando la velocità di determinate reazioni e non di altre. Così ad es., ossido di carbonio e idrogeno, ad alta temperatura e pressione: a) in presenza di catalizzatori a base di nichelio reagiscono formando metano e vapor d'acqua: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$; b) in presenza di catalizzatori a base di ossidi di zinco e cromo formano metanolo: $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$.

Nelle marmitte catalitiche degli autoveicoli quali reazioni vengono catalizzate?

R. Le marmitte catalitiche contengono metalli del gruppo del platino i quali, ad alta temperatura, accelerano la combustione dell'ossido di carbonio ($2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$) e degli idrocarburi incombusti. Catalizzano anche la riduzione degli ossidi di azoto ad azoto da parte dell'ossido di carbonio.

D. *In presenza di un catalizzatore è possibile che avvenga una reazione la cui energia libera di Gibbs è positiva?*

R. No, un catalizzatore può soltanto aumentare la velocità di una reazione che deve essere termodinamicamente possibile.

D. *Un catalizzatore è in grado di spostare l'equilibrio di una reazione?*

R. No! La concentrazione delle sostanze in una reazione di equilibrio *non viene* modificata dalla presenza di un catalizzatore; il catalizzatore permette soltanto di *raggiungere più velocemente l'equilibrio*, aumentando la velocità della reazione tanto in un senso quanto nel senso contrario.

D. *Che cosa sono gli enzimi?*

R. Sono sostanze prodotte dalle cellule degli organismi viventi, catalizzatori altamente specifici. Per la loro presenza, negli organismi avvengono reazioni tra grosse molecole che, *in vitro*, richiederebbero tempi lunghi e alte temperature.

D. *Gli enzimi vengono definiti* biocatalizzatori*; ciò significa che sono microorganismi viventi?*

R. No. Gli enzimi sono proteine, quindi sostanze chimiche; molti sono prodotti da microorganismi, quali ad esempio il lievito di birra o la «madre» dell'aceto.

D. *Quando si disinfetta una ferita con acqua ossigenata si nota lo sviluppo di bollicine gassose. Di quale gas si tratta e come si produce?*

R. Nel sangue è presente un enzima (*catalasi*) che accelera la dismutazione del perossido di idrogeno ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$).

D. *Biodetergente significa detergente biodegradabile?*

R. No. I biodetergenti sono detergenti contenenti piccole quantità (0,3÷0,6 %) di enzimi, prodotti da culture di *bacillus subtilis*, i quali agiscono come catalizzatori nelle reazioni di demolizione delle proteine delle macchie di cibo, sangue, feci, ecc., difficilmente eliminabili con il lavaggio anche ad alta temperatura. I biodetergenti «lavorano» a temperature modeste, intorno a 50 °C, e sono poco stabili. Non contengono candeggianti: gli enzimi verrebbero distrutti.

20.8. Reazioni fotochimiche e sonochimiche

D. *Le reazioni fotochimiche sono reazioni catalizzate dalla luce o da altre radiazioni elettromagnetiche. Le reazioni sonochimiche sono reazioni catalizzate dagli ultrasuoni. Cercare qualche esempio.*

R. 1) Idrogeno e cloro, al buio, reagiscono molto lentamente formando acido cloridrico; se la miscela dei due gas è illuminata dalla luce solare la reazione è veloce è può diventare esplosiva. L'energia radiante spezza alcune molecole di cloro Cl_2 in due radicali liberi $\cdot Cl$ iniziando una reazione radicalica.
2) Le pellicole fotocinematografiche in bianco e nero sono rivestite da una gelatina contenente alogenuri di argento; la luce provoca la trasformazione dei sali di argento in composti non ben definiti e la pellicola impressionata sembra non aver subito modificazioni. Se però viene immersa in una *bagno di sviluppo* le zone colpite dalla luce anneriscono per formazione di argento metallico. Allo sviluppo segue il *fissaggio*, lavaggio del negativo con soluzioni complessanti, per eliminare i sali di argento rimasti inalterati).
3) Il biodiesel si ricava per transesterificazione, catalizzata da ultrasuoni, di oli vegetali con metanolo o etanolo.

21. NUCLEONICA

21.1 Nuclidi stabili e instabili

D. *Con l'aumentare del numero atomico, i nuclidi diventano meno stabili. I nuclidi più stabili e più numerosi contengono un numero pari di protoni e un numero pari di neutroni; meno numerosi sono i nuclidi stabili aventi numero dei protoni pari e numero di neutroni dispari, o viceversa.*

Sono soltanto sei i nuclidi stabili contenenti un numero dispari di protoni e di neutroni. Che cosa sono i « numeri magici»?

R. I nuclidi più stabili e più abbondanti in natura sono quelli contenenti un numero di protoni o un numero di neutroni uguale a *2* (es. $^{4}_{2}He$), *8* (es. $^{16}_{8}O$), *20* (es. $^{39}_{19}K$, 39 - 19 = 20 neutroni), *28, 50, 82, 126*, detti *numeri magici*.

D. *I radionuclidi sono nuclidi instabili naturali o artificiali che si disintegrano spontaneamente e indipendentemente dallo stato di aggregazione, dalla temperatura, dalla pressione, dalla composizione chimica.*
Per decadimento radioattivo si intende una «trasformazione nucleare spontanea nella quale vengono emesse radiazioni γ oppure particelle, o vengono emesse radiazioni X a seguito di cattura di elettroni orbitali» (UNI 7267). Il decadimento radioattivo è una reazione di ordine 1 e la sua equazione cinetica è

$$lg \frac{n_0}{n} = 0{,}301 \frac{t}{t_{½}}$$

dove n è il numero di radionuclidi presenti al tempo t e n_0 il numero di radionuclidi presenti al tempo 0.

***** *Decadimento α. E' caratteristico dei radionuclidi pesanti, aventi Z > 82 e A > 200. i quali emettono particelle α (nuclei di elio $^{4}_{2}He$). Il risultato è una diminuzione del numero atomico di 2 unità e una diminuzione del numero di massa di 4 unità.*
Il numero atomico del radio è Z = 88. Il radio 226, radionuclide naturale, emettendo un nucleo di elio, si trasforma in un isotopo dell'elemento avente Z = 88 - 2 = 86 e precisamente nel rado 222 (A = 226 - 4). Rappresentare la reazione nucleare.

R. $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$

** Decadimento β^-. E' caratteristico di radionuclidi aventi un alto rapporto tra neutroni e protoni i quali emettono particelle β (elettroni). Il risultato è l'aumento del numero atomico di 1 unità mentre il numero di massa non cambia.*
Rappresentare la reazione del decadimento β del trizio.

R. $^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{0}_{-1}e$

**Decadimento β^+. E' caratteristico dei radionuclidi artificiali aventi un basso rapporto tra neutroni e protoni, i quali emettono particelle β^+ (elettroni positivi o positroni e^+ ovvero $^{0}_{+1}e$). Il risultato è la diminuzione del numero atomico di 1 unità mentre il numero di massa non cambia.*
Nel decadimento β^+ del carbonio 10 si forma boro 10. Rappresentare la reazione nucleare.

R. $^{10}_{6}C \rightarrow {}^{10}_{5}B + {}^{0}_{+1}e$

** Cattura K. E' un fenomeno tipico degli elementi artificiali ed avviene quando un protone del nucleo di un atomo può «accalappiare» un elettrone dal livello energetico più vicino, diventando un neutrone. Il risultato è la diminuzione del numero atomico di 1 unità, mentre il numero di massa non varia.*
Il nucleo del carbonio 11 può catturare uno dei suoi sei elettroni diventando boro 11. Rappresentare la reazione nucleare.

R. $^{11}_{6}\text{C} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{11}_{5}\text{B}$

D. *Completare le seguenti reazioni di decadimento:*
a) $^{232}_{90}Th \rightarrow {}^{4}_{2}He + ?$
b) $^{55}_{27}Co \rightarrow {}^{0}_{1}e^{+} + ?$
c) $^{239}_{93}Np \rightarrow {}^{0}_{-1}e + ?$
d) $^{40}_{19}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow ?$

R. a) $^{232}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{228}_{88}\text{Ra}$ b) $^{55}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{0}_{1}\text{e}^{+} + {}^{55}_{26}\text{Fe}$
c) $^{239}_{93}\text{Np} \rightarrow {}^{0}_{-1}\text{e} + {}^{239}_{94}\text{Pu}$ d) $^{40}_{19}\text{K} + {}^{0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$

21.2. Emivita

D. *L'emivita, o tempo di dimezzamento o semiperiodo di trasformazione ($t_{½}$) è il «tempo necessario affinchè un radionuclide, decadendo, riduca a metà la propria attività» (UNI 7267).*
L'emivita di uno dei prodotti delle esplosioni nucleari, lo stronzio 90, è di ventotto anni. Ciò significa che...

R. ... l'attività di questo isotopo si riduce alla metà dopo ventotto anni, alla metà della metà (25 %) dopo 28 + 28 = 56 y, alla metà della metà della metà (12,5 %) dopo 56 + 28 = 84 y, ecc...

Tab. 21.1. Decadimento dello stronzio 90.

		100/2	50/2	25/2	12,5/2	6,25/2	3,12/2	1,56/2
attività	*100 %*	*50 %*	*25 %*	*12.5 %*	*6,25 %*	*3,12 %*	*1,56 %*	*0,78 %*
			28 + 28	56 + 28	84 + 28	112 + 28	140 + 28	168 + 28
anni	*0*	*28*	*56*	*84*	*112*	*140*	*168*	*196*

D. *In un recipiente si trovano 200 mg di zinco 63 ($t_{½}$ = 38 min). Calcolare la quantità del radioisotopo dopo un giorno.*

R. $\lg \frac{n_0}{n} = \frac{0{,}3\ t}{t_{½}}$ $\lg \frac{200}{n} = \frac{0{,}3\ (24\ \text{h} \times 60)\ \text{min}}{38\ \text{min}} = 11{,}4$

$\lg 200 - \lg n = 11{,}4 - \lg n = 11{,}4 - \lg 200 = 11{,}4 - 2{,}3 = 9{,}1$ antlg $9{,}1 \approx 8$ mg

D. *Per una sostanza radioattiva,* mean life *e* half life *sono sinonimi***?**

R. No. La *vita media* (τ) di un radioisotopo è l'intervallo di tempo necessario affinchè il numero iniziale di particelle si riduca a 1/*e*, dove *e* = 2,7182, base dei logaritmi naturali. $\tau = t_{½} \ / \ \ln 2$.

21.3. Datazione

D. *Negli organismi viventi è presente in tracce il radioisotopo* ^{14}C *($t_{½}$ = 5730 y) il quale, dopo la morte, inizia a decadere non verificandosi più scambi di carbonio tra l'organismo e il diossido di carbonio atmosferico, la cui percentuale nell'aria si mantiene pressochè costante nel tempo. Su questo principio è basato un metodo approssimato di datazione dei fossili.*
Calcolare approssimativamente l'età di un legno fossile la cui radioattività dovuta al carbonio 14 risulta il 70 % di quella di un campione vivente.

R. $$t = \frac{t_{½} \lg n_0/n}{0{,}3} = \frac{\lg 100/70 \times 5730 \text{ y}}{0{,}3} = 2960 \text{ y}$$

21.4. Reazioni nucleari

R. ** Nelle reazioni chimiche, che avvengono alla periferia degli atomi, non cambiano il numero atomico e il numero di massa degli elementi coinvolti, le variazioni dell'energia sono dell'ordine di 200÷4200 kJ/ mol e le variazioni della massa trascurabili. In una reazione chimica un elemento non può trasformarsi in un altro, e ciò spiega i tentativi degli alchimisti, destinati all'insuccesso, di produrre «per via chimica» metalli preziosi da metalli comuni.*

** Nelle reazioni nucleari viene coinvolto il nucleo atomico: variano il numero atomico, o il numero di massa, o entrambi, e le variazioni di energia sono notevolmente più alte, a cui corrispondono variazioni di massa non trascurabili. L'energia assorbita o prodotta si calcola per differenza tra le masse nuclidiche dei reagenti e le masse nuclidiche dei prodotti.*
Il laurenzio 257 fu prodotto bombardando il californio 252 con nuclei di boro 10. Rappresentare la reazione nucleare.

R. $^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_{5}\text{B} \rightarrow {}^{257}_{103}\text{Lw} + 5\ {}^{1}_{0}\text{n}$

D. *L' isotopo del tecnezio 97 fu ottenuto bombardando l' isotopo del molibdeno* 96 *con deuteroni. Rappresentare la reazione nucleare*

R. $^{96}_{42}\text{Mo} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{97}_{43}\text{Tc} + {}^{1}_{0}\text{n}$

21.5. Energia di coesione del nucleo atomico

D. *L'energia di coesione del nucleo atomico è l'energia, elevatissima, necessaria per separare i nucleoni di un atomo, equivalente all'energia liberata nella formazione di un nucleo di quell'atomo. La massa reale di un nuclide è sempre inferiore alla massa teorica ricavata sommando le masse dei protoni, degli elettroni e i dei neutroni che lo compongono; la differenza tra la massa teorica e la massa reale si chiama difetto di massa ed è la misura dell' energia di coesione, calcolabile con l'equazione di Einstein,* $E = m \cdot c^2$.

Tab. 212. Massa atomica relativa di alcune particelle.

		m.a.r			*m.a.r*
elettrone	e^-	0,000 548 6	prozio	$^{1}_{1}H$	1,007 83
positrone	e^+	0,000 548 6	deuterio	$^{2}_{1}H$	2,014 10
protone	p	1,007 28	carbonio 12	$^{12}_{6}C$	12,000 00
neutrone	n	1,008 67	azoto 14	$^{14}_{7}N$	14,003 07

Calcolare la m.a.r.di un atomo di azoto 14 ($^{14}_{7}N$*) se fosse possibile «costruirlo» unendo 7 protoni, 7 elettroni e 7 neutroni.*

R. $(7 \times 1{,}007\ 28) + (7 \times 0{,}000\ 548\ 6) + (7 \times 1{,}008\ 67) = 14{,}115\ 49$.

D. *La m.a.r. di un atomo di azoto 14 è inferiore (14,003 07) per cui...*

R. ... la differenza (14,115 49 - 14,003 07) = 0,112 42 è il *difetto di massa*, equivalente all'energia sviluppata nella «creazione» di un nucleo di azoto 14.

D. *Calcolare l'energia di coesione, in joule e in megaelettronvolt, dell'atomo di azoto 14 dell' esempio precedente.*

R. $0{,}112 \times 1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} = 1{,}86 \cdot 10^{-28}\ \text{kg}$

$E = m \times c^2 = 1{,}86 \cdot 10^{-28}\ \text{kg}\ (3 \times 10^8\ \text{m/s})^2 = 1{,}67 \cdot 10^{-11}\ \text{J}$

$1{,}67 \cdot 10^{-11}\ \text{J} \times 6{,}24 \cdot 10^{12} = 104{,}3\ \text{MeV}$

21.6 Fissione e fusione nucleari

D. *La fissione nucleare è la «rottura di un nucleo atomico pesante, per effetto della interazione di neutroni lenti o veloci, in due o più frammenti, accompagnata da emissione di neutroni e raggi γ» (UNI 7267).*
Esempi:

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{94}_{38}Sr + {}^{140}_{54}Xe + 2\,{}^{1}_{0}n + \gamma + E$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow {}^{136}_{52}Te + {}^{97}_{40}Zr + 3\,{}^{1}_{0}n + \gamma + E$$

L'energia prodotta nella esplosione delle bombe nucleari si misura in ton di TNT (t_{TNT}*) energia sviluppata nella esplosione di 1 t di tritolo, equivalente a* $4{,}2 \cdot 10^6$ *kJ. La prima bomba a fissione di Alamogordo (1945) era di 20* kt_{TNT}*; la prima bomba H a fusione di Bikini (1952) era di 10* Mt_{TNT} *(l'equivalente di dieci milioni di tonnellate di tritolo).*

Calcolare quanti neutroni si liberano quando un atomo di uranio 235 assorbe un neutrone formando bario 142 e cripto 91.

R. $^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{142}_{56}\mathrm{Ba} + {}^{91}_{36}\mathrm{Kr} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$

D. *La fusione nucleare è la «reazione tra due nuclei leggeri che porta alla produzione di almeno una specie chimica nucleare più pesante di uno qualsiasi dei nuclei iniziali» (UNI 7267). Esempi:*

$^{2}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{1}_{0}n$ $\qquad$ $^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}e + {}^{1}_{0}n$

Calcolare l'energia, in kilocalorie, prodotta nella reazione di fusione

$$^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n$$

3,016 050 2.014 102 → 4,002 603 1,008 665

R. (3,016 050 + 2,014 102) - (4,002 603 + 1,008 665) = $0{,}019 \times 932 = 17{,}7$ MeV

Nella formazione di *un atomo* di elio 4 si sviluppano

$17{,}7 \cdot 10^{6}$ eV $\times\ 1{,}6 \cdot 10^{-19} = 2{,}8 \cdot 10^{-15}$ J

Nella formazione di *una mole* di elio 4 (poco più di 4 g) si sviluppano

$2{,}8 \cdot 10^{-15}$ J $\times\ 6 \cdot 10^{23} = 1{,}7 \cdot 10^{9}$ kJ $\times\ 0{,}24 = 4 \cdot 10^{8}$ kcal (400 milioni di kilocalorie)

22. LA NOMENCLATURA IN CHIMICA ORGANICA

22.1. Idrocarburi

D. *La configurazione elettronica dell'atomo di carbonio è $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ per cui il carbonio dovrebbe essere sempre bivalente. Viceversa, nella stragrande maggioranza dei composti organici è tetravalente. Perchè?*

R Perchè si verifica *ibridazione*, sorta di«mescolanza» tra orbitali di tipo diverso ma aventi poche differenze di energia. Così ad esempio, negli alcani si verifica ibridazione sp^3, promozione di un elettrone da un orbitale *s* ad un orbitale *p*

stato fondamentale [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [ ]

stato ibridato [↑↓] [↑] [↑] [↑] [↑]

$1s^2$ $2s^1$ $2p^1$ $2p^1$ $2p^1$

ibrido sp^3

D. *Gli* alcani *sono idrocarburi saturi aventi formula generale* C_nH_{2n+2}. *Gli* alcheni *sono idrocarburi insaturi caratterizzati dalla presenza di un doppio legame C=C e hanno forma generale* C_nH_{2n}. *Gli alchini sono idrocarburi insaturi caratterizzati dalla presenza di un triplo legame C≡C e aventi formula generale* C_nH_{2n-2} .*Gli areni sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza, nella loro molecola, di uno o più anelli benzenici.*

D. *Tabulare le formule molecolari e i nomi dei primi sei alcani, alcheni e alchini.*

R.

1	CH_4	metano	-	-	-	-
2	C_2H_6	etano	C_2H_4	etene	C_2H_2	etino
3	C_3H_8	propano	C_3H_6	propene	C_3H_4	propino
4	C_4H_{10}	butano	C_4H_8	butene	C_4H_6	butino
5	C_5H_{12}	pentano	C_5H_{10}	pentene	C_5H_8	pentino
6	C_6H_{14}	esano	C_6H_{12}	esene	C_6H_{10}	esino

D. *La formula razionale di un idrocarburo si ricava togliendo formalmente un atomo di idrogeno all'idrocarburo che lo precede nella serie e sostituendolo con un residuo monovalente* $–CH_3$ *(metile). Cosi ad esempio, dal metano* CH_4 *risulta l'etano* $CH–CH_3$ *e da questi il propano* $CH_3–CH_2–CH_3$.

D. *L'acetilene è: a) un alcano; b) un alchene; c) un alchino.*

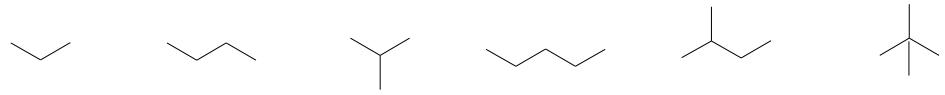
R. c). Acetilene è l'antico nome dell'etino CH≡CH. Per evitare confusioni la IUPAC usa suffissi tipici di ogni determinata classe di sostanze.

Tab. 22.1. Alcuni suffissi IUPAC e non IUPAC.

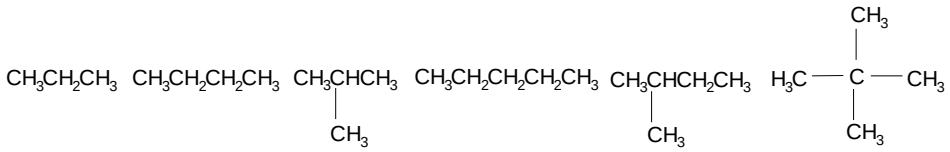
residuo		residuo	
-ale	aldeidi	-ino	alchini
-ano	alcani	-ite	minerali, esplosivi
-ato	sali, esteri	-ito	sali, esteri
-ene	alcheni, areni	-oico	acidi carbossilici
-ico	ossoacidi, acidi carbossilici	-olo	alcoli, fenoli
-ide	ammidi	-one	chetoni, chinoni
-ile	residui monovalenti	-onio	acidi. coniug. delle ammine
-ilene	residui bivalenti	-oso	ossoacidi
-ina	ammine	-uro	composti binari e altri

D. *La struttura degli idrocarburi edei loro derivati si rappresenta spesso con formule abbreviate, linee spezzate in cui si omettono i gruppi metilici monovalenti* CH_3, *i gruppi metilenici bivalenti* CH_2 *e i gruppi metenilici trivalenti CH. Ovvero: alla fine di un trattino (–) è sottintesa la presenza di un gruppo* CH_3, *ad un bivio un gruppo* CH_2, *ad un trivio un gruppo CH e ad un quadrivio un atomo di carbonio.*
Rappresentare le formule di struttura abbreviate dal terzo al quinto alcano.

R.

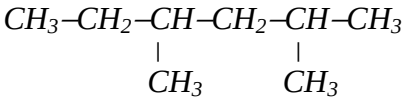


abbreviazoni di



propano n- butano iso-butano n-pentano iso-pentano neopentano

D. *L'alcano*



è un ottano C_8H_{18} e si chiama:
a) 3,5-dimetilesano; b) 2,4-dimetilesano.

R. b) Perchè si deve contare da destra a sinistra per usare i numeri più piccoli.

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dei primi quattro alcheni.*

R.

etene propene 1-butene iso-butene *cis*-2-butene *trans*-2-butene

R. *Dell' 1-butene e dell' isobutene non si conoscono isomeri cis-trans mentre esistono un cis-2-butene e un trans-2-butene. Perchè?*

D. Perchè nei primi due alcheni ad uno dei due atomi di carbonio del doppio legame sono legati due atomi uguali. Si verifica l'isomeria cis-trans quando, come nel 2-butene, ad uno dei due atomi impegnati nel doppio legame sono uniti atomi o aggruppamenti diversi.

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate del 1° e del 2° alchino.*

R.

etino (acetilene) propino

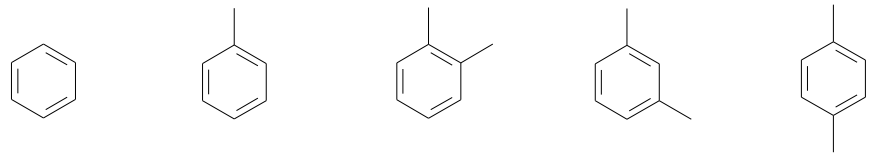
D. La formula

è la formula di struttura abbreviata del benzene C_6H_6 (anello di 6 gruppi CH)?

R. No, è la formula abbreviata del cicloesano C_6H_{12} (anello di 6 gruppi CH_2).

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dei seguenti areni:*
a) benzene;
b) toluene (metilbenzene);
c) xileni (dimetilbenzeni orto, meta e para).

R.



benzene (toluene) metil-benzene (o-xilene) 1,2-dimetilbenzene (m-xilene) 1,3-dimetilbenzene (p-xilene) 1,4-dimetilbenzene

D. *Benzyne, in inglese, è*
a) la benzina.
b) il radicale libero benzino.

R. b). La benzina è *gasoline* o *gas.*

D. *I residui idrocarburici sono aggruppamenti di vita brevissima che derivano formalmente dagli idrocarburi sottraendo uno, due, ... atomi di idrogeno. Questi gruppi prendono, salvo eccezioni, il nome dell' idrocarburo con desinenza -ile per quelli monovalenti e -ilene per quelli bivalenti.*

D. *Rappresentare le formule e denominare i residui monovalenti e bivalenti dei seguenti idrocarburi.*
a) etano $H_3C–CH_3$;
b) etene $H_2C=CH_2$;
c) etino $HC≡CH$;
c) benzene C_6H_6.

Si faccia attenzione a non confondere i trattini delle formule abbreviate con quelli indicanti la valenza di un residuo idrocarburico.

R.	a)	$H_3C–CH_2–$	etile	$–H_2C–CH_2–$	etilene
	b)	$H_2C=CH–$	etenile	$–HC=CH–$	etenilene
	c)	$HC≡C–$	etinile	$–C≡C–$	etinilidene
	d)	$–C_6H_5$	fenile	$–C_6H_4$ (o, m, p)	fenileni

D. *Il* benzile *e il* benzale *sono residui del benzene? a) sì. b) no.*

R. b). No, sono residui del toluene, $C_6H_5CH_3$

benzile $C_6H_5CH_2-$ benzale C_6H_5CH-
|

D. *Che cosa è l'amile?*

R. E' un antico nome del pentile $-C_5H_{11}$, tuttora usato.

D. *Cosa è il vinile?*

R. E' un antico nome dell'etenile, $CH_2=CH-$, tuttora usato.

22.2. Alcoli - Fenoli - Eteri

D. *Gli alcoli sono sostanze derivanti formalmente dagli idrocarburi per sostituzione di atomi di idrogeno (uno solo per ogni atomo di carbonio) con aggruppamenti idrossile –OH. Il loro nome IUPAC deriva da quello dell'idrocarburo da cui derivano cambiando il suffisso in –olo, -diolo, -triolo, ecc. Secondo il numero di idrossili gli alcoli si classificano in monoli, dioli (detti anche glicoli), trioli, tetroli, pentoli, esoli, ecc.*
Cercare e tabulare i nomi IUPAC e tradizionali e le formule dei primi venti monoli a catena lineare derivanti dagli alcani (alcanoli).

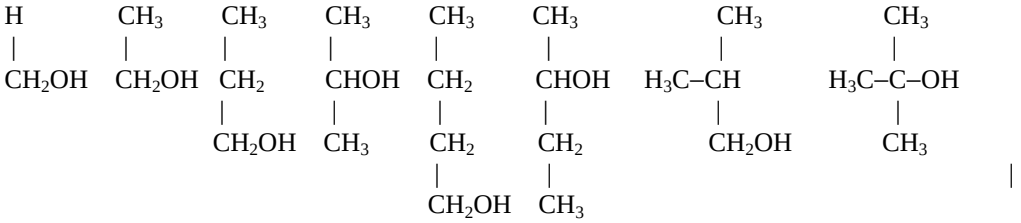
R.

	nome IUPAC	*nome tradizionale*
CH_3OH ovvero HCH_2OH	metanolo	a. metilico
CH_3CH_2OH	etanolo	a. etilico
$CH_3CH_2CH_2OH$	propanolo	a. n-propilico
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	butanolo	a. n-butilico
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	pentanolo	alcole n-amilico
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	esanolo	alcole n-esilico
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	eptanolo	alcole n-eptilico
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	octanolo	alcole n-ottilico
$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	nonanolo	alcole n-nonilico
$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	decanolo	alcole caprilico
$CH_3(CH_2)_9CH_2OH$	undecanolo	alcole n-undecilico
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	dodecanolo	alcole laurilico
$CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$	tridecanolo	alcole n-tridecilico
$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	tetradecanolo	alcole miristilico
$CH_3(CH_2)_{13}CH_2OH$	pentadecanolo	alcole n-pentadecilico
$CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$	esadecanolo	alcole palmitico o cetilico
$CH_3(CH_2)_{15}CH_2OH$	eptadecanolo	alcole n-eptadecilico
$CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$	octadecanolo	alcole stearilico
$CH_3(CH_2)_{17}CH_2OH$	nonadecanolo	alcole n-nonadecilico
$CH_3(CH_2)_{18}CH_2OH$	eicosanolo	alcole eicosilico

D. *Rappresentare le formule dei seguenti monoli:*
a) metanolo e etanolo;
b) 1- propanolo e 2-propanolo;

d) 1-butanolo e 2-butanolo;
e) 2-metil-1- propanolo e 2-metil-2-propanolo. Stabilire se sono primari, secondari o terziari.

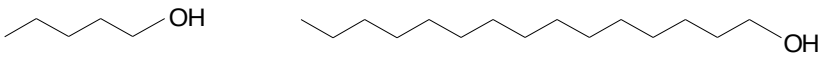
R.



prim. *prim.* *prim.* *sec.* *prim.* *sec.* *prim.* *ter.*
a) b) c) d) e)

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dell' alcole n-amilico e dell'alcole miristilico.*

R.



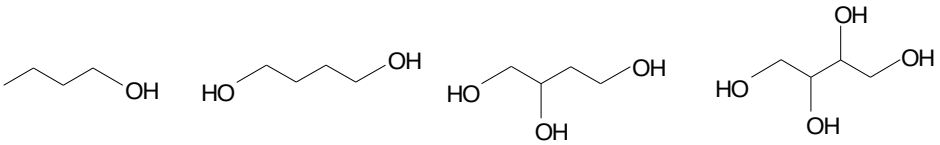
D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dell' etenolo e dell'etinolo.*

R.

etenolo (alcole vinilico) etinolo

D. *Rappresentare le formule abbreviate dei seguenti alcoli del butano:*
a) n-butanolo;
b) 1,4-butandiolo;
c) 1,2,4-butantriolo;
d) butantetrolo.

R.



a) n-butanolo b) 1,4-butandiolo c) 1,2,4-butantriolo d) butantetrolo

D. *La glicerina è un' ammina? a) sì; b) no.*

R. b) E un triolo (propantriolo) e il suo nome corretto è glicerolo

$CH_2–CH–CH_2$
| | |
OH OH OH

D. *La mannite è un minerale? a) sì. b) no.*

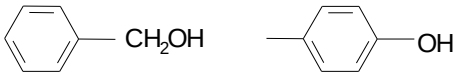
R. b) E' un esolo (esanesolo) e il nome corretto è mannitolo

$CH_2–CH–CH–CH–CH–CH_2$
| | | | | |
OH OH OH OH OH OH

D. *Benzolo, toluolo, xilolo, stirolo sono alcoli? a) sì: b) no.*

R. b) Sono areni e i nomi corretti sono benzene, toluene, xilene, stirene**.**

D. *I fenoli sono particolari alcoli in cui gli idrossili sono legati direttamente ad un nucleo aromatico.*
Uno dei due composti è un fenolo. Quale?



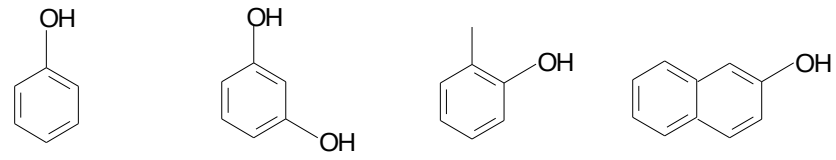
R. Il secondo (1,4-metilidrossibenzene). L'idrossile del primo (alcole benzilico) non è legato ad un anello aromatico.

D. *L'idrochinone è un chetone? a) sì; b) no.*

R. b) E' un fenolo, (1,4-diidrossibenzene), HOC_6H_4OH.

D. *Rappresentare, non in forma abbreviata, le formule dei seguenti fenoli:*
a) fenolo (idrossibenzene);
b) resorcinolo (m-diidrossibenzene);
o-cresolo (1-metil-2-idrossibenzene);
β-naftolo (2-idrossinaftalene).

R.



a) fenolo b) resorcinolo c) o-cresolo d) β-naftolo .

D. *Gli eteri sono composti costituiti da due residui idrocarburici R, uguali o diversi, uniti ad un atomo di ossigeno; hanno formula generale R—O—R'.*
Denominare i seguenti eteri.

a b c d

R. a) dimetiletere; b) etilmetiletere; c) dietiletere; d) propilviniletere.

22.3. Aldeidi e chetoni

D. *Le aldeidi sono sostanze derivanti formalmente dagli idrocarburi per sostituzione di due atomi di idrogeno, in un gruppo metile –CH_3, con un atomo di ossigeno, Il loro nome IUPAC deriva da quello dell' idrocarburo da cui derivano cambiando il suffisso in -ale, -diale,- triale, ecc. Le aldeidi hanno formula generale*

R—CH
‖ *scritta di solito, per semplificare* *R—CHO*
O

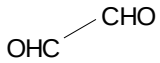
Cercare e tabulare i nomi IUPAC e tradizionali e le formule delle prime venti monoaldeidi a catena lineare derivanti dagli alcani (alcanali).

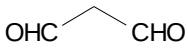
R.

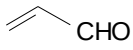
	nome IUPAC	*nome tradizionale*
CH_2O ovvero H–CHO	metanale	aldeide formica
CH_3CHO	etanale	aldeide acetica
CH_3CH_2CHO	propanale	aldeide propionica
$CH_3(CH_2)_2CHO$	butanale	aldeide butirrica
$CH_3(CH_2)_3CHO$	pentanale	aldeide valerianica
$CH_3(CH_2)_4CHO$	esanale	aldeide capronica
$CH_3(CH_2)_5CHO$	eptanale	aldeide enantica
$CH_3(CH_2)_6CHO$	ottanale	aldeide caprilica
$CH_3(CH_2)_7CHO$	nonanale	aldeide pelargonica
$CH_3(CH_2)_8CHO$	decanale	aldeide caprinica
$CH_3(CH_2)_9CHO$	undecanale	aldeide undecilica
$CH_3(CH_2)_{10}CHO$	dodecanale	aldeide laurica
$CH_3(CH_2)_{11}CHO$	tridecanale	aldeide tridecilica
$CH_3(CH_2)_{12}CHO$	tetradecanale	aldeide miristica
$CH_3(CH_2)_{13}CHO$	pentadecanale	aldeide pentadecilica
$CH_3(CH_2)_{14}CHO$	esadecanale	aldeide palmitica o cetilica
$CH_3(CH_2)_{15}CHO$	eptadecanale	aldeide eptadecilica
$CH_3(CH_2)_{16}CHO$	octadecanale	aldeide stearica
$CH_3(CH_2)_{17}CHO$	nonadecanale 1	aldeide n-nonadecilica
$CH_3(CH_2)_{18}CHO$	eicosanale 1	aldeide n-eicosilica

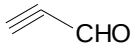
D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate delle seguenti aldeidi:*
a) etandiale (gliossale);
b) propandiale (aldeide malonica);
c) propenale (aldeide acrilica);
d) propinale (aldeide propargilica).

R.









a) etandiale b) propandiale c) propenale d) propinale .

D. *I chetoni sono sostanze derivanti formalmente dagli idrocarburi per sostituzione di due atomi di idrogeno, in un gruppo metilene –CH_2–, con un atomo di ossigeno, Il loro nome IUPAC deriva da quello dell'idrocarburo da cui derivano cambiando il suffisso in -one, -dione, -trione, ecc. I chetoni hanno formula generale*

R—C— R'
‖
O *scritta di solito, per semplificare* *R—CO— R'*

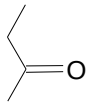
D. *L'acetone è un chetone? a) sì; b) no***.**

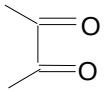
R. a) E' l'antico nome, tuttora usato, del propanone CH_3COCH_3**.**

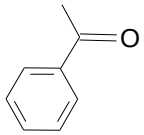
D. *Il butanone:*
a) è un chetone corrispondente al butano;
b) è un donnone di malaffare.

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dei seguenti chetoni:*
a) acetone (dimetilchetone);
b) butanone (metiletilchetone);
c) butandione;
d) acetofenone (metilfenilchetone).

R.







a) acetone b) butanone c) butandione d) acetofenone

D. *Aldeidi e chetoni si ottengono per ossidazione rispettivamente degli alcoli primari e secondari. Rappresentare le reazioni, in soluzione acida:*
a) dell'etanolo con potassio permanganato;
b) dell'isopropanolo con potassio dicromato.

R.

a) $2\ (MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$
$5(CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + 2H^+ + 2e)$

$2\ (MnO_4^- + 5CH_3CH_2OH + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5CH_3CHO + 8H_2O)$

b) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$3\,(CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CO + 2H^+ + 2e)$

$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3(CH_3)_2CHOH \rightarrow 2Cr^{3+} + 3(CH_3)_2CO + 7H_2O$

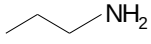
22.4. Ammine

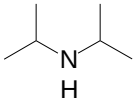
D. *Le ammine sono composti derivanti formalmente dall'ammoniaca per sostituzione di uno, due, tre atomi di idrogeno con alchili R– o alchileni –R–*

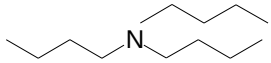
NH_3	RNH_2	R_2NH	R_3N
ammoniaca	*ammine primarie*	*ammine secondarie*	*ammine terziarie*

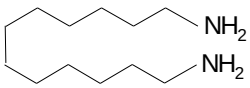
Rappresentare le formule di strutura abbreviate delle seguenti ammine:
a) propilammina;
b) diisopropilammina;
c) tributilammina;
d) dodecametilendiammina;
e) 1,3-diamminopentano.

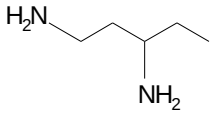
R.

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

D. *L' 1,4-diamminobutano $H_2N(CH_2)_4NH_2$ e l' 1,5-diamminopentano $H_2N(CH_2)_5NH_2$ hanno nomi tradizionali che infondono allegria. Quali sono?*

R. Cadaverina e putrescina.

D. *La morfina è un'ammina e deve il suo nome:*
a) a morfea, una malattia della pelle;
b) a Morfeo figlio di Ipno, dio dei sogni;
c) al fatto che si presenta come polvere amorfa.

R. b).

D. *Fosfina, arsina, stibina sono ammine? a) sì; b) no.*

R. b). Sono idruri e i nomi corretti sono fosfano, arsano, stibano.

D. *La baritina e la celestina sono ammine? a) sì; b) no.*

R. b). Sono minerali di bario ($BaSO_4$) e di stronzio ($SrSO_4$) per cui i nomi corretti sono barite e celestite.

D. *L'acroleina e la naftalina sono ammine? a) sì; b) no.*

R. b) La prima è un' aldeide alchenica, l'aldeide acrilica o propenale, CH_2=CHCHO. La seconda è un arene ($C_{10}H_8$) per cui il nome corretto è naftalene.

D. *Il catione ammonio NH_4^+ è l'acido coniugato dell' ammoniaca NH_3. Analogamente, nella protonazione delle ammine si formano cationi alchilammonio. Agli acidi coniugati delle ammmine la cui desinenza non è –ammina si assegna desinenza –inio. Rappresentare le reazioni di protonazione delle seguenti ammine e denominare i corrisponenti acidi coniugati:*
a) isopropilammina;
b) dibutilammina;
c) triesilammina,
d) etilendiammina;
e) anilina, $C_6H_5NH_2$;
f) morfolina, $O(CH_2)_4NH$.

R. a) $(CH_3)_2CHNH_2 + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2CHNH_3^+$ cat. isopropilammonio
b) $(C_4H_9)_2NH + H^+ \rightleftarrows (C_4H_9)_2NH_2^+$ cat. dibutilammonio
c) $(C_6H_{13})_3N + H^+ \rightleftarrows (C_6H_{13})_3NH^+$ cat. triesilammonio
d) $H_2N(CH_2)_2NH_2 + 2H^+ \rightleftarrows {}^+H_3N(CH_2)_2NH_3^+$ cat. etilendiammonio
e) $C_6H_5NH_2 + H^+ \rightleftarrows C_6H_5NH_3^+$ cat. anilinio
f) $O(CH_2)_4NH + H^+ \rightleftarrows O(CH_2)_4NH_2^+$ cat. morfolinio

D. *Sulla confezione di un collirio compare la scritta: «contiene tetrazolina cloridrato». Qual è la differenza tra* cloridrato *e* cloruro*?*

R. La differenza è soltanto formale. I cloruri di alchil- e arilammonio erano considerati prodotti di addizione tra un' ammmina e l'acido cloridrico e chiamati cloridrati. L'anilinio cloruro $C_6H_5NH_3^+Cl^-$ è ancor oggi chiamato anilina cloridrato e scritto $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

22.5. Acidi carbossilici e derivati

D. *Gli acidi carbossilici sono sostanze derivanti formalmente dagli idrocarburi per sostituzione di tre atomi di idrogeno, in un gruppo metile –CH_3, con un atomo di ossigeno e un idrossile, Il loro nome IUPAC deriva da quello dell'idrocarburo da cui derivano cambiando il suffisso in –oico, -dioico, trioico, ecc. Gli acidi carbossilici hanno formula generale*

R—C—OH
‖ *scritta di solito, per semplificare* *R—COOH*

O

Cercare e tabulare i nomi IUPAC e tradizionali e le formule dei primi venti acidi monocarbossilici a catena lineare derivanti dagli alcani (acidi alcanoici).

R.

	nome IUPAC	*nome tradizionale*
HCOOH	acido metanoico	acido formico
CH_3COOH	acido etanoico	acido acetico
CH_3CH_2COOH	acido propanoico	acido propionico
$CH_3(CH_2)_2COOH$	acido butanoico	acido butirrico
$CH_3(CH_2)_3COOH$	acido pentanoico	acido valerianico
$CH_3(CH_2)_4COOH$	acido esanoico	acido capronico o caproico
$CH_3(CH_2)_5COOH$	acido eptanoico	acido enantico
$CH_3(CH_2)_6COOH$	acido ottanoico	acido caprilico
$CH_3(CH_2)_7COOH$	acido nonanoico	acido pelargonico
$CH_3(CH_2)_8COOH$	acido decanoico	acido caprico o caprinico
$CH_3(CH_2)_9COOH$	acido undecanoico	acido undecilico
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	acido dodecanoico	acido laurico
$CH_3(CH_2)_{11}COOH$	acido tridecanoico	acido tridecilico
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	acido tetradecanoico	acido miristico
$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	acido pentadecanoico	acido pentadecilico
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	acido esadecanoico	acido palmitico o cetilico
$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	acido eptadecanoico	acido margarico
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	acido octadecanoico	acido stearico
$CH_3(CH_2)_{17}COOH$	acido nonadecanoico	acido nonadecilico
$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	acido eicosanoico	acido arachico

D. *Le* margarine *sono:*
a) derivati dell'acido margarico;
b) emulsioni acquose di grassi alimentari di origine animale e vegetale diversi dal burro e dal grasso suino.

R. b).

D. *La* stearina *e l'*oleina *sono:*
a) derivati dell'acido stearico e dell'acido oleico;
b) nomi tradizionali dell'acido stearico e dell' acido oleico.

R. b).

D. *L'acido gallico è così chiamato perchè:*
a) si riscontra nelle galle;
b) è un componente della bevanda magica del druido Panoramix;
c) è'stato scoperto da un chimico francese.

R. a).

D. *L'acido fumarico è così chiamato perchè:*
a) Si trova nel fumo del tabacco.

b) Si trova nelle ceneri del tabacco.
c) Si trova nella papaveracea fumaria.

R. c).

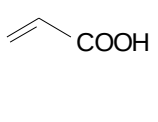
D. *Cercare e tabulare i nomi IUPAC e tradizionali e le formule dei primi nove acidi dicarbossilici a catena lineare derivanti dagli alcani (acidi alcandioici).*

R.

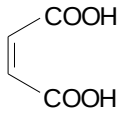
	nome IUPAC	*nome tradizionale*
HOOC—COOH	acido etandioico	acido ossalico
$HOOCCH_2COOH$	acido propandioico	acido malonico
$HOOC(CH_2)_2COOH$	acido butandioico	acido succinico
$HOOC(CH_2)_3COOH$	acido pentandioico	acido glutarico
$HOOC(CH_2)_4COOH$	acido esandioico	acido adipico
$HOOC(CH_2)_5COOH$	acido eptandioico	acido pimelico
$HOOC(CH_2)_6COOH$	acido ottandioico	acido suberico
$HOOC(CH_2)_7COOH$	acido nonandioico	acido azelaico
$HOOC(CH_2)_8COOH$	acido decandioico	acido sebacico

D. *Rappresentare le formule di struttura abbreviate dei seguenti acidi carbossilici:*
a) acido acrilico (ac. propenoico);
b) acidi butendioici cis e trans;
c) acido oleico (ac. 9-ottadecenoico).

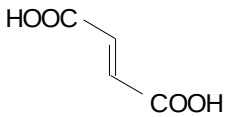
R.



ac. acrilico



ac. *cis*-butendioico



ac. *trans*-butendioico

$CH_3(CH_2)_7\overset{9}{\mathbf{CH}}\mathbf{=}\mathbf{CH}(CH_2)_7COOH$ ac. oleico

D. *Che cosa sono gli acidi omega? Cercare un esempio.*

R. Sono acidi grassi particolarmente importanti nell'alimentazione, siglati *ω-3* e *ω-6*, indicanti il numero di atomi di carbonio posti al di là dell'ultimo doppio legame, dalla parte opposta al carbossile —COOH. Es.: acido linolenico (ac. 9,12,15-ottadeca-trienoico, *ω-3*)

$CH_3CH_2\overset{15}{\mathbf{CH}}\mathbf{=}\mathbf{CH}CH_2\overset{12}{\mathbf{CH}}\mathbf{=}\mathbf{CH}CH_2\overset{9}{\mathbf{CH}}\mathbf{=}\mathbf{CH}(CH_2)_7COOH$

D. *Esistono gli isomeri cis e trans dell'acido crotonico (acido 2-butenoico, $CH_3CH=CHCOOH$)?*

R. Sì e sono:

acido cis-crotonico acido trans-crotonico

D. *L'acido 3-chetobutanoico CH_3COCH_2COOH era detto un tempo acido* acetacetico*. Perchè?*

R. Perchè si considerava derivante dall'acido acetico CH_3COOH per sostituzone di un atomo di idrogeno con un acetile $CH_3CO–$.

D. *Gli acili sono gli aggruppamenti RCO– che risutano formalmente dagli acidi carbossilici RCOOH sottraendo un idrossile del gruppo carbossilico.*
Rappresentare le formule degli acili degli acidi: a) formico; b) acetico, c) succinico.

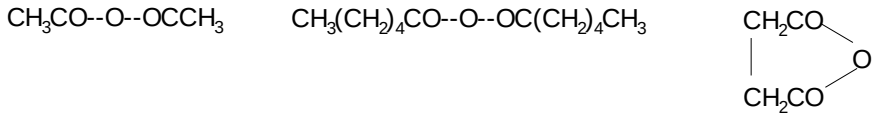
R. a) HCO– formile b) $CH_3CO–$ acetile c) $–OC(CH_2)_2CO–$ succinile.

D. *Gli alogenuri acilici sono composti RCOX derivanti formalmente dagli acidi carbossilici RCOOH per sostituzione di idrossili con atomi di alogeni.*
Denominare i seguenti composti: a) carbossile cloruro*; b)* carbonile dicloruro *(→ 6.10).*

R. a) HO—CO—Cl b) Cl—CO—Cl .

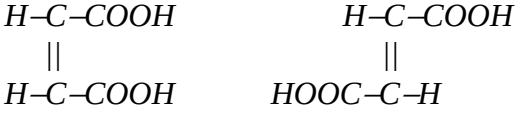
D. *Le anidridi organiche sono ossidi acilici, prodotti della eliminazione di una molecola d'acqua tra due carbossili di un acido carbossilico***.**
Denominare le seguenti anidridi:

a) b) c)



R. a) an. acetica; b) an. capronica; c) an. succinica.

D. *Dell'acido 2-butendionico esistono una forma* cis *(acido maleico) e una forma* trans *(acido fumarico)*



ac. cis-2-butendioico (ac. maleico) *ac. trans-2-butendioico (ac. fumarico)*

Dall'acido maleico deriva l'anidride maleica ma non esiste l'anidride fumarica. Perchè?

R. Perchè i due carbossili sono troppo lontani tra loro.

D. *Le ammidi primarie sono composti $RCONH_2$ derivanti formalmente dagli acidi carbossilici RCOOH per sostituzione di un idrossile carbossilico con un gruppo amminico primario $–NH_2$.*
Rappresentare le formule delle seguenti ammidi primarie:
a) formammide;
b) acetammide;
c) acido carbammico (monoammide dell'acido carbonico);
d) carbammide o urea (diammide dell'acido carbonico).

R. a) $HCONH_2$; b) CH_3CONH_2; c) $H_2N—CO—OH$; d) $H_2N—CO—NH_2$

D. *I nitrili sono composti derivanti formalmente da un acido carbossilico per sostituzione dell'atomo di ossigeno e dell'idrossile carbossilici con un atomo di azoto. I nitrili degli acidi monocarbossilici hanno quindi formula generale $R—C≡N$.*
Denominare i seguenti nitrili:
a) $HC≡N$;
b) CH_3CN;
c) $CH_2=CHCN$;
d) $NC–CN$;
e) $NC–CH_2–CN$;
f) $NC(CH_2)_4CN$.

R. a) Formonitrile; b) acetonitrile; c) acrilonitrile; d) ossalonitrile; e) malononitrile; f) adiponitrile.

D. *I nitrili RCN si possono considerare:*
a) Cianuri alchilici;
b) Cianuri acilici.

R. a).

D. *Rinominare come cianuri i nitrili della domanda precedente.*

R. a) acido cianidrico; b) metile cianuro; c) vinile cianuro; d) dicianogeno; d) metilene dicianuro; e) tetrametilene dicianuro.

D. *Gli esteri sono sostanze derivanti formalmente da un acido (inorganico o organico) per sostituzione di atomi di idrogeno con alchili. Si denominano come i sali ma la somiglianza è soltanto formale: i sali sono composti ionici e gli esteri covalenti.*
Rappresentare le formule dei seguenti esteri:
a) etile nitrato;
b) metile solfato;
c) metile idrogenosolfato;
d) propile acetato;

d) isopropile acetato.

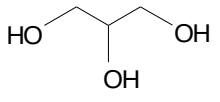
R. a) $CH_3CH_2–NO_3$; b) $(CH_3)_2SO_4$; c) CH_3HSO_4 ; d) $CH_3COO–CH_2CH_2CH_3$; e) $CH_3COO–CH(CH_3)_2$.

D. *Denominare i seguenti esteri:*
a) $(C_8H_{17})_3PO_4$ *;*
b) $(C_8H_{17})_2HPO_4$ *;*
c) $C_8H_{17}H_2PO_4$ *.*

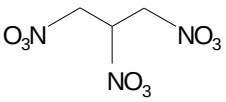
R. a) ottile fosfato; b) ottile idrogenofosfato; c) ottile diidrogenofosfato.

D. *Nello scrivere le formule degli esteri in cui l'idrossile di un acido carbossilico è sostituito con residui idrocarburici bivalenti o trivalenti, si indica di solito prima il residuo idrocarburico e poi il residuo acido.*
Rappresentare le formule di struttura abbreviate di:
a) glicerolo (triidrossipropano);
b) del suo estere con acido nitrico;
c) dei trigliceridi (esteri di acidi grassi superiori con glicerolo).

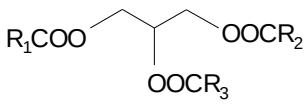
R.



glicerolo (alcole)



glicerile trinitrato (nitroglicerolo)



trigliceridi

D. *Il nitroglicerolo è:*
a) un esplosivo;
b) un farmaco vasodilatatore.

R. a) b).

D. *Il* numero di saponificazione *(n.s.) di un estere è la quanità in milligrammi di idrossido di potassio (KOH = 56; eq. = 56) necessari per neutralizzare gli acidi liberi e idrolizzare 1 g di estere. 2,2 g di un estere si fanno bollire a lungo con 25 ml di potassa alcolica circa 0,5 N, poco stabile. Terminata la reazione, si titola la base in eccesso con acido cloridrico 0,5 N consumandone 6,3 ml. In una prova in bianco, 25 ml di KOH circa 0,5 N richiedono 20,2 ml di HCl 0,5 N per essere neutralizzati. Calcolare il numero di saponifiazione.*

$$\textbf{R.}\quad \text{n.s.} = \frac{56\ \text{g} \times 0{,}5\ (20{,}2 - 6{,}3)\ \text{ml}}{2{,}2\ \text{g}} = 0{,}177\ \text{g} = 177\ \text{mg}$$

D. *La transesterificazione è:*

a) una reazione tra un estere e un acido in cui si formano un altro estere e un altro acido (acidolisi);
b) una reazione tra un estere e un alcole in cui si formano un altro estere e un altro alcole (alcolisi).

R. a) b).

D. *Il biodiesel è:*
a) un carburante a base di oli vegetali;
b) un prodotto della transesterificazione di un olio vegetale con metanolo o etanolo.

R. b).

22.6. Eterociclici

D. *Che cosa sono i composti eterociclici?*

R. Sono composti organici ciclici nei cui anelli sono presenti uno o più atomi diversi dal carbonio (*eteroatomi*). Particolarmente numerosi sono i composti contenenti eteroatomi di azoto, ossigeno e zolfo.

Suffissi IUPAC di alcuni eterociclici.

anello	*azotati insaturi*	*azotati saturi*	*non azotati insaturi*	*non azotati saturi*
3	-irina	-iridina	-irene	-irano
4	-ete	-etidina	-ete	-etano
5	-olo	-olidina	-olo	-olano
6	-ina	-inano	-ina	-ano

D. *Rappresentare le formule dei seguenti eterocliclici:*
a) aziridina;
b) ossirene;
c) tioirano;
d) azete;
e) tietano.

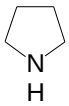
R.

aziridina ossirene tioirano azete tietano

D. *Rappresentare le formule dei seguenti eterociclici:*
a) ossolo;
b) azolidina;
c) tiolo;
d) ossolano.

R.

ossolo
(furano)



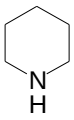
azolidina
(pirrolidina)

tiolo
(tiofene)

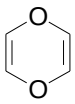
ossolano
(tetraidrofurano)

D. *Denominare i seguenti eterociclici*

a



b



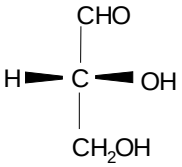
c

d

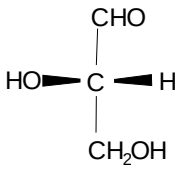
R. a) azina (piridina); b) azinano (piperidina); c) diossina; d) tiano.

22.7. Miscellanea

D. *Due enantiomeri come i seguenti:*



(+)gliceraldeide
(*destrororatoria*)



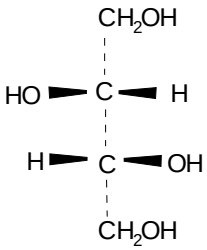
(-)gliceraldeide)
(*levorotatoria*)

a) hanno le stesse proprietà fisiche e chimiche;
b) hanno diverse proprietà fisiche e chimiche.

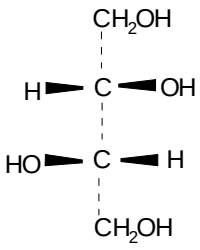
R. a). Differiscono soltanto per il segno del potere rotatorio, essendo capaci di ruotare il piano della luce polarizzata.

D. *Nell' aldeide glicerica l'atomo di carbonio centrale è stereogenico, essendo legato a quattro atomi o gruppi atomici diversi. Quanti enantiomeri esistono per le molecole contenenti due atomi di carbonio stereogenici? Cercare un esempio.*

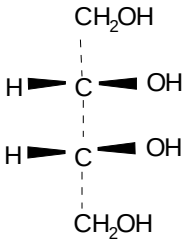
R. Tre: destrotatorio, levorotatorio, otticamente inattivo per compensazione interna. Es.:



D(+)eritrolo



L(-)eritrolo



meso-eritrolo
(otticamente inattivo)

D. *Della nicotina esistono due enantiomeri e la (+)nicotina è tre volte più tossica della (-)nicotina. Come si spiega il fatto avendo i due enantiomeri le medesime proprietà fisiche e chimiche?*

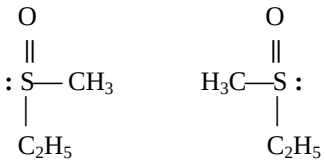
R. Nelle cellule degli organismi viventi le due nicotine reagiscono con sostanze anch'esse destrorotatorie o levorotatorie, dando luogo a composti diversi che producono effetti fisiologici diversi.

D. *Il prefisso D- e il prefisso L- indicano che una sostanza è rispettivamente destrorotatoria e levorotatoria? a)sì. b) no.*

R. b). Indicano che la formula della sostanza è correlata a quella della D(+) gliceraldeide o a quella della L(-)gliceraldeide, indipendentemente dal segno del potere rotatorio. Esistono enantiomeri D(+), D-), (L+) e (L-).

D. *L'asimmetria di una molecola può essere dovuta anche alla presenza di un doppietto elettronico con condiviso. Cercare un esempio.*

R.

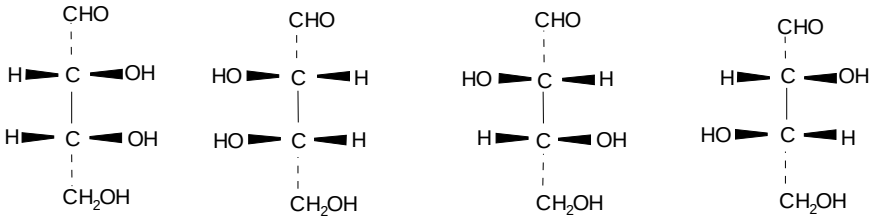


(+)metiletilsolfossido

(-)metiletilsolfossido

D. *Gli isomeri eritro-treo sono quattro stereoisomeri esistenti per le molecole contenenti due atomi di carbonio stereogenici. Rappresentare gli isomeri eritro-treo dell' 1,2,3-triidrossibutanale $OHC(CHOH)_2CH_2OH$.*

R.



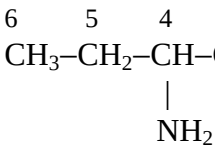
D(-)eritrosio L(+)eritrosio D(-)treosio L(+)treosio

D. *Un lattone è:*
a) una sostanza ricavata dal latte;
b) un poppante ingordo;
c) un derivato di un idrossiacido.

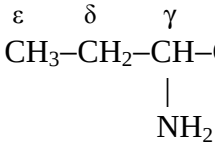
R. c).

D. *Le posizioni dei sostituenti lungo una catena di atomi di carbonio si rappresentano con numeri o con lettere greche. Nel primo caso il numero 1 compete al gruppo funzionale che chiude la catena più lunga; nel secondo la lettera alfa all'atomo di carbonio più vicino al suddetto gruppo funzionale. Rappresentare un acido ammino-esanoico.*

R.



acido 4-ammminoesanoico, ovvero



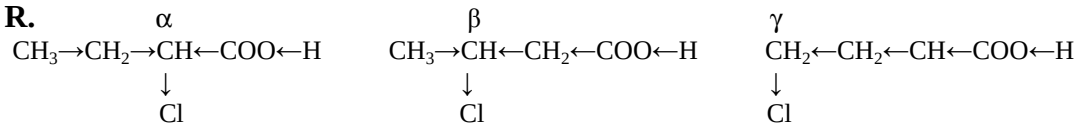
acido γ-amminoesanoico

D. *Perchè gli alogenoacidi carbossilici X–R–COOH sono più forti dei corrispondenti acidi?*

D. Perchè gli alogeni posseggono effetto induttivo elettronattrativo che aumenta l'attrazione degli elettroni da parte del residuo X–R–COO–, facilitando il distacco del protone.

D. *Rappresentare in ordine di forza decrescente i tre acidi alfa, beta e gamma clorobutanoici.*

R.



D. *Lo zucchero di barbabietola ha la stessa composizione chimica dello zucchero:*
a) d'uva;
b) di malto;
c) di canna;
d) di latte.

R. c).

D. *I composti costituiti da una parte zuccherina (glicone) e da una parte non zuccherina (aglicone), si denominano: a) glicosidi; b) glucosidi.*

R. a). I glucosidi sono i glicosidi del glucosio.

D. *Perchè il prodotto dell'idrolisi del saccarosio ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$ + (glucosio) + $C_6H_{12}O_6$ (fruttosio) viene detto zucchero invertito?*

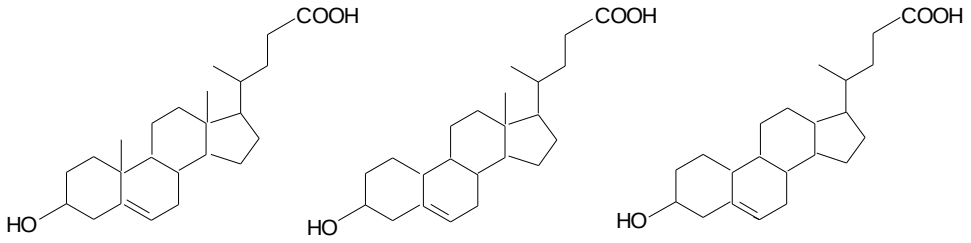
R. Perchè dal saccarosio, destrorotatorio, si ottiene una miscela di glucosio, (destrorotatorio) e fruttosio (levorotatorio) in cui prevale il potere levorotatorio del secondo.

D. *La* british gum *è:*
a) un caucciù delle ex-colonie britanniche in Asia;
b) un tipo di destrina;
c) una gomma sintetica prodotta in Gran Bretagna.

R. b).

D. *Il nome di alcuni composti organici inizia con il prefisso* nor-, *altri* bisnor- . *Che cosa significa? Cercare un esempio.*

R. I prefissi nor e bisnor indicano che una sostanza contiene un atomo, o due, atomi di carbonio in meno di una altra correlata. Es.:



acido colenico acido *nor*-colenico acido *bisnor*-colenico

D. *Che cosa sono i polimeri?*

R. Sono sostanze costituite da macromolecole costituite dall'unione di molti aggruppamenti polivalenti (unità ripetitiva) e da un ristretto numero di gruppi terminali.

D. *Che cosa sono i polimeri biodegradabili?*

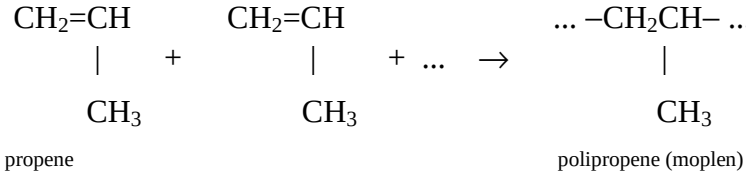
R. Sono polimeri decomponibili in molecole più piccole per azione di microorganismi, come ad. esempio i polimeri polilattici, biodegradabili a temperatura superiore a 60 °C e/o umidità superiore al 20 %. Hanno sostituito i polimeri non biodegradabili usati per produre i diffusi «sacchetti della spesa».

D. *Come si producono i polimeri?*

R. Partendo da sostanze relativamente semplici (monomeri) mediante polimerizzazione (rottura di un doppio legame), policondensazione e poliaddizione.

D. *Schematizzare la polimerizzazione del propene.*

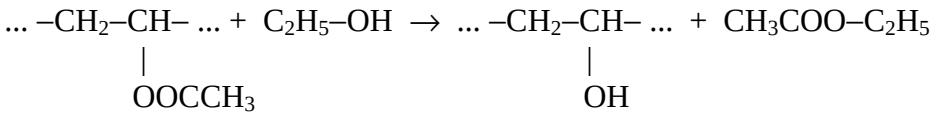
R.



propene — polipropene (moplen)

D. *L' alcole vinilico $CH_2=CHOH$ è un composto molto instabile; quando si tenta di prepararlo si forma aldeide acetica CH_3CHO. Eppure esiste l'alcole polivinilico (PVA):come è possibile ottenerlo?*

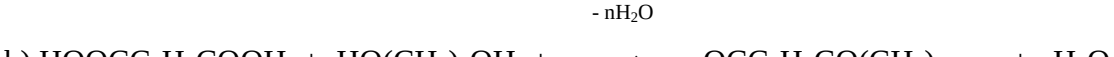
R. Per transesterificazione del polivinile acetato con etanolo



D. *La policondensazione è la produzione di un polimero per reazione, con eliminazione di piccole molecole (acqua o altre sostanze) tra le molecole di una sostanza contenente due funzioni diverse, o tra le molecole di due sostanze bifunzionali. Schematizzare:*
a) la policondensazione dell'acido 11-amminoundecanoico;
b) la policondensazione tra acido tereftalico $HOOCC_6H_4COOH$ ed etandiolo $HO(CH_2)_2OH$.

R.

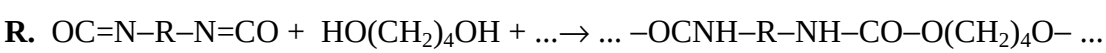
acido 11.ammioundecanoico — poliammide 11



acido tereftalico — etandiolo — poliestere (PET)

D. *Schematizzare la reazione di poliaddizione di un diisocianato $OC=N–R–N=CO$ con 1,4-butandiolo $HO(CH_2)_4OH$.*

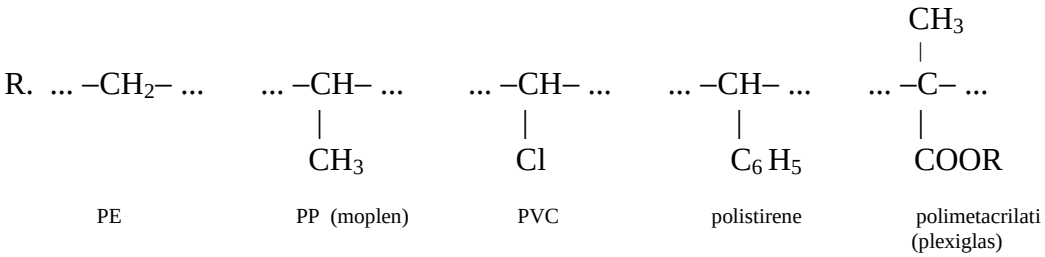
R.



diisocianato — 1.4-butandiolo — poliuretano

D. *Rappresentare le unità strutturali dei prodotti della polimerizzazone dei seguenti monomeri:*
a) etene $CH_2=CH_2$;

b) propene $CH_2=CHCH_3$);
c) vinile cloruro $CH_2=CHCl$;
stirene $CH_2=CHC_6H_5$;
d) polimetacrilati $CH_2=C(CH_3)COOH$.



D. *Perchè il nome di molte fibre sintetiche termina in* –on *(orlon, perlon, meraklon, dacron, ecc.) ?*

R. Perche la prima fibra sintetica fu chiamata *nylon*, nome che per alcuni è contrazione di «*New York-London*» e per altri acronimo di una esclamazione dell'inventore: «*Now you looby old nippon! »*